



МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ФАРМАЦЕВТИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

**В. В. Болотов, О. М. Свечнікова, С. В. Колісник,
Т. В. Жукова, [Ю. В. Сич], К. В. Динник,
М. А. Зареченський, О. Є. Микитенко,
О. І. Гризодуб, І. С. Терно**

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

Навчальний посібник
для студентів вищих навчальних закладів

*За загальною редакцією
професора В. В. БОЛОТОВА*

Харків
Видавництво НФаУ
«Оригінал»
2004

УДК 543.06(075)
ББК 24.4я73
А64

Рекомендовано
Міністерством освіти і науки України
(лист 14/18.2-553 від 23.03.2004 р.)

Рецензенти:

Л. П. ЛОГІНОВА, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри хімічної метрології Харківського національного університету ім. В. М. Каразіна;
Г. П. ПЕТЮНІН, доктор фармацевтичних наук, професор, завідувач кафедри клінічної біохімії та судечно-медичної токсикології Харківської медичної академії післядипломної освіти.

Аналітична хімія: Навч. посіб. для фармац. вузів та ф-тів
А64 III—IV рівня акредитації / В. В. Болотов, О. М. Свечнікова, С. В. Колісник, Т. В. Жукова та ін. — Х.: Вид-во НФаУ; Оригінал, 2004. — 480 с.
ISBN-966-615-219-3.
ISBN-966-649-008-0.

Навчальний посібник, підготовлений на кафедрі аналітичної хімії НФаУ, відповідає сучасному рівню розвитку теорії та практики аналізу речовин, їх сумішей, у тому числі лікарських препаратів.

Посібник складається з чотирьох розділів курсу: якісний аналіз, кількісний аналіз, інструментальні методи аналізу, статистичний аналіз результатів хімічного експерименту. У перших трьох частинах представлені теоретичні основи і подані лабораторні роботи; основні теоретичні та контрольні питання до аудиторної та позааудиторної роботи студентів, ситуаційні завдання, приклади рішення типових вправ.

Друге видання навчального посібника «Аналітична хімія» складено з використанням сучасної хімічної номенклатури. Крім того, враховані вимоги Державної фармакопії України відносно використання молярної концентрації титрованих розчинів; реакцій ідентифікації; реакцій, за допомогою яких контролюють чистоту та допустимі межі домішок; а також статистичного аналізу результатів хімічного експерименту.

Для студентів фармацевтичних вузів та факультетів III—IV рівня акредитації.

ББК 24.4я73
УДК 543.06(075)

ISBN-966-615-219-3
ISBN-966-649-008-0

© Болотов В. В., Свечнікова О. М., Колісник С. В., Жукова Т. В., [Сич Ю. В.], Динник К. В., Зареченський М. А., Микитенко О. Є., Гризодуб О. І., Терно І. С., 2004
© Національний фармацевтичний університет, 2004

ВСТУП

Аналітична хімія — одна з фундаментальних хімічних дисциплін, яка закладає основи для подальшого вивчення майбутніми фахівцями в галузі фармації профільних дисциплін: фармацевтичної хімії, фармакогнозії, технології ліків, токсикологічної хімії та ін.

Метою викладання аналітичної хімії як навчальної дисципліни є формування у студентів теоретичних основ хімічного аналізу і практичних умінь та навичок його виконання.

Друге видання навчального посібника «Аналітична хімія» складено згідно з вимогами типової програми з аналітичної хімії для студентів фармацевтичних вузів та фармацевтичних факультетів. У посібнику знайшов відображення досвід методики викладання дисципліни на кафедрі аналітичної хімії Національного фармацевтичного університету.

При підготовці другого видання велика увага приділялася використанню сучасної хімічної номенклатури, яка передбачена Державним стандартом і рекомендована Українською національною комісією з хімічної термінології і номенклатури. Крім того, враховані вимоги Державної фармакопеї України відносно використання молярної концентрації титрованих розчинів, а також статистичного аналізу результатів хімічного експерименту.

Посібник складається з чотирьох розділів курсу:

- якісний аналіз;
- кількісний аналіз;
- інструментальні методи аналізу;
- статистичний аналіз результатів хімічного експерименту.

У розділі «Якісний аналіз» поряд з аналітичними реакціями для визначення елементів, іонів, хімічних сполук звертається увага на реакції, які використовують для ідентифікації катіонів та аніонів, що входять до складу лікарських засобів, а також реакції, за допомогою яких контролюють чистоту та допустимі межі домішок цих засобів.

У розділах «Кількісний аналіз» та «Інструментальні методи аналізу» хімічні та інструментальні методи кількісного аналізу розглядаються стосовно можливості їх використання для аналізу неорганічних і органічних сполук, у тому числі і лікарських речовин. Особлива увага приділяється фармакопейним методам аналізу, що сприяє профілізації навчання.

Кожна тема всіх розділів містить:

- теоретичний матеріал, який акцентує увагу студента на основних положеннях теми;
- лабораторні роботи, що розкривають можливості методу аналізу, що вивчається;
- довідникові відомості;
- контрольні питання і завдання з кожної теми, які дозволяють контролювати засвоєння вивченого матеріалу.

Навчальний посібник дає змогу засвоїти теоретичний курс аналітичної хімії та оволодіти основними прийомами і навичками практичної роботи в лабораторії.

Посібник складено для студентів вищих фармацевтичних навчальних закладів і фармацевтичних факультетів.

Частина I

ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ

Якісний аналіз — це процес ідентифікації речовини, що дозволяє встановити з яких хімічних елементів складається досліджувана проба, які іони, функціональні групи або молекули входять до її складу. При вивченні невідомої речовини спершу виконують якісний аналіз, а потім — кількісний. У залежності від складу досліджуваної суміші розрізняють: аналіз неорганічних речовин, який включає визначення катіонів та аніонів; аналіз органічних речовин, що підрозділяється на елементний аналіз — відкриття і визначення елементів та функціональний аналіз — аналіз функціональних груп, які складаються з декількох хімічних елементів і мають певні властивості; молекулярний — аналіз окремих хімічних сполук.

Головною метою якісного аналізу є відкриття в досліджуваній пробі окремих катіонів, функціональних груп або елементів, які входять до її складу з використанням хімічних, фізичних і фізико-хімічних методів аналізу.

У хімічних методах якісного аналізу використовують характерні якісні аналітичні реакції, які переводять досліджувані іони в сполуку, що має ряд характерних властивостей: колір, запах, агрегатний стан. Речовину, яку використовують для проведення якісної аналітичної реакції, називають *реагентом*.

Хімічні методи характеризуються високою селективністю, простотою виконання, надійністю, але чутливість їх невисока: 10^{-5} — 10^{-6} моль/дм³. У тих випадках, коли потрібна більш висока чутливість, вживають фізичні або фізико-хімічні методи аналізу.

При виконанні якісного аналізу потрібна визначена маса проби. У залежності від величини взятої для аналізу проби методи поділяються на: макро-, напівмакро-, мікро- та ультрамікрометоди якісного аналізу.

У макроаналізі використовують 0,5—1,0 г речовини, або 20—50 см³ розчину. Аналіз виконують у звичайних пробірках, хіміч-

них стаканах, колбах. Осади відокремлюють фільтруванням через паперові фільтри.

У мікроаналізі використовують, як правило, від 0,010 до 0,001 г речовини і від 0,05 до 0,50 см³ розчину, реакції виконують краплинним або мікрокристалоскопічним методами. У мікрокристалоскопічному методі про наявність досліджуваних іонів судять по кольору і формі кристалів, які утворилися, спостерігаючи їх під мікроскопом.

Напівмікроаналіз займає проміжне місце між макро- і мікрометодами. Для аналізу, як правило, використовують від 0,01 до 0,10 г сухої речовини або 0,5—5,0 см³ розчину. Аналітичні реакції виконують за допомогою крапельниць. Відділення твердої і рідкої фаз проводять за допомогою центрифуги. Найчастіше в аналітичній практиці використовують напівмікрометод.

СПОСОБИ ВИКОНАННЯ АНАЛІТИЧНИХ РЕАКЦІЙ

Аналітичні реакції виконують сухим або вологим способом. У першому випадку досліджувану пробу і аналітичний реагент беруть у твердому стані і піддають нагріванню до високої температури. До таких реакцій відносять:

— *реакцію забарвлення полум'я* — легкі солі деяких металів на платиновій або ніхромовій дротинці вносять у безбарвну частину полум'я пальника і спостерігають його забарвлення в характерні кольори;

— *реакції утворення перлин бури* — невелику кількість Na₂B₄O₇ сплавають у пеллі платинового або ніхромового дроту до утворення склоподібної маси; на неї кладуть декілька крупинок досліджуваної речовини і знову вносять у полум'я газового пальника; по характерному забарвленню перлини роблять висновок про наявність відповідних іонів;

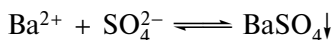
— *реакції спікання з деякими сухими реагентами* (Na₂CO₃, KClO₃, KNO₃) для одержання характерних забарвлених продуктів.

Реакції, які виконують сухим способом, носять допоміжний характер. Найчастіше їх використовують у попередніх випробуваннях.

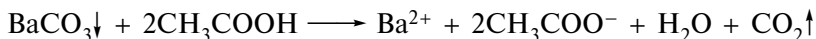
Реакції, які виконують вологим способом, є основними в якісному аналізі. Вони повинні супроводжуватись зовнішнім ефектом: зміною забарвлення розчину, утворенням або розчиненням осаду, виділенням газу.

Аналітичні якісні реакції між електролітами проходять, як правило, у водних розчинах, тому їх записують у скороченій іонній формі за такими правилами:

— для *сильних електролітів* записують тільки іони, які дають ефективні зіткнення, наприклад:



— *слабкі електроліти*, малорозчинні та газоподібні сполуки записують у молекулярній формі, наприклад:



УМОВИ ВИКОНАННЯ ТА ЧУТЛИВІСТЬ АНАЛІТИЧНИХ РЕАКЦІЙ

При виконанні аналітичних реакцій в якісному аналізі необхідно додержуватися таких вимог:

— у ході реакцій необхідно створювати і утримувати певне значення рН розчину;

— додержуватися певної концентрації реагуючих речовин.

Однією з важливих вимог до аналітичних реакцій є їх висока чутливість. Чутливістю реакції називають найменшу концентрацію іонів, яку можна відкрити за даною реакцією при певних умовах її виконання.

Чутливість реакції характеризують такими параметрами:

— *мінімальна (гранична) концентрація* C_{\min} — найменша концентрація іонів або речовини, при якій речовина може бути визначена в розчині даною аналітичною реакцією. Визначають у г/см³ (г/мл):

$$C_{\min} = \frac{1}{V_{\lim}}, \quad (1)$$

де V_{\lim} — об'єм розчинника, см³, який приходить на 1 г досліджуваних іонів або речовини;

— *граничне розведення* V_{\lim} — величина, зворотна мінімальній концентрації; — *максимальний об'єм розчину*, в якому однозначно (більш ніж у 50 дослідах із 100) може бути визначений один грам цієї речовини за допомогою даної аналітичної реакції. Виражають в см³/г(мл/г);

— *відкриваний мінімум, або межа визначення* m — найменша маса речовини, яка може бути визначена за даною реакцією в мінімальному об'ємі гранично розбавленого розчину.

Ця величина дуже мала, її виражають у мікрограмах, тобто в мільйонних частинах грама. Позначають її грецькою буквою γ ; $1 \gamma = 10^{-6}$ г.

Чутливість аналітичної реакції тим більша, чим менший відкриваний мінімум і гранична концентрація розчину, що аналізують, та чим більше граничне розведення. Взаємозв'язок між цими параметрами визначається формулами:

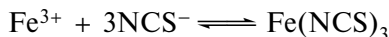
$$V_{\text{lim}} = \frac{1}{C_{\text{min}}}, \quad (2)$$

$$C_{\text{min}} = \frac{1}{V_{\text{lim}}} = \frac{m}{V_{\text{min}} \cdot 10^6}, \quad (3)$$

$$m = \frac{V_{\text{min}} \cdot 10^6}{V_{\text{lim}}} = C_{\text{min}} \cdot V_{\text{min}} \cdot 10^6, \quad (4)$$

де m — відкриваний мінімум, мкг;
 C_{min} — гранична концентрація, г/см³;
 V_{lim} — граничне розведення, см³/г;
 V_{min} — мінімальний об'єм розчину, необхідний для визначення досліджуваних іонів, см³.

Приклад. Встановити чутливість реакції на Fe³⁺-іон за допомогою реакції з амонію тіоціанатом:



Для цього готують розчин, у 500 см³ якого міститься 1 г Fe³⁺-іонів. Реакцію виконують краплинним методом. Встановлено, що при розведенні цього розчину в 20 разів в одній його краплині об'ємом 0,02 см³ ще можна виявити іони Fe³⁺.

Мінімальна концентрація буде:

$$C_{\text{min}} = \frac{1}{500 \cdot 20} = 1:10\,000 \text{ г/см}^3.$$

Звідси граничне розведення:

$$V_{\text{lim}} = \frac{1}{C_{\text{min}}} = 10\,000 \text{ см}^3/\text{г}.$$

Після цього знаходимо відкриваний мінімум:

$$\begin{aligned} m &= C_{\text{min}} \cdot V_{\text{min}} \cdot 10^6 = 10\,000 \text{ г/см}^3 \cdot 0,02 \text{ см}^3 \cdot 10^6 \text{ мкг/г} = \\ &= 0,02 \text{ мкг} = 0,2 \gamma. \end{aligned}$$

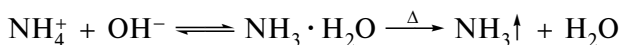
Чутливість аналітичної реакції залежить від умов її виконання: рН середовища, іонної сили розчину, наявності реакцій, що заважають, тощо.

Для експериментального визначення чутливості реакції її багаторазово виконують, поступово зменшуючи концентрацію досліджуваної речовини, до одержання невідтворюваних результатів. Цю область концентрацій називають областю ненадійної концентрації. Концентрація, найближча до області ненадійної, але яка ще дає позитивний результат, характеризує чутливість реакції.

Для підвищення чутливості реакцій збільшують концентрацію речовини в розчині, найчастіше випаровуванням, використовують хімічно чисті реактиви, вільні від будь-яких сторонніх домішок, або попередньо виділяють чи маскують* іони, що заважають.

Аналітичні реакції, які використовують у якісному аналізі, розподіляють на специфічні та селективні.

Специфічною реакцією на певні іони називають реакцію, яка дозволяє визначити ці іони в умовах досліду в присутності інших іонів без попереднього їх виділення. Наприклад, специфічною реакцією на іони NH_4^+ є їх реакція з розчинами лугів при нагріванні. Амоніак, що виділяється, визначають за запахом або за зміною кольору вологого червоного лакмусового паперу:



Реакцію, яка дає аналітичний ефект у присутності обмеженого числа іонів, називають неспецифічною, або селективною.

Специфічних реакцій в якісному аналізі небагато, тому найчастіше використовують селективні або неспецифічні реакції. Ці реакції потребують використання спеціальних методів, які дозволяють позбавитись впливу інших речовин, присутніх у пробі. Цього досягають розділенням системи на складові частини (найчастіше осад і розчин), щоб при цьому іони, що заважають визначенню певних іонів, знаходилися в іншій фазі. Відповідно до цього розрізняють два методи якісного аналізу: дробний та систематичний.

У дробному аналізі склад речовини визначають специфічними в певних умовах реакціями, які дозволяють відкрити досліджувані іони в присутності інших іонів. Виконання дробного аналізу проводять двома етапами: спочатку за допомогою різних реакцій усувають вплив компонентів, що заважають, а потім відкривають іони, що визначаються.

* Маскування — це аналітичний захід усунення заважаючого впливу іонів (найчастіше шляхом утворення їх стійких комплексів). Наприклад, маскування Fe^{3+} -іонів звичайно здійснюється додаванням F^- -іонів, при цьому утворюється стійкий безбарвний комплексний іон $[\text{FeF}_6]^{3-}$.

Систематичний хід аналізу полягає в тому, що складну суміш іонів спочатку розділяють за допомогою так званих групових реагентів на декілька окремих груп. Потім у межах кожної з цих груп виявляють окремі іони певними характерними реакціями. Розділяють іони на групи і виявляють їх у кожній групі в цілком певній послідовності. Груповий реагент на певну аналітичну групу специфічно реагує з іонами цієї групи.

Групові реагенти повинні задовольняти певні вимоги:

- кількісно розділяти іони за їх аналітичними групами (залишкова концентрація в розчині не повинна перевищувати 10^{-6} моль/дм³);
- надлишок групового реагенту не повинен заважати визначенню іонів, що залишаються в досліджуваній пробі;
- одержаний осад повинен розчинюватися в певних реагентах для проведення подальшого аналізу.

ПОСУД І ОБЛАДНАННЯ ХІМІЧНОЇ ЛАБОРАТОРІЇ

При проведенні лабораторних робіт напівмікрометодом використовують такий посуд та обладнання:

- лабораторний штатив, у комірках якого розміщені крапельниці з реагентами в певному порядку;
- пробірки: циліндричні (для проведення реакцій) і конічні (переважно для центрифугування);
- капілярні піпетки для відділення розчину від осаду;
- скляні палички для перемішування розчинів;
- водяна баня для нагрівання;
- фарфорові чашки, предметні скельця.

Будь-який хімічний посуд, що застосовують для роботи в лабораторії аналітичної хімії, необхідно заздалегідь добре вимити, бо навіть невелике забруднення може призвести до помилок у результатах аналізу.

Розрізняють *механічні, фізичні та хімічні методи* очищення і миття хімічного посуду. Вибір методу визначається характером речовини, що забруднює посуд, її хімічними та фізичними властивостями. Миття хімічного посуду починають з видалення механічного бруду за допомогою йоржика, скляної палички з гумовим наконечником. Якщо механічна обробка не дає позитивного результату, то застосовують 10—15 %-вий розчин натрію гідрогенкарбонату або інші миючі засоби. Бажано після обробки лужними розчинами промити посуд 3—5 %-вим розчином хлоридної кислоти.

До хімічних методів очищення посуду слід віднести обробку її різними окисниками, концентрованими розчинами мінеральних кислот та лугів. Окисниками можуть бути: нітратна кислота; хромова суміш (5 %-вий розчин $K_2Cr_2O_7$ в концентрованій сульфатній кислоті), їх використовують багаторазово; 4—5 %-вий розчин $KMnO_4$, підкислений сульфатною кислотою і підігрітий. Після обробки вимитий посуд багаторазово промивають водопровідною водою, а потім два-три рази невеликими порціями дистильованої води.

Хімічний посуд висушують на повітрі або в сушильній шафі при температурі $\sim 110^\circ C$.

ПРАВИЛА ТА ТЕХНІКА ВИКОНАННЯ ОКРЕМИХ АНАЛІТИЧНИХ ОПЕРАЦІЙ

При виконанні аналітичних реакцій напівмікрометодом необхідно дотримуватись певних правил:

— усі операції проводять з малими об'ємами розчинів; при виконанні якісних реакцій беруть 2—4 краплі розчину;

— реагенти додають краплями, при цьому крапельниця не повинна торкатися стінок пробірки, щоб запобігти забрудненню реактиву;

— рН середовища в досліджуваному розчині контролюють перенесенням краплі розчину скляною паличкою на індикаторний папір;

— перш, ніж додавати осадник до розчину, необхідно провести аналогічну реакцію з декількома краплями цього розчину в окремій пробі;

— рідину від осаду відокремлюють центрифугуванням з подальшою перевіркою повноти осадження, для цього до центрифугату додають декілька крапель осаджувача, намагаючись не скаламутити осад;

— у випадку помутніння розчину над осадом вміст пробірки перемішують скляною паличкою, додають нову порцію осадника, центрифугують і знову перевіряють повноту осадження;

— центрифугат від осаду відділяють за допомогою капілярної піпетки, яку вводять у нахилену пробірку так, щоб вона спиралась на край пробірки, а кінчик капіляра був близьким до осаду; при достатньо цільному осаді більшу частину центрифугату декантують, а розчин, що залишився, відбирають піпеткою;

— відділений від центрифугату осад промивають 2—3 рази, при цьому промивну рідину в подальшому аналізі не використовують.

НАГРІВАННЯ І ВИПАРЮВАННЯ

В аналітичній лабораторії нагрівання проводять безпосередньо в полум'ї газового пальника або на водяній бані. При нагріванні в полум'ї газового пальника часто використовують азбестові сітки, при цьому нагрівання відбувається рівномірно, і безпосередній контакт з полум'ям відсутній. Часто в лабораторіях використовують нагрівання на киплячій водяній, масляній (рідше гліцериновій) бані, яка дозволяє доводити температуру до 180 °С і вище, а також на пісочній бані. Випарювання (збільшення концентрації розчинів) проводять у фарфоровій чашці або тиглі, які поміщають на водяну або пісочну бані; малі об'єми розчинів (1—2 краплі) випарюють на предметному склі до появи нальоту по краях краплі.

Дуже часто в аналітичній практиці неорганічні і органічні сполуки прожарюють. Цю операцію проводять у фарфорових і металічних тиглях безпосередньо в полум'ї газового пальника або в муфельній печі.

ОСАДЖЕННЯ І ФІЛЬТРУВАННЯ ОСАДІВ

Реакції утворення осадів часто проводять у конічних пробірках для центрифугування. При необхідності пробірку, в якій відбувається реакція, нагрівають на водяній бані. Якщо осаджування виконують з метою розділення іонів, необхідно перевірити повноту осадження.

Тверду і рідку фази досліджуваної суміші при роботі макрометодом розділяють фільтруванням. У лабораторній практиці при фільтруванні використовують прості і складчасті паперові фільтри. Для виготовлення простого фільтра беруть листок фільтрувального паперу, що має форму квадрата, складають його спочатку вдвоє, а потім вчетверо. Зовнішній кут утвореного квадрата обрізають дугою, відокремлюють один шар паперу від інших, одержуючи конус. Фільтр вставляють у хімічну лійку так, щоб він щільно прилягав до її стінок, і змочують водою. Розчин з осадом скаламучують і переносять на фільтр. Розчин, звільнений від твердих частинок, називають *фільтратом*.

Для збільшення поверхні і швидкості фільтрування використовують складчастий фільтр, який можна одержати з простого, послідовно згинаючи частину фільтра і поділяючи його на рівні частини (1/16 або 1/32). Щоб запобігти його прориванню, складки фільтра не повинні підходити щільно до центра.

У деяких випадках фільтрують крізь вату, для цього нижній кінець піпетки щільно вставляють у маленький тампон з вати, а потім набирають розчин.

Фільтрування проводять при нормальних умовах (20 °С, 760 мм рт. ст.), при нагріванні, а також при зменшеному тиску.

ЦЕНТРИФУГУВАННЯ, ПРОМИВАННЯ І РОЗЧИНЕННЯ ОСАДУ

Під час роботи з малими об'ємами розчинів (напівмікрометодом) процес фільтрування заміняють центрифугуванням. Центрифугування проводять у конічних (центрифужних) пробірках, які в центрифугі розташовують попарно і симетрично одна напроти другої. Необхідно, щоб вони мали приблизно однакову масу. Якщо в роботі тільки одна пробірка з розчином, у другу пробірку наливають такий же об'єм води, щоб уникнути вібрації і пошкодження центрифуги. Після розміщення пробірок у гніздах центрифуги її закривають кришкою і вмикають на 1—2 хв, регулюючи необхідну кількість обертань. *Відкривають кришку і виймають пробірки тільки після повного зупинення центрифуги!*

Центрифугат від осаду відокремлюють капілярною піпеткою.

Промивання малорозчинного осаду проводять водою або промивною рідиною методом декантації.

Осад збовтують з промивної рідиною, центрифугують, а потім обережно зливають центрифугат, щоб осад залишився в пробірці. Центрифугат відокремлюють за допомогою капілярної піпетки. Промивання повторюють декілька разів до повного відмивання осаду від іонів, що заважають.

Промитий осад розчиняють у пробірці при додаванні краплі розчинника та перемішуванні суміші скляною паличкою.

ХІМІЧНІ РЕАКТИВИ ТА ПРАВИЛА ПОВОДЖЕННЯ З НИМИ

Хімічними реактивами називають речовини, які використовують для проведення хімічних реакцій і застосовують для аналізу і синтезу речовин.

Хімічні реактиви в залежності від ступеня чистоти класифікують як технічні (т.), чисті (ч.), чисті для аналізу (ч. д. а.), хімічно чисті (х. ч.), високоеталонно чисті (в. е. ч.), особливо чисті (ос. ч.). Кількість домішок регламентується Держстандартами (ДСТ), технічними умовами (ТУ) або статтями Державної фармакопеї (ДФ). Зазвичай у практиці хімічного аналізу використовують реактиви кваліфікації ч. д. а. і х. ч.

У лабораторії використовують розчини хімічних реактивів певної концентрації (найчастіше 0,1—0,2 моль/дм³), рідше — індикаторні папірці. Для розчинення використовують дистильовану воду або органічні розчинники.

При роботі напівмікрометодом використовують реактиви — від 0,01 до 0,10 г твердої речовини і від 0,5 до 5,0 см³ розчину.

При роботі з реактивами необхідно дотримуватись таких правил:

— для проведення досліду розчини та тверді речовини беруть у таких кількостях, яких вимагає методика експерименту;

— реактиви зберігають у закритих кришками склянках для запобігання їх забрудненню;

— тверді реактиви обережно відбирають шпателем; рідкі реактиви, які знаходяться в аналітичних штативах у крапельницях, відміряють краплями; крапельниці з реактивами розташовують в аналітичному штативі суворо за номерами;

— надлишок реактиву не висипають і не виливають у посуд, з якого він був взятий, щоб запобігти забрудненню реактивів;

— концентровані розчини кислот та лугів, токсичних речовин знаходяться під тягою, де їх і використовують.

При роботі в хімічній лабораторії необхідно дотримуватися певних правил і техніки безпеки.

ПРАВИЛА РОБОТИ І ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ В ЛАБОРАТОРІЇ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

ЗАГАЛЬНІ ПРАВИЛА

1. Перед початком кожного заняття в лабораторії аналітичної хімії необхідно зрозуміти мету роботи, її теоретичне обґрунтування та приступати до виконання практичної роботи лише після дозволу викладача.

2. Під час роботи в лабораторії необхідно підтримувати чистоту і порядок, а також додержуватись правил техніки безпеки. Безладдя та неакуратність при виконанні аналітичних операцій часто призводять до необхідності повторення експерименту.

3. Робота повинна бути організована таким чином, щоб при виконанні аналітичних операцій, які потребують багато часу (осадження, декантація, фільтрування, кип'ятіння, прожарювання тощо), одночасно можна було б виконувати й інші операції з аналізу.

4. Пробірки з розчинами речовин, що реагують, не можна нагрівати безпосередньо на відкритому полум'ї пальника. Нагрівання необхідно проводити на водяній бані, щоб запобігти розбризкуванню і втраті рідини. При нагріванні розчинів не можна направляти отвори пробірок на себе або на сусідів, не можна дивитися в них зверху.

5. У тих випадках, коли виникає необхідність перевірити запах речовин у пробірках чи балонах, в яких зберігаються рідини, необхідно легким рухом долоні руки направити потік повітря від балона до себе і обережно понюхати.

6. Особливо обережно слід поводитися при роботі з центрифугою, яка може розвивати велику кількість обертів. У цілях безпеки під час роботи з центрифугою необхідно:

— у гнізда центрифуги встановлювати пробірки з досліджуваними розчинами однакового об'єму;

— перед центрифугуванням центрифугу необхідно закрити кришкою; при відкритій кришці центрифугу в електричну мережу *не вмикати*;

— збільшувати швидкість обертання пробірок у центрифугі необхідно поволі;

— після закінчення центрифугування (на це потрібно декілька хвилин) вимкнути прилад і дати можливість центрифугі зупинитись без стороннього втручання;

— *категорично забороняється працювати з несправною центрифугою.*

7. Реактиви, дистильовану воду, газ, електричну енергію в лабораторії слід використовувати економно.

8. Усі роботи з речовинами, при взаємодії яких утворюються шкідливі для організму гази або речовини з неприємним запахом, необхідно проводити в спеціально відведених для цієї цілі приміщеннях з посиленою вентиляцією або під тягою. *Категорично забороняється працювати з такими речовинами на робочому місці.*

9. Розчини гідрогену сульфід, кислот, лугів тощо необхідно зливати в спеціально відведений посуд, щоб запобігти руйнуванню каналізаційної системи в лабораторії. Розчини, які містять сполуки аргентуму, меркурію, плюмбуму, дейоду, необхідно зливати в окремий посуд для їх подальшої регенерації.

10. Газові пальники повинні бути справними. При їх пошкодженні в приміщення лабораторії можуть потрапляти продукти неповного спалювання газу, що може стати причиною отруєння і вибуху.

11. Необхідно пам'ятати, що більшість реакцій відбувається лише при створенні певних умов. Тому реактив слід додавати лише тоді, коли досліджуваний розчин підготовлений (створене необхідне середовище, досягнута необхідна температура тощо).

Якщо реакція перебігає в кислому або лужному середовищі, то не слід додавати неконтрольований об'єм розчину кислоти або лугу до досліджуваного розчину. Рідину необхідно ретельно перемішати і краплями додавати розчин кислоти або лугу, кожного разу перемішуючи суміш скляною паличкою та контролюючи рН середовища, торкаючись цією паличкою індикаторного паперу.

12. Якщо необхідно перевірити можливість утворення осаду, то до пробірки вносять 2—3 краплі розчину, що аналізують, та 2—3 краплі реактиву.

13. При необхідності довести осадження до кінця, після додавання реактиву і утворення осаду необхідно перевірити повноту осадження в окремій порції фільтрату або центрифугату. Якщо взята частина фільтрату або центрифугату з реактивом дає осад, то повнота осадження не досягнута. Тоді необхідно додати осадник до всієї досліджуваної проби. При досягненні повноти осадження центрифугат не повинен давати позитивну реакцію з осадником.

14. Як правило, осаджування повинно проводитися при нагріванні. Унаслідок цього утворюється грубозернистий осад, який легко відокремлюється від розчину.

РОБОТА З КИСЛОТАМИ І ЛУГАМИ

1. Під час роботи з концентрованими кислотами та лугами необхідно бути обережним та слідкувати за тим, щоб вони не падали на шкіру і одяг.

2. При розведенні концентрованої сульфатної кислоти необхідно *обережно і поступово приливати кислоту до води, а не навпаки*. Це пов'язано з тим, що при розведенні сульфатної кислоти виділяється велика кількість тепла. Тому при додаванні води до кислоти розчин може розбризкуватись і потрапити на шкіру і одяг.

3. При переливанні великих об'ємів розчинів концентрованих кислот та лугів необхідно:

- одягнути гумові рукавички, фартух і захисні окуляри;
- балони з рідинами, що вставлені в корзини, необхідно помістити на підставку, а потім поволі нахилити і переливати крізь лійку в добре вимиті та висушені склянки;
- необхідні об'єми розчинів кислот та лугів слід відміряти піпеткою з використанням гумового балончика;
- тверді луги необхідно набирати за допомогою шпателя; при їх подрібненні очі слід захищати спеціальними окулярами.

РОБОТА ІЗ ШКІДЛИВИМИ І ОТРУЙНИМИ РЕЧОВИНАМИ

При роботі із шкідливими і отруйними речовинами необхідно слідкувати за тим, щоб шкідливі або отруйні речовини не потрапили в організм через шлунково-кишковий тракт. У зв'язку з цим вживати їжу в лабораторії категорично забороняється. Після роботи в лабораторії необхідно добре вимити руки. Балони з ртуттю або заповнені нею прилади необхідно помістити на спеціальні підставки, щоб у разі пошкодження приладів основна маса ртуті

потрапила на підставку, а не на робочий стіл чи підлогу. Якщо ртуть все ж таки розлилась, її треба дуже швидко зібрати за допомогою мідних дроту або пластинки, а потім засипати сіркою. Працювати з ртуттю дозволяється лише в спеціальних приміщеннях.

РОБОТА З ГОРЮЧИМИ РЕЧОВИНАМИ

1. Під час роботи з діетиловим етером, спиртами, бенzenом й іншими горючими речовинами їх нагрівання проводять на водяній бані в колбі зі зворотним холодильником.

2. У лабораторії ці речовини необхідно зберігати в щільно закритих склянках невеликого вмісту.

3. Пробірки та склянки з горючими речовинами слід тримати на достатній відстані від пальників. Після закінчення роботи з ними необхідно загасити пальники, а лише потім мити посуд, що містить ці речовини.

4. Горючі, легкозаймисті і леткі речовини не можна зберігати близько від полум'я або сильно нагрітих електричних приладів (термостати, електропічі тощо).

5. Лужні метали слід обов'язково зберігати під шаром вільного від води і вологи гасу. Під час роботи з металічними натрієм або калієм необхідно уникати їх контакту з водою. Після закінчення роботи залишки цих металів потрібно перенести в спеціально відведені для них склянки.

РОБОТА З РЕЧОВИНАМИ, ЩО УТВОРЮЮТЬ ВИБУХОВІ СУМІШІ

1. Необхідно пам'ятати, що деякі гази (гідроген, ацетилен, карбону (II) оксид тощо), а також леткі речовини (бензен, спирти, гексан тощо) при випаровуванні утворюють з повітрям, а також з киснем вибухові суміші. Щоб їх пари не накопичувались у приміщенні лабораторії в небезпечних кількостях, працювати з цими речовинами необхідно при сильній витяжній вентиляції.

2. Без дозволу і відповідної інструкції викладача забороняється нагрівати, піддавати удару речовини, які утворюють вибухові суміші (триоксохлорати (V), тетраоксохлорати (VII) тощо).

ПЕРША ДОПОМОГА ПРИ НЕЩАСНИХ ВИПАДКАХ

Нещасні випадки (опіки, поранення, отруєння) у лабораторії виникають внаслідок недостатнього ознайомлення пра-

цюючих з відповідними інструкціями з охорони праці і техніки безпеки або в результаті необережної роботи.

Якщо нещасний випадок трапився, потерпілому треба надати першу допомогу:

1. При попаданні на шкіру кислот це місце слід інтенсивно промити водою, а потім 1 %-вим розчином NaHCO_3 . При попаданні концентрованої сульфатної кислоти перед промиванням пошкоджену шкіру необхідно витерти сухим ватним тампоном.

2. При попаданні на шкіру розчинів лугів пошкоджене місце промивають водою, а потім розведеною ацетатною кислотою або насиченим розчином боратної кислоти.

3. При попаданні на шкіру фенолу, диброму і подібних їм речовин необхідно негайно пошкоджене місце промити відповідними органічними розчинниками (спиртом, етером тощо).

4. При отруєнні дихлором, дибромом, нітрогену оксидами потерпілому необхідно дати вдихати пари розведеного розчину амоніаку і випити молоко.

5. При опіках тіла полум'ям необхідно негайно промити місце опіку 1 %-вим розчином KMnO_4 і покласти на пошкоджене місце компрес із спиртового розчину таніну.

6. При порізах рану необхідно обробити спиртовим розчином йоду і перев'язати.

7. Після надання першої допомоги потерпілому його терміново необхідно відправити до лікарні.

8. При виникненні пожежі в лабораторії необхідно терміново вимкнути всі електричні прилади і перекрити подачу газу. Місце пожежі необхідно засипати піском або накрити протипожежною ковдрою і загасити вогонь за допомогою вогнегасника.

9. Застосовувати воду для гасіння пожежі треба обережно, тому що вода в деяких випадках сприяє збільшенню пожежі.

ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Якісний аналіз неорганічних сполук дозволяє встановити склад як індивідуальних неорганічних сполук, так і їх сумішей.

Більшість неорганічних сполук є електролітами і у водних розчинах знаходиться у вигляді іонів. У зв'язку з цим якісний аналіз неорганічних сполук поділяють на аналіз катіонів і аніонів.

ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ КАТІОНІВ

Здебільшого при аналізі катіонів присутність одних іонів заважає визначенню інших, тому що специфічні реакції існують тільки на окремі іони. У зв'язку з цим виявлення іонів найчастіше проводять за допомогою систематичного ходу аналізу. Якщо в пробі, що аналізується, знаходиться невелика кількість катіонів і усунути їх заважаючий взаємний вплив порівняно нескладно, застосовують дробний аналіз. Аналіз аніонів (за винятком особливих випадків) найчастіше виконують дробним методом.

Існує декілька методів систематичного ходу аналізу катіонів: сірководневий, амоніачно-фосфатний, кислотно-основний тощо.

Історично першим був *сірководневий метод* аналізу, запропонований у 1871 році російським вченим М. О. Меншуткіним. В основу поділу катіонів на аналітичні групи в цьому методі покладено різну розчинність сульфідів катіонів залежно від рН середовища (табл. 1.1). Головним недоліком цього методу є застосування високотоксичного гідрогену сульфідів. У зв'язку з цим останнім часом

Таблиця 1.1

Класифікація катіонів за сірководневим методом

Група	Катіони	Груповий реагент	Розчинність сполук
I	K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}	Немає	Сульфідів, карбонати*, хлориди та гідроксиди* розчиняються у воді
II	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}	$(NH_4)_2CO_3$, $NH_3 \cdot H_2O + NH_4Cl$, рН = 9,25	Карбонати не розчиняються у воді
III	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} ,	$(NH_4)_2S$, $NH_3 \cdot H_2O + NH_4Cl$, рН = 9,25	Сульфідів не розчиняються у воді**, але розчиняються в розведених кислотах
IV	Cu^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , $Sn(IV)$, $Sb(III)$, $Sb(V)$, $As(III)$, $As(V)$	H_2S , HCl , рН = 0,5	Сульфідів не розчиняються у воді і розведених кислотах
V	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	HCl	Хлориди не розчиняються у воді і розведених кислотах

* — за винятком Mg^{2+} .

** — сульфідів Cr^{3+} , Al^{3+} розкладаються водою.

Таблиця 1.2

Класифікація катіонів за амоніачно-фосфатним методом

Група	Катіони	Груповий реагент	Розчинність сполук
I	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	HCl	Хлориди не розчиняються у воді
II	Sn^{2+} , Sn (IV) , Sb (III) , Sb (V)	HNO_3	Метастанатна і метастибатна кислоти не розчиняються у воді
III	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+}	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, конц. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Фосфати не розчиняються у воді і в надлишку розчину амоніаку
IV	Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg_2^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, конц. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Фосфати не розчиняються у воді, але розчиняються в надлишку розчину амоніаку
V	Na^+ , K^+ , NH_4^+	Не має	Хлориди, нітрати і фосфати розчиняються у воді

Таблиця 1.3

Класифікація катіонів за кислотно-основним методом

Група	Катіони	Груповий реагент	Розчинність сполук
I	Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Li^+	Не має	Хлориди, сульфати і гідроксиди розчиняються у воді
II	Ag^+ , Pb^+ , Hg_2^{2+}	HCl	Хлориди не розчиняються у воді
III	Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}	H_2SO_4 + + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Сульфати не розчиняються у воді
IV	Al^{3+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Sn (II) , Sn (IV) , As (III) , As (V)	Надлишок конц. NaOH + + 3 %-вий H_2O_2	Гідроксиди не розчиняються у воді, але розчиняються в надлишку лугу
V	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Sb (III) , Sb (V)	Надлишок конц. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Гідроксиди не розчиняються у воді, надлишку лугу і розчину амоніаку
VI	Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg_2^{2+}	Надлишок конц. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Гідроксиди не розчиняються у воді, надлишку лугу, але розчиняються в надлишку розчину амоніаку

частіше застосовують *амоніачно-фосфатний метод*, побудований на різній розчинності фосфатів катіонів (табл. 1.2), і *кислотно-основний*, що ґрунтується на різній розчинності гідроксидів і деяких солей, утворених катіонами і сильними кислотами (табл. 1.3).

У посібнику описано якісний аналіз катіонів кислотно-основним методом на прикладі іонів, які найчастіше входять до складу лікарських препаратів або реагентів, що застосовуються у фармацевтичному аналізі.

Систематичний аналіз розпочинають з попередніх випробувань, які виконують переважно сухим способом, з подальшим розчиненням проби і виявленням деяких катіонів (NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} тощо). Потім дією K_2CO_3 або Na_2CO_3 на окремі порції розчину осаджують у вигляді оксидів, гідроксидів, карбонатів і основних солей катіони II—VI груп, а в розчині виявляють іони Na^+ і K^+ . З окремої порції розчину, що аналізують, осаджують катіони II аналітичної групи дією розчину 2 моль/дм³ хлоридної кислоти. З одержаного центрифугату розчином 1 моль/дм³ сульфатної кислоти в присутності етанолу осаджують катіони III аналітичної групи у вигляді сульфатів, а катіони I, IV, V, VI аналітичних груп при цьому залишаються в розчині. Їх розділяють дією надлишку NaOH в присутності 3 %-вого H_2O_2 . При цьому гідроксиди катіонів V і VI груп випадають в осад, а катіони I, IV груп залишаються в розчині. Подальше розділення гідроксидів катіонів V і VI груп виконують дією надлишку розчину амоніаку, який переводить гідроксиди катіонів VI аналітичної групи в розчинні амоніакати.

Таким чином, груповий реагент в аналізі катіонів використовують для відкриття аналітичної групи та відокремлення катіонів цієї групи від катіонів інших аналітичних груп.

КАТІОНИ I АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

До I аналітичної групи належать катіони лужних металів: калію, натрію, літію, а також комплексний іон амонію NH_4^+ . Будова електронних оболонок Na^+ , K^+ і Li^+ схожа і подібна до будови електронних оболонок атомів інертних газів Ne , Ar і He відповідно. Поляризаційна здатність цих катіонів мала, бо вони мають великі іонні радіуси. Іон NH_4^+ за хімічними властивостями близький до іонів калію, тому що їх іонні радіуси дуже близькі. K^+ -, Na^+ -, NH_4^+ -катіони утворюють сполуки з іонним типом хімічного зв'язку, і більшість із них добре розчиняються у воді. Тому катіо-

ни I аналітичної групи не мають групового реагенту. Іони Na^+ , K^+ , Li^+ стійкі до дії окисників і відновників.

Гідратовані іони K^+ , Na^+ , Li^+ і NH_4^+ безбарвні. Солі цих іонів мають колір, якщо до їх складу входять забарвлені аніони. Наприклад: Na_2CrO_4 — жовтий, KMnO_4 — фіолетовий.

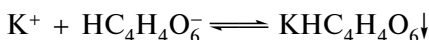
Сполуки K^+ і Na^+ легко утворюють пересичені розчини. Тому для прискорення кристалізації їх осадів необхідно терти скляною паличкою внутрішню стінку пробірки, в якій перебігає реакція.

РЕАКЦІЇ КАТІОНІВ I АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

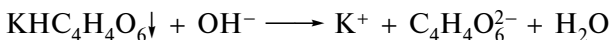
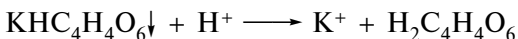
Реакції калій-катиона

1. * Дія натрій гідрогентартрату $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$

Іони калію з розчином реагенту утворюють білий кристалічний осад калію гідрогентартрату:



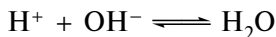
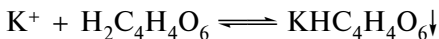
Осад розчиняється в мінеральних кислотах та лугах:



Реакцію виявлення іонів калію виконують у нейтральному середовищі. Розчинність осаду $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ збільшується при підвищенні температури, тому його осадженню сприяє охолодження досліджуваного розчину. Потирання внутрішньої стінки пробірки скляною паличкою прискорює випадіння осаду $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

Іони амонію заважають визначенню іонів калію, тому що вони теж утворюють аналогічний осад.

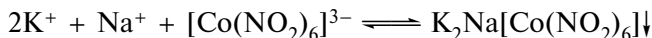
Виявлення іонів калію також проводять із розчином тартратної кислоти в присутності натрію карбонату та натрію сульфіді при охолодженні:



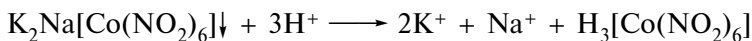
2. * Дія натрію гексанітрокобальтату (III) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$

Іони калію з цим реагентом утворюють жовтий кристалічний осад дикалійнатрію гексанітрокобальтату (III):

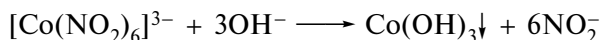
* Фармакопейна реакція — реакція, яка прийнята Державною фармакопеею України (ДФУ) для ідентифікації відповідних іонів у лікарському препараті або їх визначення на граничний вміст домішок у ліках. Державна фармакопея України — правовий акт, який містить загальні вимоги до лікарських засобів, фармакопейні статті, а також методики контролю лікарських засобів.



Осад розчиняється в мінеральних кислотах з утворенням нестійкої кислоти $\text{H}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ при $\text{pH} < 4$:



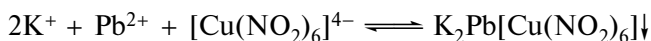
Луги розкладають реагент з утворенням бурого осаду $\text{Co}(\text{OH})_3$:



Іони амонію заважають визначенню іонів калію, тому що вони теж утворюють аналогічний осад.

3. Мікрокристалоскопічна реакція з динатрійплюмбуму (II) гексанітрокупратом (II) $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$

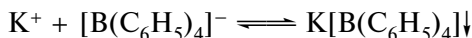
Іони калію утворюють з $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ чорний осад дикалійплюмбуму (II) гексанітрокупрату (II):



Іони амонію заважають визначенню іонів калію, тому що вони теж утворюють аналогічний осад.

4.* Дія натрію тетрафенілборату $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$

Іони калію утворюють з розчином цього реагенту білий кристалічний осад калію тетрафенілборату:



Осад не розчиняється в кислотах і лугах.

Іони амонію заважають визначенню іонів калію, тому що вони теж утворюють аналогічний осад. Щоб уникнути цієї перешкоди в разі присутності іонів амонію, реакцію виконують у лужному середовищі.

5.* Реакція забарвлення полум'я

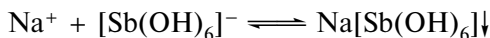
Соли калію забарвлюють безбарвне полум'я пальника у фіолетовий колір. Для усунення маскувального впливу солей Na^+ -іона полум'я роглядають крізь синє скло.

Для ідентифікації іонів калію ДФУ використовує реакції 1, 2, 5; для визначення на граничний вміст домішок іонів калію в лікарських препаратах — реакцію 4.

Реакції натрій-катіона

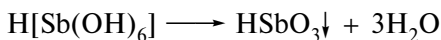
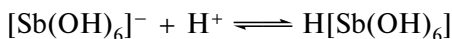
1.* Дія калію гексагідроксистибату (V) $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$

Концентровані розчини солей натрію при взаємодії з цим реагентом утворюють білий кристалічний осад:



Утворенню осаду $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ сприяє охолодження розчину і потирання скляною паличкою внутрішніх стінок пробірки. У сильнолужному середовищі осад не утворюється.

У кислому середовищі реагент розкладається з утворенням білого аморфного осаду HSbO_3 :

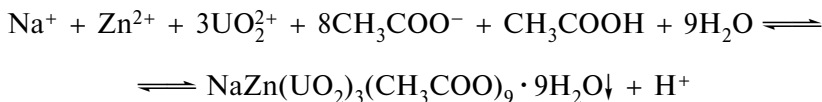


Осад HSbO_3 помилково може бути прийнятий за осад натрію гексагідроксостибату (V), тому реакцію визначення іонів Na^+ з $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$ необхідно проводити в нейтральному або слаболужному середовищі.

Виявленню іонів натрію цією реакцією заважають NH_4^+ -катіони, тому що внаслідок гідролізу цих іонів середовище кисле і реагент руйнується з утворенням HSbO_3 .

2. Дія цинктриуранілу октаацетату $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$

Іони натрію з цим реагентом у нейтральних або ацетатних розчинах утворюють жовтий кристалічний осад натрійцинктриуранілу наоацетат-вода (1/9):

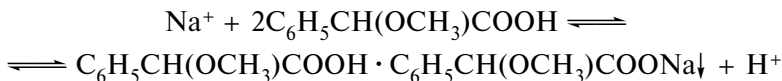


Під мікроскопом кристали $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ мають вигляд правильних октаедрів або тетраедрів.

Виявленню іонів натрію з цим реагентом заважають Zn^{2+} -, Al^{3+} -, Mg^{2+} -, Mn^{2+} -катіони та іони I, II, VI груп, якщо їх концентрація більше 5 мг в 1 дм^3 розчину.

3. *Дія (R,S)-2-метокси-2-фенілацетатної кислоти $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{COOH}$ ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$) (метоксифенілоцтова кислота)

Іони натрію з 2-метокси-2-фенілацетатною кислотою у водно-етанольних розчинах утворюють об'ємний білий кристалічний осад:



Склад осаду — молекулярна сполука кислоти та її натрієвої солі.

На розчинність осаду суттєво впливає температура: з її зниженням його розчинність зменшується.

Осад розчиняється в розчині амоніаку, але не розчиняється в розчині амонію карбонату.

Визначенню іонів натрію цією реакцією не заважають іони калію та амонію.

4. *Реакція забарвлення полум'я

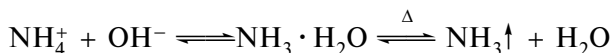
Соли натрію забарвлюють безбарвне полум'я пальника в жовтий колір.

Для ідентифікації іонів натрію ДФУ використовує реакції 1, 3, 4.

Реакції амоній-катиона

1.* Дія лугів

Іони амонію реагують з розчинами лугів (NaOH і KOH) при нагріванні з виділенням амоніаку:



Газуватий амоніак можна визначити:

— за запахом;

— за забарвленням вологого червоного лакмусового паперу в синій колір. Лакмусовий папір не повинен торкатися стінок пробірки, щоб запобігти попаданню лугу на папір. Інакше зміна кольору індикаторного паперу відбудеться під дією розчину лугу при відсутності іонів амонію.

Реакція чутлива і досить специфічна, тому що визначенню іонів амонію не заважають інші катіони. Але визначенню NH_4^+ -іонів цією реакцією заважає присутність летких основ (амінів) та їх солей.

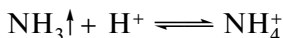
2.* Дія магнію оксиду MgO

Магнію оксид реагує з водою з утворенням магнію гідроксиду:

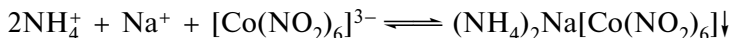


MgO виділяє амоніак із солей амонію так само, як луги, але не розкладає леткі основи.

Для визначення солей амонію в розчин, що аналізується, додають MgO. Крізь розчин продувають повітря і газ NH_3 , що виділяється, поглинають розчином хлоридної кислоти; при цьому утворюються іони амонію:

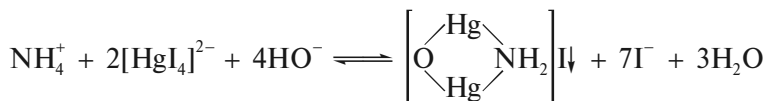


Для доведення їх присутності до розчину, що поглинає амоніак, додають розчин $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Утворюється жовтий осад $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$:



3.* Дія реактиву Несслера (дикалію тетраїодомеркурат у суміші з калію гідроксидом) $\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$

Іони амонію з реактивом Несслера ($\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$) утворюють червоно-бурий або жовто-бурий (при невеликих концентраціях іону амонію) аморфний осад йодиду основи Мілона:



При малих концентраціях іонів NH_4^+ осад не утворюється, але розчин забарвлюється в жовтий колір.

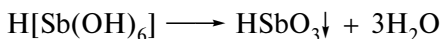
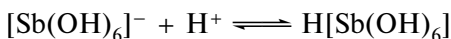
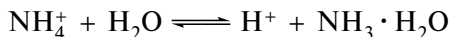
У кислому середовищі реагент руйнується з утворенням червоного осаду HgI_2 , тому реакцію необхідно проводити в нейтральному або лужному середовищі.

Виконанню реакції заважають катіони важких металів, які з лугами утворюють забарвлені осаді відповідних гідроксидів, наприклад, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ тощо.

Ця реакція надзвичайно чутлива і тому її використовують у фармакопейному аналізі при визначенні іонів амонію та амоніаку як домішок.

4. Дія калію гексагідроксистибату (V) $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$

Водні розчини солей, утворені катіонами амонію та аніонами сильних кислот, унаслідок гідролізу мають рН менше 7, що призводить до руйнування реагенту та утворення білого осаду HSbO_3 :



Тому іони амонію заважають визначенню іонів натрію з цим реагентом.

5. Реакція солей амонію при нагріванні

Солі амонію при високій температурі розкладаються. Залежно від природи аніона розрізняють декілька типів їх термічного розкладу.

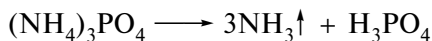
Солі летких кислот при нагріванні розкладаються повністю:



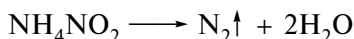
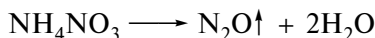
Солі нелетких кислот розкладаються частково:



Деякі солі нелетких кислот (фосфатної, боратної тощо) розкладаються на амоніак і кислоту:



Деякі солі амонію при нагріванні піддаються реакції внутрішньомолекулярного окиснення-відновлення:

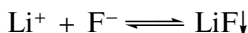


Для ідентифікації іонів амонію ДФУ використовує реакції 1, 2, для визначення на граничний вміст домішок іонів амонію — реакції 2, 3.

Реакції літій-катиона

1.* Дія амонію флуориду NH_4F

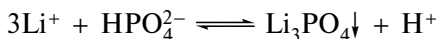
Іони літію в присутності розчину амоніаку реагують із флуорид-іонами з утворенням білого осаду LiF :



Інші катіони I аналітичної групи (K^+ , Na^+ , NH_4^+) осадити з F^- -іонами не утворюють, тому визначенню літій-іонів цією реакцією не перешкоджають.

2. Дія динатрію гідрогенфосфату Na_2HPO_4

Іони літію утворюють з HPO_4^{2-} -іонами у нейтральному або слабколужному середовищі білий осад Li_3PO_4 :



Осад Li_3PO_4 розчиняється в кислотах, солях амонію, але не розчиняється в етанолі.

Тому для підвищення чутливості цієї реакції її проводять у амоніачному розчині (щоб зсунути рівновагу праворуч за рахунок зв'язування іонів гідрогену H^+) з додаванням етанолу (для зменшення розчинності Li_3PO_4).

Інші катіони I аналітичної групи (K^+ , Na^+ , NH_4^+) не утворюють осадити з HPO_4^{2-} -іонами і не заважають визначенню Li^+ -іонів цією реакцією.

3. Реакція забарвлення полум'я

Солі літію забарвлюють безбарвне полум'я пальника в інтенсивно червоний колір.

Дія деяких реагентів на катіони I аналітичної групи наведена в табл. 1.4.

СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ I АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Аналіз суміші катіонів I аналітичної групи проводять двома способами залежно від присутності або відсутності літій-катіонів у пробі.

Якщо літій-катіони відсутні, то амоній-іони відкривають дробним методом в окремій пробі при нагріванні розчину з лугом або дією реактиву Несслера (при відсутності катіонів II—VI аналітичних груп). Якщо амоній-катіони знайдені, їх необхідно видалити з розчину, бо вони заважають виявленню K^+ -, Na^+ -іонів.

Для виявлення іонів Na^+ до окремої порції розчину додають KOH або K_2CO_3 і нагрівають до повного видалення амоніаку. Потім розчин нейтралізують ацетатною кислотою (при необхідності упарюють), охолоджують і виявляють іони Na^+ дією розчину $K[Sb(OH)_6]$ або $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$.

Для виявлення іонів K^+ амоніак видаляють з досліджуваного розчину дією $NaOH$ або Na_2CO_3 при нагріванні, потім розчин нейтралізують CH_3COOH (при необхідності упарюють), охолоджують і виявляють іони K^+ -катіони дією розчинів $NaHC_4H_4O_6$, $Na_3[Co(NO_2)_6]$ або мікрокристалоскопічною реакцією з $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$.

Якщо амоній-катіони відсутні, іони K^+ і Na^+ виявляють з окремої порції розчину, що аналізують, дією відповідних реагентів.

Аналіз у присутності літій-катіонів, що заважають відкриттю іонів натрію та калію, починають з відкриття іонів літію в окремій пробі дією розчину NH_4F у присутності розчину амоніаку при нагріванні — утворюється білий осад LiF . Потім відкривають в окремій пробі, як описано вище, амоній-катіони.

Якщо іони літію й амонію знайдені, їх видаляють з розчину послідовно. Для цього до окремої проби додають розчини $(NH_4)_2HPO_4$ і амоніаку, суміш нагрівають. Осад, що утворився, відокремлюють центрифугуванням.

Одержаний центрифугат розділяють на дві частини. До першої додають розчин KOH або K_2CO_3 , нагрівають до повного видалення амоніаку. Далі, як описано вище, виявляють іони натрію. До другої частини додають розчин $NaOH$ або Na_2CO_3 і видаляють

Дія деяких реагентів на катіони I аналітичної групи

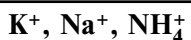
Реагент	Катіони			
	K ⁺	Na ⁺	Li ⁺	NH ₄ ⁺
KOH, NaOH	—	—	—	Виділяється NH ₃ ↑ (при нагріванні)
K ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃	—	—	Білий кристалічний осад Li ₂ CO ₃ , розчиняється в кислотах	Виділяється NH ₃ ↑ (при нагріванні)
NaHC ₄ H ₄ O ₆	Білий кристалічний осад KHC ₄ H ₄ O ₆ , розчиняється в кислотах і лугах	—	—	Білий кристалічний осад NH ₄ HC ₄ H ₄ O ₆ , розчиняється в кислотах і лугах
Na ₃ [Co(NO ₂) ₆]	Жовтий кристалічний осад K ₂ Na[Co(NO ₂) ₆], розчиняється в мінеральних кислотах	—	Жовтий кристалічний осад Li ₃ [Co(NO ₂) ₆], розчиняється в мінеральних кислотах	Жовтий кристалічний осад (NH ₄) ₂ Na[Co(NO ₂) ₆], розчиняється в мінеральних кислотах
Na ₂ Pb[Cu(NO ₂) ₆]	Чорний кристалічний осад K ₂ Pb[Cu(NO ₂) ₆]	—	—	Чорний кристалічний осад (NH ₄) ₂ Pb[Cu(NO ₂) ₆]
K[Sb(OH) ₆]	—	Білий кристалічний осад Na[Sb(OH) ₆]	Білий кристалічний осад (із концентрованих розчинів) Li[Sb(OH) ₆]	Білий аморфний осад HSbO ₃
Zn(UO ₂) ₃ (CH ₃ COO) ₈ , CH ₃ COOH	—	Жовтий кристалічний осад NaZn(UO ₂) ₃ (CH ₃ COO) ₉ ·9H ₂ O	Зелений кристалічний осад LiZn(UO ₂) ₃ (CH ₃ COO) ₉	—
K ₂ [HgI ₄], KOH	—	—	—	Червоно-бурий або жовто-бурий аморфний осад $\left[\begin{array}{c} \diagup \text{Hg} \diagdown \\ \text{O} \quad \text{NH}_2 \text{I} \\ \diagdown \text{Hg} \diagup \end{array} \right]$

амоніак при нагріванні. Одержаний розчин використовують для визначення іонів калію, як описано вище.

Систематичний хід аналізу суміші катіонів I аналітичної групи здійснюють відповідно до схем 1.1 та 1.2.

Схема 1.1

Схема систематичного ходу аналізу катіонів I аналітичної групи



№ етапу	Етапи дослідження
1	Виявлення NH_4^+ -катіонів в окремій пробі дією розчину лугу при нагріванні: $\text{NH}_4^+ \xrightarrow{\text{NaOH}; \Delta} \text{NH}_3 \uparrow$
2	Видалення NH_4^+ -катіонів з окремої проби перед виявленням іонів K^+ дією розчину NaOH або Na_2CO_3 при нагріванні: $\text{NH}_4^+ \xrightarrow{\text{NaOH} (\text{Na}_2\text{CO}_3), \Delta} \text{NH}_3 \uparrow$
3	Нейтралізація розчину 2 ацетатною кислотою
4	Виявлення іонів K^+ у розчині 3 реагентами $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$: $\text{K}^+ \xrightarrow{\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6} \text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \downarrow$ $\text{K}^+ \xrightarrow{\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]} \text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \downarrow$ $\text{K}^+ \xrightarrow{\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]} \text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6] \downarrow$
5	Видалення NH_4^+ -катіонів з окремої проби перед виявленням іонів Na^+ дією розчину KOH або K_2CO_3 при нагріванні: $\text{NH}_4^+ \xrightarrow{\text{KOH} (\text{K}_2\text{CO}_3); \Delta} \text{NH}_3 \uparrow$
6	Нейтралізація розчину 5 ацетатною кислотою
7	Виявлення іонів Na^+ у розчині 6 реагентами $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$: $\text{Na}^+ \xrightarrow{\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]} \text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6] \downarrow$ $\text{Na}^+ \xrightarrow{\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8} \text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \downarrow$

Схема систематичного ходу аналізу катіонів I аналітичної групи



№ етапу	Етапи дослідження
1	Виявлення іонів Li^+ в окремій пробі дією розчину NH_4F у присутності амоніаку при нагріванні: $\text{Li}^+ \xrightarrow{\text{NH}_4\text{F}, \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}, \Delta} \text{LiF} \downarrow$
2	Виявлення NH_4^+ -катіонів в окремій пробі дією розчину лугу при нагріванні: $\text{NH}_4^+ \xrightarrow{\text{NaOH}, \Delta} \text{NH}_3 \uparrow$
3	Видалення іонів Li^+ з окремої проби дією розчинів $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ та амоніаку при нагріванні: $\text{Li}^+ \xrightarrow{(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4, \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}, \Delta} \text{Li}_3\text{PO}_4 \downarrow$ Осад Li_3PO_4 відділяють центрифугуванням та відкидають
4	Видалення NH_4^+ -катіонів з окремої порції центрифугату 3 перед виявленням іонів K^+ дією розчину NaOH або Na_2CO_3 при нагріванні: $\text{NH}_4^+ \xrightarrow{\text{NaOH} (\text{Na}_2\text{CO}_3), \Delta} \text{NH}_3 \uparrow$
5	Нейтралізація розчину 4 ацетатною кислотою
6	Виявлення іонів K^+ у розчині 5 реагентами $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$: $\text{K}^+ \xrightarrow{\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6} \text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \downarrow$ $\text{K}^+ \xrightarrow{\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]} \text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \downarrow$ $\text{K}^+ \xrightarrow{\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]} \text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6] \downarrow$
7	Видалення NH_4^+ -катіонів з окремої порції центрифугату 3 перед виявленням іонів Na^+ дією розчину KOH або K_2CO_3 при нагріванні: $\text{NH}_4^+ \xrightarrow{\text{KOH} (\text{K}_2\text{CO}_3), \Delta} \text{NH}_3 \uparrow$
8	Нейтралізація розчину 7 ацетатною кислотою
9	Виявлення іонів Na^+ у розчині 9 реагентами $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$: $\text{Na}^+ \xrightarrow{\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]} \text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6] \downarrow$ $\text{Na}^+ \xrightarrow{\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8} \text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \downarrow$

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Чому катіони I аналітичної групи не мають групового реагенту?
2. Яка з реакцій відкриття NH_4^+ -катіонів більш специфічна? Відповідь обґрунтуйте.
3. Чому NH_4^+ -катіони можна відкрити дробними реакціями?
4. Чому NH_4^+ -катіони необхідно вилучати при аналізі суміші катіонів I аналітичної групи?
5. Умови виявлення іонів K^+ реакцією з $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Відповідь обґрунтуйте.
6. Умови виявлення іонів K^+ реакцією з $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Відповідь обґрунтуйте.
7. Поняття про мікрокристалоскопічні реакції. Наведіть приклади.
8. Умови виявлення іонів Na^+ реакцією з $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$. Відповідь обґрунтуйте.
9. Чому визначенню NH_4^+ -катіонів не заважають іони K^+ і Na^+ ?
10. Умови виявлення іонів Li^+ реакцією з NH_4F . Відповідь обґрунтуйте.
11. Умови виявлення іонів Li^+ реакцією з Na_2HPO_4 . Відповідь обґрунтуйте.
12. Чому літій-іони необхідно вилучати при аналізі суміші катіонів I аналітичної групи?

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

Запропонуйте хід аналізу розчинів, які містять іони:

- 1) NH_4^+ , Li^+ , H^+ ;
- 2) Li^+ , Na^+ , OH^- ;
- 3) Li^+ , NH_4^+ , K^+ .

Ситуаційні задачі розв'язують за систематичним ходом аналізу суміші катіонів I аналітичної групи.

ПРАКТИЧНА РОБОТА

Реакції калій-катіона

1. Дія розчину натрію гідрогентартрату $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$

До 3—4 крапель розчину солі калію додають 3—4 краплі розчину $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ і потирають внутрішні стінки пробірки скляною паличкою.

Зазначте колір осаду, що утворився.

Осад, що утворився, скаламучують і за допомогою піпетки переносять у три пробірки. Досліджують відношення осаду до мінеральних кислот, лугів і гарячої дистильованої води.

2. Дія розчину натрію гексанітрокобальтату (III) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$

До 2—3 крапель розчину солі калію додають 2 краплі розчину $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

Зазначте колір осаду, що утворився.

3. Мікрокристалоскопічна реакція

На предметне скло наносять краплю розчину солі калію і випарюють досуха на водяній бані. Після охолодження до сухого залишку додають краплю розчину $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$ і утворені кристали розглядають під мікроскопом.

Зазначте колір та форму кристалів.

4. Реакція забарвлення полум'я солями калію

Очищеною і розжареною ніхромовою петлею захоплюють лентку сіль калію і вносять у безбарвну частину полум'я газового пальника.

Забарвлення полум'я солей калію в присутності солей натрію розглядають крізь синє скло.

Зазначте колір полум'я.

5. Дія розчину натрію тетрафенілборату $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$

(Див. ДФУ, с. 80).

Реакції натрій-катіона**1. Дія розчину калію гексагідроксостибату (V) $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$**

До 3—4 крапель розчину солі натрію додають 3—4 краплі розчину $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, внутрішні стінки пробірки потирають скляною паличкою.

Зазначте колір осаду, що утворився.

Осад скаламучують і за допомогою піпетки переносять у дві пробірки. Досліджують відношення осаду до розчину натрію гідроксиду та гарячої дистильованої води.

Випробовують відношення реагенту $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ до розчину 2 моль/дм³ HCl .

До 2—3 крапель розчину $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ додають 2 краплі розчину 2 моль/дм³ HCl .

Зазначте колір та структуру осаду, що утворився, і зробіть висновки про умови виявлення катіонів Na^+ з $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$.

2. Мікрокристалоскопічна реакція

На предметне скло наносять краплю розчину солі натрію і обережно випарюють майже досуха на водяній бані. Після охолодження поруч із сухим залишком наносять краплю розчину $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$ і з'єднують їх скляною паличкою.

Утворені кристали розглядають під мікроскопом.

Зазначте колір та форму кристалів.

3. Реакція забарвлення полум'я солями натрію

Очищеною і розжареною ніхромовою петлею підхоплюють летку сіль натрію і вносять у безбарвну частину полум'я газового пальника.

Зазначте колір полум'я.

Реакції амоній(1+)-катиона

1. Дія лугів

До 3—4 крапель розчину солі амонію додають 3—4 краплі розчину 2 моль/дм³ NaOH або KOH і нагрівають на водяній бані. До отвору пробірки підносять вологий червоний лакмусовий папір, не торкаючись стінки пробірки.

Зазначте зміну кольору паперу.

2. Дія реактиву Несслера ($K_2[HgI_4]$ + KOH)

До 2—3 крапель розведеного розчину солі амонію додають 2—3 краплі реактиву Несслера.

Зазначте колір осаду або розчину.

3. Відношення солей амонію до нагрівання

У фарфоровий човник кладуть декілька кристалів амонію хлориду і нагрівають у полум'ї газового пальника.

Зазначте аналітичний ефект.

4. Відношення амоній-катионів до дії реагентів, які використовують для виявлення калій- і натрій-катионів

До 2—3 крапель розчину солі амонію додають відповідно по 2—3 краплі розчинів $NaHC_4H_4O_6$, $Na_3[Co(NO_2)_6]$ та $K[Sb(OH)_6]$.

Зазначте колір осадів, що утворилися, та зробіть відповідні висновки.

5. Дія $Na_3[Co(NO_2)_6]$ після видалення NH_3 за допомогою MgO (Див. ДФУ, с. 68).

Реакції літій-катиона

1. Дія розчину амонію флуориду

До 3—4 крапель розчину солі літію додають 3—4 краплі розчину NH_4F і 2—3 краплі розчину амоніаку. Суміш нагрівають до кипіння.

Зазначте колір осаду, що утворився.

2. Дія розчину динатрію гідрогенфосфату

До 3—4 крапель розчину солі літію додають 3—4 краплі розчину Na_2HPO_4 і 2—3 краплі розчину амоніаку. Суміш нагрівають до кипіння.

Зазначте колір осаду, що утворився.

Осад збовтують і за допомогою піпетки переносять у три пробірки. Досліджують відношення осаду до розчинів мінеральної кислоти (HCl), солей амонію і етанолу.

3. Реакція забарвлення полум'я солями літію

Очищеною і розжареною ніхромовою петлею підхоплюють летку сіль літію і вносять у безбарвну частину полум'я газового пальника.

Забарвлення полум'я солями літію в присутності солей натрію розглядають через синє скло.

Зазначте колір полум'я.

СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ I АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Аналіз при відсутності літій-катіона

1. Попередні спостереження і випробування

Проба, яку аналізують, може бути сухою (у вигляді основ, солей, та суміші солей) або у вигляді розчину. Її уважно розглядають і описують зовнішній вигляд (колір, форма кристалів, запах тощо). У випадку аналізу сухої проби випробують її розчинність у воді. В отриманому або у вихідному розчині визначають рН середовища за допомогою індикаторного паперу. Якщо проба добре розчинна у воді і має кислу реакцію середовища, то можлива присутність амоній-катіонів (поясніть).

Проводять реакцію забарвлення полум'я. Очищеною і розжареною ніхромовою петлею підхоплюють частину проби і вносять у безбарвну частину полум'я газового пальника. Якщо проба у вигляді розчину, його попередньо випаровують досуха.

2. Визначення амоній-катіона

2.1. Дія лугів

До 2—3 крапель досліджуваного розчину додають 6—8 крапель розчину 2 моль/дм³ NaOH або KOH і нагрівають. До отвору пробірки підносять вологий червоний лакмусовий папір, не торкаючись її стінки. Зміна його кольору на синій свідчить про присутність NH₄⁺-катіонів.

2.2. Дія реактиву Несслера (K₂[HgI₄] + KOH)

До 2—3 крапель досліджуваного розчину додають 3—5 крапель реактиву Несслера.

3. Визначення калій-катіона

3.1. Підготування розчину

До 5 крапель досліджуваного розчину додають 5 крапель розчину 2 моль/дм³ Na₂CO₃ або NaOH. Пробірку з розчином нагріває-

ють на водяній бані до повного видалення амоніаку (вологий червоний лакмусовий папір не повинен синіти). Після видалення амоній-катионів до розчину додають краплями розчин 2 моль/дм³ ацетатної кислоти до нейтральної реакції (проба з індикатором), упарюють на водяній бані і охолоджують.

3.2. Виявлення калій-катиона дією розчину натрію гідрогентартрату $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$

До 2 крапель розчину, одержаного за п. 3.1, додають 3—4 краплі розчину $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, потирають внутрішні стінки пробірки скляною паличкою.

3.3. Виявлення калій-катионів дією розчину натрію гексанітрокобальтату (III) $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$

До 3—4 крапель розчину, одержаного за п. 3.1, додають 2 краплі розчину $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

4. Визначення натрій-катиона

4.1. Підготування розчину

До 5 крапель досліджуваного розчину додають 5 крапель розчину 2 моль/дм³ K_2CO_3 або КОН. Пробірку з розчином нагрівають на водяній бані до повного видалення амоніаку (вологий червоний лакмусовий папір не повинен синіти). Після видалення амоній-іонів до одержаного розчину додають краплями розчин 2 моль/дм³ ацетатної кислоти до нейтральної реакції (проба з індикатором), упарюють на водяній бані і охолоджують.

4.2. Виявлення натрій-катиона дією розчину калію гексагідроксостибату (V) $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$

До 3—4 крапель розчину, одержаного за п. 4.1, додають 3—4 краплі розчину $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ і потирають стінки пробірки скляною паличкою.

4.3. Виявлення натрій-катиона мікрокристалоскопічною реакцією

На предметне скло наносять краплю розчину, одержаного за п. 4.1 і обережно випаровують його. Після охолодження, поруч із сухим залишком наносять краплю розчину $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$, з'єднують їх скляною паличкою. Кристали, що утворились, розглядають під мікроскопом.

Аналіз у присутності літій(1+)-катионів

1. Попередні спостереження і випробування

(Див. с. 35).

2. Визначення літій-катиона

До 2—3 крапель досліджуваного розчину додають 3 краплі розчину NH_4F , 2 краплі розчину амоніаку і нагрівають. Утворення білого осаду свідчить про присутність Li^+ -катионів.

3. Визначення амоній-катіона

3.1. Дія лугів

До 2—3 крапель досліджуваного розчину додають 6—8 крапель розчину 2 моль/дм³ NaOH або КОН і нагрівають. До отвору пробірки підносять вологий червоний лакмусовий папір, не торкаючись її стінки. Зміна його кольору на синій свідчить про присутність NH₄⁺-катіонів.

3.2. Дія реактиву Несслера (K₂[HgI₄] + КОН)

До 2—3 крапель досліджуваного розчину додають 3—5 крапель реактиву Несслера.

4. Видалення літій-катіонів

До 10 крапель досліджуваного розчину додають 10 крапель розчину (NH₄)₂HPO₄, 8 крапель розчину амоніаку, 5 крапель етанолу. Суміш нагрівають до кипіння, осад Li₃PO₄ видаляють центрифугуванням. Перевіряють повноту осадження літій-катіонів додаванням до центрифугату розчину (NH₄)₂HPO₄ (при повному видаленні літій-катіонів не повинен з'являтися осад — розчин залишається прозорим). Одержаний центрифугат поділяють на дві частини. У першій визначають іони K⁺, у другій — Na⁺.

5. Визначення калій-катіона

5.1. Підготування розчину

До 5 крапель центрифугату, одержаного за п. 4, додають 5 крапель розчину 2 моль/дм³ Na₂CO₃ або NaOH. Пробірку з розчином нагрівають на водяній бані до повного видалення амоніаку (вологий червоний лакмусовий папір не повинен синіти). Після видалення амоній-іонів до розчину додають краплями розчин 2 моль/дм³ ацетатної кислоти до нейтральної реакції (проба з індикатором), упарюють на водяній бані і охолоджують.

5.2. Виявлення калій-катіона дією розчину натрію гідрогентартрату NaHC₄H₄O₆

До 2 крапель розчину, одержаного за п. 5.1, додають 3—4 краплі розчину NaHC₄H₄O₆, потирають внутрішні стінки пробірки скляною паличкою.

5.3. Виявлення калій-катіона дією розчину натрію гексанітрокобальтату (III) Na₃[Co(NO₂)₆]

До 3—4 крапель розчину, одержаного за п. 5.1, додають 2 краплі розчину Na₃[Co(NO₂)₆].

6. Визначення натрій-катіона

6.1. Підготування розчину

До 5 крапель центрифугату, одержаного за п. 4, додають 5 крапель розчину 2 моль/дм³ K₂CO₃ або КОН. Пробірку з розчином

нагрівають на водяній бані до повного видалення амоніаку (вологий червоний лакмусовий папір не повинен синіти). Після видалення амоній-іонів до одержаного розчину додають краплями розчин 2 моль/дм³ ацетатної кислоти до нейтральної реакції (проба з індикатором), упарюють на водяній бані і охолоджують.

6.2. Виявлення натрій-катиона дією розчину калію гексагідроксостибату (V) $K[Sb(OH)_6]$

До 3—4 крапель розчину, одержаного за п. 6.1, додають 3—4 краплі розчину $K[Sb(OH)_6]$ і потирають внутрішні стінки пробірки скляною паличкою.

6.3. Виявлення натрій-катиона мікрокристалоскопічною реакцією

На предметне скло наносять краплю розчину, одержаного за п. 6.1, обережно випаровують на водяній бані майже досуха. Після охолодження, поруч із сухим залишком наносять краплю розчину $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$, з'єднують їх скляною паличкою. Кристали, що утворилися, розглядають під мікроскопом.

КАТІОНИ II АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

До II аналітичної групи належать катіони *p*-елемента Pb^{2+} і *d*-елементів Ag^+ , Hg_2^{2+} .

Катіони II аналітичної групи утворюють нерозчинні галогеніди (окрім аргентуму флуориду), сульфати, сульфідиди, хромати, фосфати, арсеніти, арсенати, гідроксиди (оксиди) та карбонати, що пояснюється високою поляризаційною дією цих катіонів.

Груповим реагентом на II аналітичну групу являється розчин 2 моль/дм³ HCl , який дозволяє селективно відокремити ці катіони у вигляді осадів відповідних хлоридів. Катіони I, III—VI аналітичних груп при цьому залишаються в розчині. Для катіонів II аналітичної групи характерні реакції комплексоутворення, а для Hg_2^{2+} -іонів — реакції окиснення-відновлення (особливо реакції дисмутації). Тому систематичний хід аналізу суміші катіонів II аналітичної групи засновується на реакціях осадження, комплексоутворення і окиснення-відновлення.

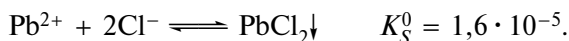
Реакції комплексоутворення з амоніаком використовуються в систематичному ході аналізу для розділення $AgCl$ і Hg_2Cl_2 і одночасного виявлення іонів Hg_2^{2+} .

Солі катіонів II аналітичної групи здебільшого безбарвні, але інколи вони мають колір, якщо до їх складу входять забарвлені аніони.

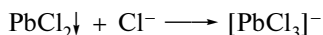
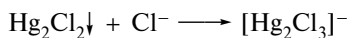
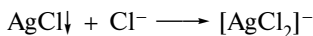
РЕАКЦІЇ КАТІОНІВ II АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

1. Дія розчину 2 моль/дм³ хлоридної кислоти

Катіони II аналітичної групи утворюють із хлоридною кислотою білі осад.



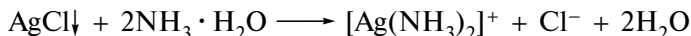
Осади хлоридів катіонів II аналітичної групи частково розчиняються в надлишку концентрованої хлоридної кислоти, з утворенням комплексних іонів:



У зв'язку з цим не рекомендується додавати значний надлишок групового реагенту.

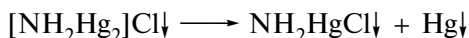
Плюмбуму (II) хлорид має найбільшу розчинність серед хлоридів катіонів II аналітичної групи, тому він повністю розчиняється в гарячій воді. Цю його властивість використовують у систематичному ході аналізу для відокремлення PbCl_2 від інших хлоридів катіонів II аналітичної групи.

Аргентуму хлорид на відміну від димеркурію (I) дихлориду розчиняється в розчині амоніаку:



Цю реакцію використовують для відокремлення AgCl від Hg_2Cl_2 в систематичному ході аналізу.

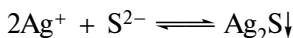
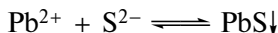
Димеркурію (I) дихлорид у розчині амоніаку чорніє внаслідок утворення дрібнодисперсної металічної ртуті:



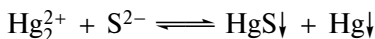
Ці реакції використовують для виявлення Hg_2^{2+} -іона в ході аналізу.

2. Дія сульфід-іонів

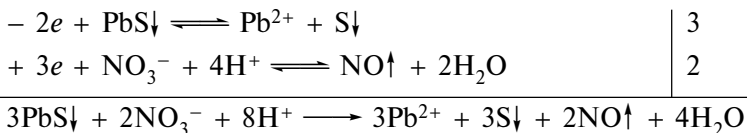
Аргентум(I)- і плюмбум(II)-катіони із сульфід-іонами утворюють чорні осаді відповідних сульфідів:



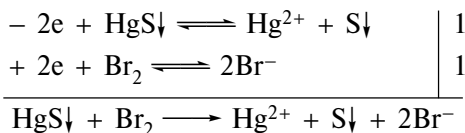
Димеркурій(І)-катиони утворюють чорний осад меркурію (ІІ) сульфід у і дрібнодисперсну металічну ртуть:



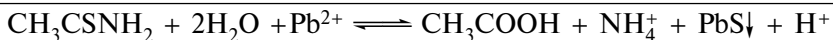
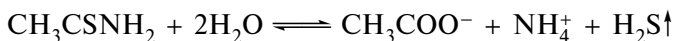
Аргентуму (І) і плюмбуму (ІІ) сульфіді розчиняються при нагріванні в розведєній нітратній кислоті, наприклад:



Димеркурію (ІІ) сульфід розчиняється в «царській водці» і бром-ній воді:



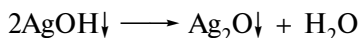
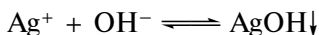
Катиони ІІ аналітичної групи утворюють відповідні осад у і з тіо-ацетамідом CH_3CSNH_2 — замісником гідрогену сульфід у, робота з яким більш безпечна. Наприклад, Pb^{2+} — іони реагують за рівнянням:



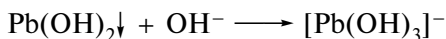
Цю реакцію ДФУ використовує для визначення на граничний вміст домішок важких металів у лікарських препаратах.

3. Дія лугів

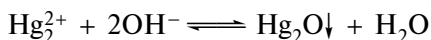
Аргентум(І)- і плюмбум(ІІ)-катиони утворюють з розчинами NaOH і KOH білі осад у. Аргентуму (І) гідроксид швидко буріє внаслідок перетворення його в Ag_2O :



Плюмбуму (ІІ) гідроксид має амфотерні властивості і розчиняється в надлишку реагенту:



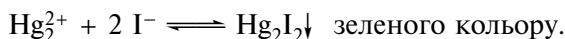
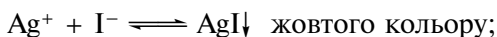
Димеркурій(І)-катіони при взаємодії з лугами утворюють чорний осад димеркурію (І) оксиду:



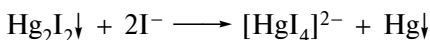
Усі гідроксиди і оксиди катіонів II аналітичної групи розчиняються в нітратній кислоті.

4. Дія розчину калію йодиду

Катіони II аналітичної групи утворюють з йодид-іонами забарвлені малорозчинні сполуки:

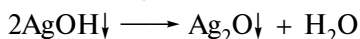
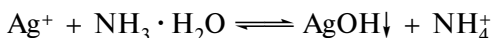


Плюмбуму (II) йодид розчиняється в гарячій воді і ацетатній кислоті, а димеркурію (І) дийодид реагує з надлишком реагенту:

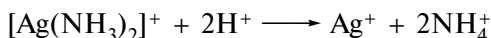


5. Дія розчину амоніаку

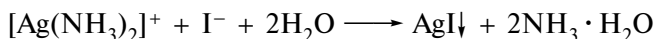
Аргентум(І)-катіони утворюють з розчином амоніаку білий осад аргентуму (І) гідроксиду, який швидко буріє внаслідок перетворення гідроксиду в оксид, який розчиняється в надлишку реагенту



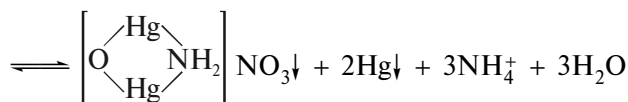
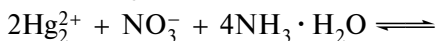
У кислому середовищі діамінаргентум(І)-іон руйнується:



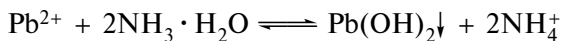
Руйнується $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ також і під дією йодид-іонів з утворенням осаду AgI :



Димеркурій(І)-катіони з розчином амоніаку утворюють димеркуріямідмонооксидунітрат і металічну ртуть. Склад комплексу залежить від складу солі димеркурій(І)-катіона. Наприклад, з $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ реакція перебігає відповідно до рівняння:

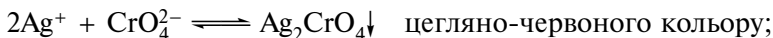


Плюмбум(II)-катіони утворюють з розчином амоніаку білий осад плюмбуму (II) гідроксиду, який не розчиняється в надлишку реагенту:

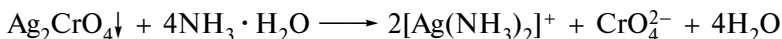


6. Дія хромат-іонів

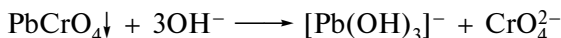
Катіони II аналітичної групи утворюють забарвлені осад з хромат-іонами:



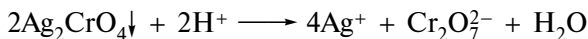
Аргентуму (I) хромат легко розчиняється в розчині амоніаку:



Осад PbCrO_4 розчиняється в розчинах NaOH або KOH :

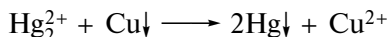


Хромати катіонів II аналітичної групи розчиняються в нітратній кислоті, наприклад:



7. *Дія купруму

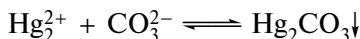
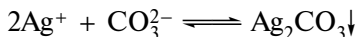
Купрум витискає меркурій з його солей:



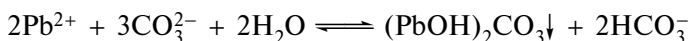
Якщо нанести на мідну пластинку розчин солі димеркурій(I)-катіона, то через деякий час на пластинці з'являється темно-сіра пляма вільної ртуті. Якщо протерти пляму фільтрувальним папером, то поверхня стане сріблястою внаслідок утворення амальгами міді. При нагріванні пластинки пляма зникає внаслідок випаровування металічної ртуті.

8. Дія карбонат-іонів

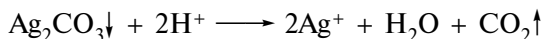
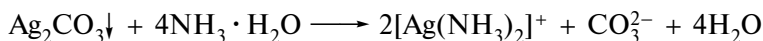
Аргентум(I)- і димеркурій(I)-катіони утворюють з карбонат-іонами жовті осад:



Плюмбум(II)-катіони утворюють з карбонат-іонами білий осад диплюмбум дигідроксид карбонату (основної солі):



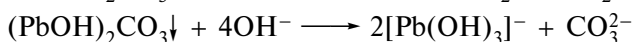
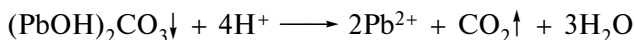
Аргентуму (I) карбонат розчиняється в розчинах амоніаку і нітратної кислоти:



Димеркурію (I) карбонат нестійкий і швидко розкладається:

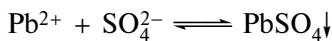
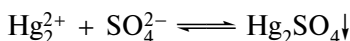
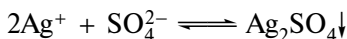


Осад $(\text{PbOH})_2\text{CO}_3$ розчиняється в кислотах і лугах:

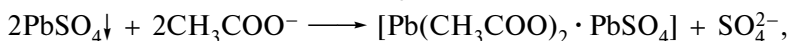
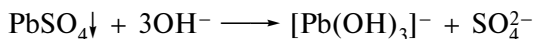


9. Дія сульфат-іонів

Катіони II аналітичної групи із сульфат-іонами утворюють малорозчинні у воді сполуки білого кольору:



Плюмбуму (II) сульфат розчиняється в лугах і 30 %-вому розчині амонію ацетату:



що використовується в систематичному ході аналізу катіонів I—VI аналітичних груп.

Для ідентифікації Ag^+ -іонів ДФУ використовує реакцію 1 з подальшим розчиненням осаду AgCl у розчині амоніаку; для ідентифікації Pb^{2+} -іонів — реакції 4,6; для ідентифікації Hg_2^{2+} -іонів — реакцію 7. Для визначення на граничний вміст домішок важких металів (на прикладі іонів Pb^{2+}) — з тіоацетамідом.

Дія деяких реагентів на катіони II аналітичної групи наведена в табл. 1.5.

СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ КАТІОНІВ II АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Катіони II аналітичної групи осаджують дією групового реагенту — розчину 2 моль/дм³ HCl у вигляді відповідних хлоридів. При цьому Pb^{2+} -іони осаджуються не повністю.

Таблиця 1.5

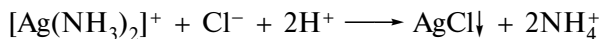
Дія деяких реагентів на катіони II аналітичної групи

Реагент	Катіони		
	Ag ⁺	Hg ₂ ²⁺	Pb ²⁺
HCl	AgCl — білий осад, розчиняється в NH ₃ · H ₂ O	Hg ₂ Cl ₂ — білий осад. При взаємодії з NH ₃ · H ₂ O утворює чорний осад Hg + HgNH ₂ Cl	PbCl ₂ — білий осад, розчиняється в гарячій воді
Na ₂ S або H ₂ S	Ag ₂ S — чорний осад, розчиняється в HNO ₃	HgS + Hg — чорний осад, розчиняється в «царській водці»	PbS — чорний осад, розчиняється в HNO ₃
NaOH або KOH	Бурий осад Ag ₂ O, розчиняється в NH ₃ · H ₂ O і HNO ₃	Чорний осад Hg ₂ O, розчиняється в HNO ₃	Білий осад Pb(OH) ₂ розчиняється в лугах і HNO ₃
KI	Жовтий осад AgI, не розчиняється в NH ₃ · H ₂ O	Hg ₂ I ₂ — зелений осад, розчиняється в надлишку реагенту	Золотисто-жовтий осад PbI ₂ , розчиняється в гарячій воді, надлишку реагенту і в CH ₃ COOH
H ₂ SO ₄	Білий осад Ag ₂ SO ₄ (із концентрованих розчинів), який розчиняється в гарячій воді	Hg ₂ SO ₄ — білий осад. Розчиняється в «царській водці»	PbSO ₄ — білий осад, розчиняється в лугах, розчині CH ₃ COONH ₄ і концентрованих HCl і H ₂ SO ₄

Осад хлоридів катіонів II аналітичної групи обробляють гарячою водою і швидко центрифугують. При цьому PbCl₂ частково розчиняється. У центрифугаті відкривають Pb²⁺-катіони дією розчинів KI або K₂CrO₄. Якщо вони виявлені, то їх вилучають з осаду повністю. Для цього осад декілька разів промивають гарячою водою до негативної проби на Pb²⁺-іони в промивній рідині.

На осад, що залишився, діють концентрованим розчином амоніаку; при цьому аргентуму (I) хлорид розчиняється з утворенням комплексного катіону [Ag(NH₃)₂]⁺, а осад димеркурію (I) дихлориду перетворюється в суміш NH₂HgCl↓ + Hg↓ чорного кольору. Почорніння осаду свідчить про присутність Hg₂²⁺-катіонів.

У центрифугаті виявляють катіони Ag^+ при підкисленні розчину нітратною кислотою. Утворення білого сирнистого осаду свідчить про присутність Ag^+ -катіонів:



Систематичний хід аналізу суміші катіонів II аналітичної групи здійснюють відповідно до схеми 1.3.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Груповий реагент на катіони II аналітичної групи та умови його застосування.
2. Як відокремлюють плюмбуму (II) хлорид від інших хлоридів катіонів II аналітичної групи в ході аналізу суміші катіонів цієї групи?
3. Дією яких реагентів можна підтвердити амфотерні властивості плюмбуму (II) гідроксиду? Напишіть рівняння відповідних реакцій.
4. Запропонуйте реакції розділення суміші аргентуму (I) хлориду і димеркурію (I) дихлориду. Який катіон при цьому може бути відразу виявлений? Напишіть рівняння відповідних реакцій.
5. З якими реагентами катіони II аналітичної групи утворюють кольорові осаді? Який з них використовують при виявленні катіонів цієї групи?

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

Запропонуйте хід аналізу розчинів, які містять іони:

- 1) Ag^+ , Hg_2^{2+} ;
- 2) Hg_2^{2+} , Pb_2^{2+} ;
- 3) Ag^+ , Pb^{2+} .

Ситуаційні задачі розв'язують за систематичним ходом аналізу суміші катіонів II аналітичної групи.

ПРАКТИЧНА РОБОТА

1. Дія розчину 2 моль/дм³ хлоридної кислоти

До 2—3 крапель розчинів солей Ag^+ -, Hg_2^{2+} -, Pb^{2+} -іонів додають по 2—3 краплі розчину 2 моль/дм³ хлоридної кислоти.

Зазначте колір осадів, що утворилися.

Досліджують відношення осадів до дії розчину амоніаку і надлишку хлоридної кислоти.

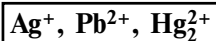
2. Дія розчину натрію сульфіді

До 2—3 крапель розчинів солей Ag^+ -, Hg_2^{2+} -, Pb^{2+} -іонів додають по 2—3 краплі розчину натрію сульфіді.

Зазначте колір осадів, що утворилися.

Схема 1.3

Схема систематичного ходу аналізу катіонів II аналітичної групи



№ етапу	Етапи дослідження
1	Осадження катіонів II аналітичної групи дією 2 моль/л HCl: $\text{Ag}^+ \xrightarrow{\text{HCl}} \text{AgCl}\downarrow$ $\text{Pb}^{2+} \xrightarrow{\text{HCl}} \text{PbCl}_2\downarrow$ $\text{Hg}_2^{2+} \xrightarrow{\text{HCl}} \text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow$ Промивання осаду водою, що містить HCl
2	Відділення Pb^{2+} -катіонів промиванням осаду 1 гарячою водою: $\text{PbCl}_2\downarrow \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}, \Delta} \text{Pb}^{2+}$
3	Виявлення Pb^{2+} -катіонів у центрифугаті 2 дією розчинів K_2CrO_4 або KI: $\text{Pb}^{2+} \xrightarrow{\text{K}_2\text{CrO}_4} \text{PbCrO}_4\downarrow$ $\text{Pb}^{2+} \xrightarrow{\text{KI}} \text{PbI}_2\downarrow$
4	Відділення Ag^+ -катіонів і виявлення Hg_2^{2+} -катіонів дією на осад 2 розчину NH_3 : $\text{AgCl}\downarrow \xrightarrow{\text{NH}_3} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^- \text{ (розчин)}$ $\text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow \xrightarrow{\text{NH}_3} [\text{HgNH}_2]\text{Cl}\downarrow + \text{Hg}\downarrow$
5	Виявлення Ag^+ -катіонів дією на розчин 4 конц. HNO_3 : $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^- \xrightarrow{\text{конц. HNO}_3} \text{AgCl}\downarrow$

Досліджують відношення осадів до розведеної нітратної кислоти при нагріванні.

3. Дія розчинів лугів

До 2—3 крапель розчинів солей Ag^+ -, Hg_2^{2+} -, Pb^{2+} -іонів додають по 2—3 краплі розчинів натрію або калію гідроксидів.

Зазначте колір осадів, що утворилися.

Осади ділять на три частини і досліджують їх відношення до розчину амоніаку, розведеної нітратної кислоти і надлишку розчинів натрію або калію гідроксидів.

4. Дія розчину калію йодиду

До 2—3 крапель розчинів солей Ag^+ -, Hg_2^{2+} -, Pb^{2+} -іонів додають по 2—3 краплі розчину калію йодиду.

Зазначте колір осадів, що утворилися.

Осад плумбуму (II) йодиду ділять на дві частини. До однієї додають 3—4 краплі розведеної ацетатної кислоти, до другої — 10 крапель дистильованої води. Пробірки нагрівають, а потім охолоджують.

Зазначте ефекти, що спостерігаються.

5. Дія розчину амоніаку

До 2—3 крапель розчинів солей Ag^+ -, Hg_2^{2+} -, Pb^{2+} -іонів додають спочатку по 3 краплі, а потім надлишок розчину амоніаку.

Зазначте ефект, що спостерігається.

Розчин, що містить $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ -іони, ділять на дві частини, до однієї додають розчин 2 моль/дм³ HNO_3 до кислої реакції, а до другої — 3 краплі розчину калію йодиду.

Зазначте колір осадів.

6. Дія розчину дикалію хромату

До 2—3 крапель розчинів солей Ag^+ -, Hg_2^{2+} -, Pb^{2+} -іонів додають по 2—3 краплі розчину дикалію хромату.

Зазначте колір осадів, що утворилися.

Осад плумбуму (II) хромату ділять на дві частини і досліджують його відношення до розчинів 2 моль/дм³ HNO_3 і NaOH .

7. Дія карбонатів

До 2—3 крапель розчинів солей Ag^+ -, Hg_2^{2+} -, Pb^{2+} -іонів додають по 2—3 краплі розчину натрію або калію карбонату.

Зазначте колір осадів, що утворилися.

8. Дія сульфатів на Pb^{2+} -катіон

До 2—3 крапель розчину солі Pb^{2+} -іонів додають 2—3 краплі розчину 1 моль/дм³ сульфатної кислоти.

Зазначте колір осаду, що утворився.

Осад ділять на дві частини і досліджують його відношення до розчину 2 моль/дм³ NaOH та 30 %-вого розчину $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.

9. Дія металічної міді для виявлення Hg_2^{2+} -катіонів

(Див. ДФУ, с. 71).

10. Дія розчину тіоацетаміду для виявлення Pb^{2+} -катіонів

(Див. ДФУ, с. 78).

СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ II АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

1. Попередні спостереження та випробування

(Див. с. 35)

2. Осадження хлоридів катіонів II групи

До 8—10 крапель досліджуваного розчину додають 8—10 крапель розчину 2 моль/дм³ хлоридної кислоти і перемішують. У центрифугаті перевіряють повноту осадження. Якщо при додаванні до центрифугату хлоридної кислоти випадає осад, то осадження повторюють. (При цьому повного осадження Pb²⁺-катіонів не досягається). Осад промивають 10 краплями холодної води, що містить 2 краплі розчину 2 моль/дм³ хлоридної кислоти. Осад відокремлюють центрифугуванням. Центрифугат не досліджують.

3. Видалення та виявлення Pb²⁺-катіонів

Осад обробляють 8—10 краплями дистильованої води, нагрівають на водяній бані та швидко центрифугують. У центрифугаті виявляють Pb²⁺-іони дією розчинів дикалію хромату або калію йодиду.

Якщо Pb²⁺-іони виявлені, їх відокремлюють промиванням осаду порціями гарячої води до повного видалення (відсутня реакція з хромат(VI)-іонами).

4. Видалення аргентум(I)-катіонів і виявлення димеркурій(I)-катіонів

Осад, одержаний за п. 3, обробляють концентрованим розчином амоніаку (6—9 крапель). Швидке почорніння осаду вказує на присутність Hg₂²⁺-катіонів.

Осад відокремлюють центрифугуванням і переносять у склянку для відходів солей меркурію, центрифугат аналізують на присутність Ag⁺-катіонів.

5. Виявлення аргентум(I)-катіона

До центрифугату, одержаного за п. 4, додають концентровану нітратну кислоту до кислої реакції середовища. Утворення білого осаду або каламуті вказує на присутність Ag⁺-катіонів.

КАТІОНИ III АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ Ba²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

До III аналітичної групи належать катіони лужноземельних металів: барію, стронцію, кальцію, які належать до головної підгрупи другої групи періодичної системи Д. І. Менделєєва. Елект-

ронна конфігурація цих іонів подібна до електронної конфігурації інертних газів, тобто є стійкою. Досить висока поляризуєча дія катіонів III аналітичної групи призводить до того, що більшість солей цих катіонів малорозчинні: сульфати, карбонати, хромати, оксалати, фосфати.

Груповим реагентом на III аналітичну групу є розчин 1 моль/дм³ H₂SO₄ в присутності етилового спирту, який забезпечує осадження катіонів цієї групи у вигляді сульфатів. Катіони II аналітичної групи також осаджуються сульфатною кислотою і заважають відділенню III аналітичної групи катіонів. Тому катіони III аналітичної групи осаджують груповим реагентом (1 моль/дм³ H₂SO₄ + C₂H₅OH) лише після відділення катіонів II аналітичної групи. Катіони IV—VI аналітичних груп не осаджуються сульфатною кислотою і залишаються в розчині.

Подальший хід аналізу катіонів III аналітичної групи базується на переведенні осадів сульфатів катіонів цієї групи в карбонати, розчиненні цих осадів у розчині CH₃COOH і використанні різних реакцій осадження для визначення барій(II)-, кальцій(II)-, стронцій(II)-іонів.

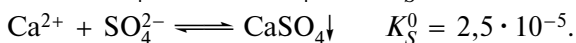
Для катіонів III аналітичної групи реакції окиснення-відновлення не характерні, тому що вони мають постійний ступінь окиснення.

Більшість сполук, що містять катіони цієї аналітичної групи, білого кольору, а їх розчини безбарвні. Кольорові сполуки утворюються лише із забарвленими аніонами, наприклад BaCrO₄, — жовтого кольору.

РЕАКЦІЇ КАТІОНІВ III АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

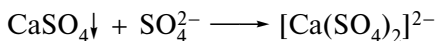
1. Дія розчину 1 моль/дм³ сульфатної кислоти

Ba²⁺-, Sr²⁺-, Ca²⁺-катіони при дії розчину сульфатної кислоти утворюють білі кристалічні осадки сульфатів:



Розчинність осаду CaSO₄ досить велика, тому повного осадження Ca²⁺-іонів не відбувається. Для зниження розчинності CaSO₄ до розчину додають етиловий спирт, який має меншу діелектричну проникність, ніж вода. Це призводить до зниження розчинності осадів усіх катіонів III аналітичної групи. При цьому досягається майже повне осадження Ca²⁺-катіонів.

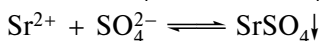
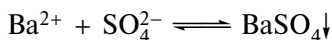
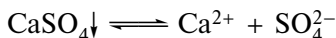
Сульфати Ba^{2+} -, Sr^{2+} -, Ca^{2+} -катіонів не розчиняються в кислотах і лугах. CaSO_4 розчиняється в концентрованих розчинах $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ внаслідок реакції комплексоутворення:



Цю реакцію використовують для відокремлення Ca^{2+} -іонів в систематичному ході аналізу.

2. Дія гіпсової води (насичений розчин CaSO_4)

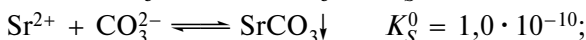
Гіпсова вода (насичений розчин CaSO_4) осаджує Ba^{2+} - і Sr^{2+} -іони у вигляді сульфатів:



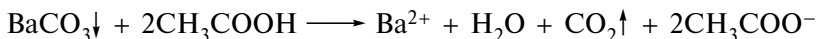
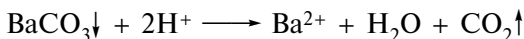
У зв'язку з тим, що добуток розчинності BaSO_4 малий, осад утворюється швидко. Через досить велике значення добутку розчинності осад SrSO_4 утворюється повільно при нагріванні, у вигляді каламуті. Ca^{2+} -катіони не осаджуються гіпсовою водою, бо через високу розчинність осаду CaSO_4 ($S_{\text{CaSO}_4} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³) концентрація SO_4^{2-} -іонів у насиченому розчині CaSO_4 є недостатньою, щоб перевищити величину добутку розчинності CaSO_4 . Реакція використовується для визначення Sr^{2+} -катіонів у відсутності Ba^{2+} -іонів.

3. Дія карбонатів

Карбонат-іони осаджують Ba^{2+} -, Sr^{2+} -, Ca^{2+} -катіони у вигляді білих кристалічних осадів:

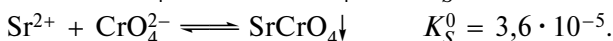


Осади карбонатів розчиняються в мінеральних (HCl , HNO_3) і ацетатній кислотах:



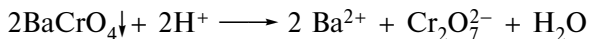
4. Дія хроматів

Хромат-іони утворюють з Ba^{2+} - і Sr^{2+} -катіонами жовті осад:

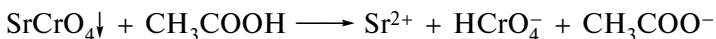


Кальцію хромат порівняно добре розчиняється у воді ($S_{\text{CaCrO}_4} = 2,7 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³).

Осади BaCrO_4 і SrCrO_4 розчинні в сильних кислотах (HCl):



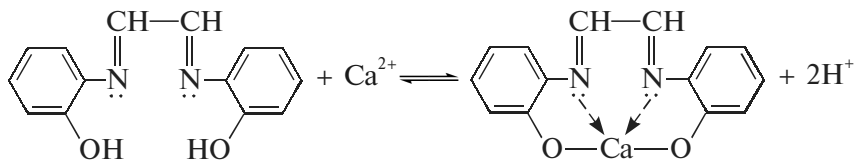
Осад SrCrO_4 на відміну від осаду BaCrO_4 розчиняється в ацетатній кислоті:



Ці властивості використовують для видалення і визначення Ba^{2+} -катіонів у присутності Sr^{2+} - і Ca^{2+} -іонів. В ацетатній кислоті при дії розчину K_2CrO_4 на суміш катіонів III аналітичної групи утворюється лише осад BaCrO_4 .

5. *Дія гліоксальгідроксіанілу

Катіони III аналітичної групи (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}) з гліоксальгідроксіанілом утворюють внутрішньокмплесні сполуки. Наприклад, для Ca^{2+} -іонів реакція перебігає за рівнянням:

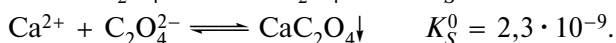
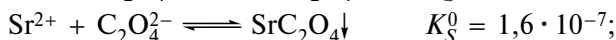
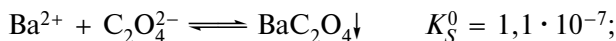


Реакцію проводять у лужному середовищі, щоб зрушити рівновагу праворуч. Комплекс екстрагують хлороформом, при цьому безбарвний органічний шар стає темно-червоним.

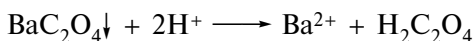
Цю реакцію використовують для визначення Ca^{2+} -катіонів у присутності Ba^{2+} -, Sr^{2+} -іонів. Щоб уникнути впливу Ba^{2+} - і Sr^{2+} -іонів, у розчин, що аналізують, додають Na_2CO_3 для осадження BaCO_3 , SrCO_3 , CaCO_3 . Але концентрація Ca^{2+} -іонів у насиченому розчині CaCO_3 достатня, щоб утворилась внутрішньокмплесна сполука з гліоксальгідроксіанілом, тому що розчинність CaCO_3 найвища, а рівноважні концентрації Ba^{2+} -, Sr^{2+} -іонів занадто малі і їх внутрішньокмплесні сполуки з гліоксальгідроксіанілом у цих умовах не утворюються.

6. *Дія оксалатів

Оксалат-іони утворюють з катіонами III аналітичної групи білі кристалічні осади:



Осади розчиняються в розчинах сильних кислот (HCl, HNO₃):



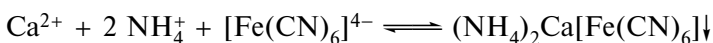
але не розчиняються в розведеній ацетатній кислоті.

Ці властивості використовують для виявлення Ca²⁺-катионів у систематичному ході аналізу. Виявленню заважають Ba²⁺- і Sr²⁺-іони.

ДФУ використовує цю реакцію для визначення граничного вмісту домішок Ca²⁺-іонів у препаратах.

7.* Дія розчину калію гексаціаноферату (II) K₄[Fe(CN)₆]

Катіони III аналітичної групи (Ba²⁺, Sr²⁺, Ca²⁺) з розчином K₄[Fe(CN)₆] у присутності NH₄Cl утворюють білі кристалічні осади. Наприклад, для Ca²⁺-катионів реакція перебігає за рівнянням:



Осади (NH₄)₂Ca[Fe(CN)₆], (NH₄)₂Ba[Fe(CN)₆], (NH₄)₂Sr[Fe(CN)₆] розчиняються в сильних кислотах (HCl тощо), але (NH₄)₂Ca[Fe(CN)₆] на відміну від (NH₄)₂Ba[Fe(CN)₆] та (NH₄)₂Sr[Fe(CN)₆] не розчиняється в ацетатній кислоті.

Цю реакцію використовують для визначення Ca²⁺-катионів у присутності Ba²⁺- та Sr²⁺-іонів.

8. *Реакція забарвлення полум'я

Соли барію забарвлюють полум'я в жовто-зелений колір, стронцію і кальцію — в червоний.

9. Мікрокристалоскопічна реакція Ca²⁺-катиона

Ca²⁺-іони з розчином H₂SO₄ утворюють характерні кристали гіпсу CaSO₄ · 2H₂O. Під мікроскопом ці кристали різко відрізняються від дрібних кристалів BaSO₄ і SrSO₄. Ця реакція дозволяє виявити Ca²⁺-катион у присутності Ba²⁺- та Sr²⁺-іонів.

Дія деяких реагентів на катіони III аналітичної групи наведена в табл. 1.6.

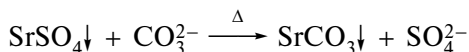
СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ III АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

При аналізі суміші катионів III аналітичної групи їх осаджують з розчину дією розчину 1 моль/дм³ H₂SO₄ в присутності етанолу. Етанол додають для зниження розчинності CaSO₄. Оскільки перехід осадів сульфатів у розчин надзвичайно важкий (сульфати лужноземельних металів нерозчинні ані в кислотах, ані в лугах), то проводять переосадження сульфатів у карбонати, які легко розчиняються в кислотах. Переосадження досягається тривалим кип'ятінням осадів з насиченим розчином Na₂CO₃, наприклад:

Таблиця 1.6

Дія деяких реагентів на катіони III аналітичної групи

Реагент	Катіони		
	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺
H ₂ SO ₄	BaSO ₄ — білий осад, не розчиняється в кислотах та лугах	SrSO ₄ — білий осад, не розчиняється в кислотах та лугах	CaSO ₄ — білий осад, частково розчиняється у воді. Розчиняється в концентрованому розчині (NH ₄) ₂ SO ₄
Насичений розчин CaSO ₄ (гіпсова вода)	BaSO ₄ — білий осад, утворюється швидко	SrSO ₄ — білий осад, утворюється поступово при нагріванні	—
Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , (NH ₄) ₂ CO ₃	BaCO ₃ — білий осад, розчиняється в сильних кислотах і ацетатній кислоті	SrCO ₃ — білий осад, розчиняється в сильних кислотах і ацетатній кислоті	CaCO ₃ — білий осад, розчиняється в сильних кислотах і ацетатній кислоті
K ₂ CrO ₄	BaCrO ₄ — жовтий осад, розчиняється в сильних кислотах, не розчиняється в ацетатній кислоті	SrCrO ₄ — жовтий осад, розчиняється в сильних кислотах та ацетатній кислоті	—
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	BaC ₂ O ₄ — білий осад, розчиняється в сильних кислотах, не розчиняється в ацетатній кислоті	SrC ₂ O ₄ — білий осад, розчиняється в сильних кислотах, не розчиняється в ацетатній кислоті	CaC ₂ O ₄ — білий осад, розчиняється в сильних кислотах, не розчиняється в ацетатній кислоті



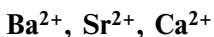
Для BaSO₄ подібна реакція при звичайних умовах не відбувається, тому що $K_S^0(\text{BaSO}_4) < K_S^0(\text{BaCO}_3)$. Але розрахунки свідчать, що коли відношення концентрацій $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{SO}_4^{2-}] > 50$, то реакція перебігає. Для збільшення повноти перетворення BaSO₄ у BaCO₃ використовують насичений розчин Na₂CO₃ і багаторазову обробку осаду цим реагентом.

Осади карбонатів розчиняють у надлишку ацетатної кислоти і з окремої порції цього розчину виявляють Ba^{2+} -катіон дією K_2CrO_4 . Утворюється жовтий осад BaCrO_4 . Після цього відокремлюють Ba^{2+} -іони у вигляді BaCrO_4 , в розчині залишаються Sr^{2+} - і Ca^{2+} -катіони. Sr^{2+} -катіони виявляють в окремій пробі цього розчину дією гіпсової води, при нагріванні. При цьому Ca^{2+} -іони не реагують з гіпсовою водою. У випадку позитивної реакції на Sr^{2+} -іони їх відокремлюють із розчину дією насиченого розчину амонію сульфату. У цих умовах утворюється осад SrSO_4 , а Ca^{2+} -катіони залишаються в розчині у вигляді $[\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$. Після відокремлення осаду SrSO_4 в центрифугаті дією розчину $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ в присутності CH_3COOH виявляють Ca^{2+} -катіони.

Систематичний хід аналізу III аналітичної групи здійснюють відповідно до схеми 1.4.

Схема 1.4

Схема систематичного ходу аналізу катіонів III аналітичної групи



№ етапу	Етапи дослідження
1	<p>Осадження катіонів III аналітичної групи дією 1 моль/дм³ H_2SO_4 в присутності $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ при нагріванні:</p> $\text{Ba}^{2+} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4, \Delta} \text{BaSO}_4\downarrow$ $\text{Sr}^{2+} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4, \Delta} \text{SrSO}_4\downarrow$ $\text{Ca}^{2+} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \Delta} \text{CaSO}_4\downarrow$ <p>Промивання осаду водою, що містить H_2SO_4</p>
2	<p>Переосадження осадів сульфатів катіонів III аналітичної групи в осаді їх карбонатів дією насиченого розчину Na_2CO_3 при кип'ятінні:</p> $\text{BaSO}_4\downarrow \xrightarrow{\text{Na}_2\text{CO}_3, \Delta} \text{BaCO}_3\downarrow$ $\text{SrSO}_4\downarrow \xrightarrow{\text{Na}_2\text{CO}_3, \Delta} \text{SrCO}_3\downarrow$ $\text{CaSO}_4\downarrow \xrightarrow{\text{Na}_2\text{CO}_3, \Delta} \text{CaCO}_3\downarrow$ <p>Промивання осаду водою</p>

Закінчення схеми 1.4

№ етапу	Етапи дослідження
3	<p>Розчинення осаду 2 дією розчину CH_3COOH:</p> $\text{BaCO}_3 \downarrow \xrightarrow{\text{CH}_3\text{COOH}} \text{Ba}^{2+}$ $\text{SrCO}_3 \downarrow \xrightarrow{\text{CH}_3\text{COOH}} \text{Sr}^{2+}$ $\text{CaCO}_3 \downarrow \xrightarrow{\text{CH}_3\text{COOH}} \text{Ca}^{2+}$
4	<p>Виявлення Ba^{2+}-катіона в окремій порції розчину 3 дією розчину K_2CrO_4:</p> $\text{Ba}^{2+} \xrightarrow{\text{K}_2\text{CrO}_4} \text{BaCrO}_4 \downarrow$ <p>Якщо присутність Ba^{2+}-катіона доведена, то його вилучають з розчину 3 дією розчину K_2CrO_4</p>
5	<p>Виявлення Sr^{2+}-катіона в окремій порції центрифугату 4 дією насиченого розчину кальцію сульфату (гіпсова вода):</p> $\text{Sr}^{2+} \xrightarrow[\text{гіпсова вода}]{\text{насич. розчин CaSO}_4} \text{SrSO}_4 \downarrow$
6	<p>Видалення Sr^{2+}-катіонів з центрифугату 4 дією конц. розчину $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:</p> $\text{Sr}^{2+} \xrightarrow{\text{конц. } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} \text{SrSO}_4 \downarrow$ $\text{Ca}^{2+} \xrightarrow{\text{конц. } (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} [\text{Ca}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$
7	<p>Виявлення Ca^{2+}-катіона в центрифугаті 6 дією розчину $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$:</p> $\text{Ca}^{2+} \xrightarrow[\text{CH}_3\text{COOH}]{(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4} \text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow$

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Груповий реагент на катіони III аналітичної групи. Умови осадження катіонів цієї групи.
2. В якій послідовності будуть осаджуватися сульфати катіонів III аналітичної групи при дії групового реагенту? Відповідь обґрунтуйте.

3. Як збільшити повноту осадження CaSO_4 при дії групового реагенту?
4. Чому сульфати катіонів III аналітичної групи в ході аналізу необхідно перевести в карбонати?
5. При яких умовах BaSO_4 можна кількісно перевести в BaCO_3 ?
6. Чому в систематичному ході аналізу осадки карбонатів III аналітичної групи розчиняють в ацетатній кислоті?
7. Якою реакцією та за яких умов виявляють Ba^{2+} -катіони в присутності Ca^{2+} - та Sr^{2+} -катіонів?
8. Чому Ca^{2+} -іони не заважають виявленню Sr^{2+} -катіонів дією гіпсової води?
9. Чому Sr^{2+} -іони заважають виявленню Ca^{2+} -катіонів з амонію оксалатом?

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

Запропонуйте хід аналізу розчинів, які містять іони:

- 1) Ba^{2+} , Sr^{2+} ;
- 2) Ba^{2+} , Ca^{2+} ;
- 3) Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} .

Ситуаційні задачі розв'язують за систематичним ходом аналізу суміші катіонів III аналітичної групи.

ПРАКТИЧНА РОБОТА

1. Дія розчину 1 моль/дм³ сульфатної кислоти

До 2—3 крапель розчинів солей кальцію, барію, стронцію додають послідовно по 2—3 краплі розчину 1 моль/дм³ сульфатної кислоти та по 3—5 крапель етилового спирту.

Зазначте колір осадів, що утворилися, та поясніть, чому сульфати катіонів III групи осаджуються по-різному.

Досліджують відношення осадів до дії розчинів мінеральної та ацетатної кислот.

2. Дія гіпсової води (насиченого розчину кальцію сульфату)

До 2—3 крапель розчину солей барію, стронцію, кальцію додають по 3—4 краплі гіпсової води.

Зазначте колір осадів, що утворилися.

Досліджують відношення осадів до дії розчинів мінеральної та ацетатної кислот.

3. Дія розчину натрію карбонату

До 2—3 крапель розчинів солей барію, стронцію, кальцію додають 2—3 краплі розчину натрію карбонату.

Зазначте колір осадів, що утворилися.

Досліджують відношення осадів до дії розчинів мінеральної та ацетатної кислот.

4. Дія розчину дикалію хромату

До 2—3 крапель розчинів солей барію, стронцію, кальцію додають по 2—3 краплі розчину дикалію хромату.

Зазначте колір осадів, що утворилися.

Досліджують відношення осадів до дії розчинів мінеральної та ацетатної кислоти.

5. Мікрористалоскопічна реакція на Ca(2+)-катіони

На предметне скло наносять краплю розчину солі кальцію, додають 1 краплю розчину 1 моль/дм³ сульфатної кислоти, упарюють на водяній бані до появи кромки по краях краплі і розглядають її під мікроскопом.

Зазначте колір та форму кристалів, що утворилися.

6. Реакція забарвлення полум'я солями барію, стронцію, кальцію

Очищеною розжареною ніхромовою петлею підхоплюють легко сіль відповідного катіону і вносять у безбарвне полум'я газового пальника.

Відмічають колір полум'я.

7. Дія розчину гліоксальгідроксіанілу для виявлення кальцій(II)-катіона

(Див. ДФУ, с. 70).

8. Дія розчину калію гексаціаноферату (II) для виявлення кальцій(II)-катіона

(Див. ДФУ, с. 70).

**СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ
КАТІОНІВ III АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ****1. Попередні випробування та спостереження**

(Див. с. 35).

2. Дія групового реагенту

До 30—40 крапель досліджуваного розчину додають послідовно по 10—15 крапель розчину 1 моль/дм³ сульфатної кислоти та етилового спирту і перемішують.

Суміш нагрівають на водяній бані, охолоджують і центрифугують. Перевіряють повноту осадження. Після досягнення повноти осадження центрифугат відкидають, осад промивають дистильованою водою, до якої додають декілька крапель сульфатної кислоти.

3. Переведення сульфатів катіонів III аналітичної групи в карбонати

Осад сульфатів катіонів III групи, який одержано за п. 2, поміщають у фарфорову чашку, додають 15—20 крапель насиченого розчину натрію карбонату та нагрівають на киплячій водяній бані протягом 10—15 хв при безперервному перемішуванні.

Охолоджену суміш переносять у пробірку та центрифугують. Центрифугат відкидають. Цю операцію повторюють не менше трьох разів.

Для контролю повноти перетворення сульфатів у карбонати до невеликої частини осаду додають декілька крапель розчину 2 моль/дм³ хлоридної кислоти. Розчинення осаду вказує на повне перетворення сульфатів катіонів III аналітичної групи в карбонати. Осад карбонатів промивають холодною дистильованою водою та центрифугують. Центрифугат відкидають.

4. Розчинення осаду карбонатів

Осад, одержаний за п. 3, розчиняють у 15—20 краплях розчину 2 моль/дм³ ацетатної кислоти при нагріванні на водяній бані.

5. Виявлення і відокремлення барій(II)-катіонів

До 2—3 крапель розчину, одержаного за п. 4, додають 2 краплі розчину дикалію хромату. Утворення жовтого осаду вказує на присутність барій-іонів. Якщо вони присутні, то до всього розчину додають розчин дикалію хромату в такій кількості, щоб рідина над осадом була забарвлена в жовтий колір. Перевіряють повноту осадження ВаCrO₄. Осад відокремлюють центрифугуванням і відкидають.

6. Виявлення і відокремлення стронцій(II)-катіонів

До 3—4 крапель центрифугату, одержаного за п. 5, додають 3—4 краплі гіпсової води, нагрівають на водяній бані протягом 1—2 хв і залишають на декілька хвилин. Поява білої каламуті вказує на присутність стронцій(II)-катіонів.

Якщо стронцій(II)-катіони присутні, то до центрифугату додають 1,5 об'єму насиченого розчину амонію сульфату і нагрівають на водяній бані протягом 10—15 хв. Суміш центрифугують і осад не аналізують.

7. Визначення кальцій(II)-катіона

До 2—3 крапель центрифугату, одержаного за п. 6, додають 2—3 краплі розчину 2 моль/дм³ ацетатної кислоти і 4—5 крапель розчину амонію оксалату. Утворення білого осаду вказує на присутність Са²⁺-катіонів.

СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ I, II, III АНАЛІТИЧНИХ ГРУП

Після проведення попередніх випробувань в окремій пробі виявляють присутність іонів NH₄⁺ дією розчину луку при нагріванні. Якщо амоній-катіони знайдені, їх необхідно видалити з розчину, бо вони заважають виявленню К⁺-, Na⁺-іонів.

Для виявлення Na^+ -катіона до окремої порції розчину додають розчин K_2CO_3 і нагрівають до повного видалення амоніаку. Охолоджену суміш центрифугують. У центрифугаті — K^+ - і Na^+ -катіони, в осаді — оксиди, карбонати та основні солі катіонів II—III аналітичних груп. Потім центрифугат нейтралізують ацетатною кислотою, при необхідності упарюють, охолоджують і виявляють натрій-катіон дією розчинів $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ або $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$.

Для виявлення K^+ -катіона іони амонію видаляють з окремої порції досліджуваного розчину дією Na_2CO_3 при нагріванні до повного видалення амоніаку. Центрифугат нейтралізують CH_3COOH , при необхідності упарюють, охолоджують і виявляють K^+ -катіони дією розчинів $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ або мікрористалоскопічною реакцією з $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$.

Катіони II аналітичної групи осаджують з вихідного розчину дією розчину 2 моль/дм³ HCl у вигляді нерозчинних хлоридів (AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2). Осад, що при цьому утворився, відокремлюють і аналізують згідно з ходом аналізу суміші катіонів II аналітичної групи. Центрифугат містить катіони III групи (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}) та Pb^{2+} -іони, які осаджуються при дії хлоридної кислоти лише частково та заважають подальшому аналізу.

До центрифугату додають розчин етанолу та 1 моль/дм³ H_2SO_4 , при цьому утворюється осад (BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 , PbSO_4). Його промивають розчинами амонію ацетату або луку до повного видалення Pb^{2+} -катіонів. Осад, що залишився, аналізують згідно з ходом аналізу суміші катіонів III аналітичної групи.

Якщо аналізують суміш з осадом, то в осаді можливо знаходяться AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2 або BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 , PbSO_4 . У цьому випадку визначають катіони I аналітичної групи у вихідній суміші згідно з систематичним ходом аналізу катіонів I аналітичної групи. Потім до іншої порції вихідної суміші послідовно додають концентрований розчин HCl (до $\text{pH} \sim 2$), етанол і розчин 2 моль/дм³ H_2SO_4 . У цьому осаді залишаються AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 , PbSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 , а в розчині — катіони I аналітичної групи. Осад відділяють від розчину центрифугуванням, центрифугат не аналізують.

Осад обробляють гарячою водою, суміш центрифугують і в центрифугаті виявляють Pb^{2+} -катіон дією розчинів KI або K_2CrO_4 . Якщо Pb^{2+} -катіони присутні, то осад промивають гарячою водою до негативної проби на Pb^{2+} -іони в промивній рідині.

На осад, що залишився, діють концентрованим розчином амоніаку. При цьому AgCl розчиняється з утворенням комплексного катіону $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, а Hg_2Cl_2 перетворюється в суміш $\text{NH}_2\text{HgCl} \downarrow +$

+ Hg↓ чорного кольору. Почорніння осаду свідчить про присутність Hg_2^{2+} -катіонів. Осад відокремлюють центрифугуванням і в центрифугаті відкривають Ag^+ -катіон дією розчину HNO_3 .

Для відокремлення осаду $\text{NH}_2\text{HgCl}_2 + \text{Hg}$ його обробляють бромною водою при нагріванні в присутності HCl . При цьому суміш $\text{HgNH}_2\text{Cl} + \text{Hg}$ розчиняється. Розчин, що утворився, відокремлюють центрифугуванням і відкидають. В осаді, що залишився, сульфати катіонів III аналітичної групи BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 і PbSO_4 .

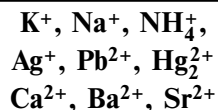
З осаду вилучають PbSO_4 . Для цього його обробляють 30 %-вим розчином $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ або надлишком розчину NaOH при нагріванні, охолоджують і центрифугують. Операцію повторюють декілька разів до негативної проби на Pb^{2+} -іони в центрифугаті.

Осад, що залишився, аналізують згідно із систематичним ходом аналізу суміші катіонів III аналітичної групи.

Систематичний хід аналізу суміші катіонів I, II, III аналітичних груп без осаду здійснюють відповідно до схеми 1.5, а суміші з осадом — до схеми 1.6.

Схема 1.5

Схема систематичного ходу аналізу суміші катіонів I, II і III аналітичних груп (без осаду)



№ етапу	Етапи дослідження
1	Виявлення іонів NH_4^+ в окремій пробі дією розчину лугу при нагріванні: $\text{NH}_4^+ \xrightarrow{\text{NaOH}, \Delta} \text{NH}_3 \uparrow$
2	Видалення іонів NH_4^+ з окремої проби перед виявленням K^+ -іонів дією розчину Na_2CO_3 при нагріванні: $\text{NH}_4^+ \xrightarrow{\text{Na}_2\text{CO}_3, \Delta} \text{NH}_3 \uparrow$ $\text{Me}^{n+} \xrightarrow{\text{Na}_2\text{CO}_3, \Delta} \text{осади оксидів, карбонатів та основних солей катіонів II, III аналітичних груп}$

Продовження схеми 1.5

№ етапу	Етапи дослідження
3	Нейтралізація розчину 2 розчином CH_3COOH (до $\text{pH} \sim 7$)
4	<p>Виявлення K^+-катіона в розчині 3 реагентами $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$:</p> $\text{K}^+ \xrightarrow{\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6} \text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \downarrow$ $\text{K}^+ \xrightarrow{\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]} \text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \downarrow$ $\text{K}^+ \xrightarrow{\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]} \text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6] \downarrow$
5	<p>Видалення NH_4^+-катіонів з окремої проби перед виявленням Na^+-іонів дією розчину K_2CO_3 при нагріванні:</p> $\text{NH}_4^+ \xrightarrow{\text{K}_2\text{CO}_3, \Delta} \text{NH}_3 \uparrow$ $\text{Me}^{n+} \xrightarrow{\text{K}_2\text{CO}_3, \Delta} \text{осади оксидів, карбонатів та основних солей катіонів II, III аналітичних груп}$
6	Нейтралізація розчину 5 розчином CH_3COOH (до $\text{pH} \sim 7$)
7	<p>Виявлення Na^+-катіона в розчині 6 реагентами $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$:</p> $\text{Na}^+ \xrightarrow{\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]} \text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6] \downarrow$ $\text{Na}^+ \xrightarrow{\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8} \text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \downarrow$
8	<p>Відокремлення катіонів II аналітичної групи з розчину, що аналізують, дією розчину HCl:</p> $\text{Ag}^+ \xrightarrow{\text{HCl}} \text{AgCl} \downarrow$ $\text{Pb}^{2+} \xrightarrow{\text{HCl}} \text{PbCl}_2 \downarrow$ $\text{Hg}_2^{2+} \xrightarrow{\text{HCl}} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow$ <p>Промивання осаду водою, що містить HCl</p>
9	Дослідження осаду 8 проводять за схемою систематичного ходу аналізу суміші катіонів II аналітичної групи

Закінчення схеми 1.5

№ етапу	Етапи дослідження
10	<p>Осадження катіонів III аналітичної та Pb^{2+}-іонів з центрифугату 8 дією розчину H_2SO_4 в присутності C_2H_5OH при нагріванні:</p> $Ba^{2+} \xrightarrow{H_2SO_4, \Delta} BaSO_4 \downarrow$ $Sr^{2+} \xrightarrow{H_2SO_4, \Delta} SrSO_4 \downarrow$ $Ca^{2+} \xrightarrow{H_2SO_4, C_2H_5OH, \Delta} CaSO_4 \downarrow$ $Pb^{2+} \xrightarrow{H_2SO_4, \Delta} PbSO_4 \downarrow$ <p>Промивання осаду водою, що містить H_2SO_4</p>
11	<p>Видокремлення $PbSO_4 \downarrow$ від осаду 10 дією 30 %-вого розчину NH_4CH_3COO з подальшим центрифугуванням:</p> $PbSO_4 \downarrow \xrightarrow{NH_4CH_3COO} [PbSO_4 \cdot Pb(CH_3COO)_2]$
12	Осад 11 досліджують відповідно до схеми систематичного ходу аналізу суміші катіонів III аналітичної групи

Схема 1.6

Схема систематичного ходу аналізу суміші катіонів I—III аналітичних груп з осадом

№ етапу	Етапи дослідження
1	<p>Виявлення NH_4^+-катіона в окремій пробі дією розчину луку при нагріванні:</p> $NH_4^+ \xrightarrow{NaOH, \Delta} NH_3 \uparrow$
2	<p>Видалення NH_4^+-катіонів з окремої проби перед виявленням K^+-катіонів дією розчину Na_2CO_3 при нагріванні:</p> $NH_4^+ \xrightarrow{Na_2CO_3, \Delta} NH_3 \uparrow$ $Me^{n+} \xrightarrow{Na_2CO_3, \Delta} \text{осади оксидів, карбонатів, основних солей, хлоридів та сульфатів катіонів II, III аналітичних груп}$

Продовження схеми 1.6

№ етапу	Етапи дослідження
3	Нейтралізація центрифугату 2 розчином CH_3COOH до $\text{pH} \sim 7$
4	<p>Виявлення K^+-катіона в центрифугаті 3 реагентами $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$:</p> $\text{K}^+ \xrightarrow{\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6} \text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \downarrow$ $\text{K}^+ \xrightarrow{\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]} \text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \downarrow$ $\text{K}^+ \xrightarrow{\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]} \text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6] \downarrow$
5	<p>Видалення NH_4^+-іонів з окремої проби перед виявленням Na^+-катіонів дією розчину K_2CO_3 при нагріванні:</p> $\text{NH}_4^+ \xrightarrow{\text{K}_2\text{CO}_3, \Delta} \text{NH}_3 \uparrow$ $\text{Me}^{n+} \xrightarrow{\text{K}_2\text{CO}_3, \Delta} \text{осади оксидів, карбонатів, основних солей, хлоридів та сульфатів катіонів II, III аналітичних груп}$
6	Нейтралізація розчину 5 розчином CH_3COOH (до $\text{pH} \sim 7$)
7	<p>Виявлення Na^+-катіона в розчині 6 реагентами $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$:</p> $\text{Na}^+ \xrightarrow{\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]} \text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6] \downarrow$ $\text{Na}^+ \xrightarrow{\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8} \text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \downarrow$
8	<p>Відокремлення катіонів II, III аналітичних груп з вихідної суміші дією розчинів 2 моль/дм³ HCl, 1 моль/дм³ H_2SO_4 в присутності етанолу при нагріванні. При цьому катіони II аналітичної групи утворюють осади AgCl, Hg_2Cl_2, PbCl_2, а також PbSO_4, а катіони III групи — BaSO_4, SrSO_4, CaSO_4</p>
9	<p>Відділення Pb^{2+}-катіонів промиванням осаду 8 гарячою водою:</p> $\text{PbCl}_2 \downarrow \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}, \Delta} \text{Pb}^{2+}$

Закінчення схеми 1.6

№ етапу	Етапи дослідження
10	<p>Виявлення Pb^{2+}-катиона в центрифугаті 9 дією розчинів K_2CrO_4 або KI:</p> $Pb^{2+} \xrightarrow{K_2CrO_4} PbCrO_4\downarrow$ $Pb^{2+} \xrightarrow{KI} PbI_2\downarrow$
11	<p>Відділення Ag^+-катионів і виявлення Hg_2^{2+}-катионів дією на осад 9 розчину амоніаку:</p> $AgCl\downarrow \xrightarrow{NH_3 \cdot H_2O} [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- \text{ (розчин)}$ $Hg_2Cl_2\downarrow \xrightarrow{NH_3 \cdot H_2O} [HgNH_2]Cl\downarrow + Hg\downarrow$
12	<p>Виявлення Ag^+-катиона дією на центрифугат 11 конц. HNO_3:</p> $[Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- \xrightarrow{\text{конц. } HNO_3} AgCl\downarrow$
13	<p>Відокремлення Hg_2^{2+}-катионів дією бромної води, HCl на осад 11 при нагріванні:</p> $[HgNH_2]Cl \xrightarrow{Br_2, HCl, \Delta} [HgCl_2]$ $Hg\downarrow \xrightarrow{Br_2, HCl, \Delta} [HgCl_2]$
14	<p>Відокремлення $PbSO_4\downarrow$ від осаду 13 дією 30 %-вого розчину NH_4CH_3COO з подальшим центрифугуванням:</p> $PbSO_4\downarrow \xrightarrow{NH_4CH_3COO} [PbSO_4 \cdot Pb(CH_3COO)_2]$ <p>Після центрифугування досліджують осад 13 сульфатів катионів III аналітичної групи за схемою систематичного ходу аналізу суміші катионів III аналітичної групи</p>

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

Запропонуйте хід аналізу розчинів, які містять іони:

- 1) Ag^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Na^+ ;
- 2) Hg_2^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , NH_4^+ ;
- 3) Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , K^+ ;
- 4) Pb^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , K^+ .

Ситуаційні задачі розв'язують за систематичним ходом аналізу суміші катионів I, II, III аналітичних груп.

СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ I—III АНАЛІТИЧНИХ ГРУП

Суміш катіонів I—III аналітичних груп, що аналізується, може бути з осадом і без осаду.

Осад може містити AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2 або BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 , PbSO_4 , Hg_2SO_4 .

Аналіз розчину без осаду

1. Попередні спостереження та дослідження

(Див. с. 35).

2. Виявлення NH_4^+ -катіона в окремій пробі

NH_4^+ -катіони виявляють дією надлишку розчину 2 моль/дм³ натрію або калію гідроксиду при нагріванні.

3. Виявлення калій-катіона

До 5—6 крапель розчину, що аналізують, додають 4—5 крапель розчину 2 моль/дм³ натрію карбонату. Суміш нагрівають на водяній бані до повного видалення амоніаку (якщо присутні іони NH_4^+). Осад оксидів, карбонатів, основних солей катіонів II та III груп відокремлюють центрифугуванням. Центрифугат нейтралізують ацетатною кислотою до нейтрального середовища (проба на лакмус), концентрують упарюванням і виявляють калій-катіон реакціями з $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ та $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

4. Виявлення натрій-катіона

До 5—6 крапель розчину, що аналізують, додають 4—5 крапель розчину 2 моль/дм³ калію карбонату. Суміш нагрівають на водяній бані до повного видалення амоніаку (якщо присутні іони NH_4^+). Осад оксидів основних солей та карбонатів катіонів II та III груп відокремлюють центрифугуванням. Центрифугат нейтралізують ацетатною кислотою до нейтрального середовища (проба на лакмус), концентрують упарюванням і виявляють Na^+ -катіон реакціями з $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ та $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$.

5. Проба на присутність у розчині катіонів II аналітичної групи

До 3—5 крапель розчину, що аналізують, додають 5—6 крапель розчину 2 моль/дм³ хлоридної кислоти. Утворення білого осаду або помутніння розчину свідчать про присутність у суміші катіонів II аналітичної групи.

6. Відокремлення катіонів II аналітичної групи

До 30—35 крапель розчину, що аналізують, додають 3—4 краплі концентрованої хлоридної кислоти, перемішують скляною паличкою, центрифугують та перевіряють повноту осадження.

Осад промивають дистильованою водою, яку підкислюють розчином 2 моль/дм³ хлоридної кислоти. В осаді — хлориди катіонів II групи, у центрифугаті — катіони I і III аналітичних груп та Pb²⁺-катіони, які не повністю осаджуються хлоридною кислотою.

Осад хлоридів катіонів II аналітичної групи аналізують у відповідності із систематичним ходом аналізу.

7. Проба на присутність у розчині катіонів III аналітичної групи

До 3—4 крапель центрифугату, одержаного за п. 6, додають по 3—5 крапель етилового спирту і розчину 1 моль/дм³ сульфатної кислоти та перемішують. Суміш нагрівають на водяній бані. Утворення осаду свідчить про присутність катіонів III аналітичної групи.

8. Відокремлення катіонів III аналітичної групи

До центрифугату, одержаного за п. 6, додають по 20—25 крапель етилового спирту та розчину 1 моль/дм³ H₂SO₄ та перемішують. Суміш нагрівають на водяній бані протягом 5 хв, центрифугують і перевіряють повноту осадження.

9. Відокремлення плюмбуму (II) сульфату

Осад, одержаний за п. 8, обробляють при нагріванні на водяній бані 15—20 краплями 30 %-вого розчину CH₃COONH₄, центрифугують і промивають дистильованою водою до негативної реакції на Pb²⁺-іони.

Осад сульфатів катіонів III групи аналізують згідно із систематичним ходом аналізу суміші катіонів III аналітичної групи.

Аналіз розчину з осадом

1. Попередні спостереження і випробування, визначення катіонів дробним методом виконують так, як при аналізі розчину без осаду.

2. Визначення NH₄⁺-катіонів дробним методом у досліджуваній суміші

В окремих порціях досліджуваної суміші характерною реакцією з розчином NaOH або KOH визначають NH₄⁺-катіони.

3. Виявлення калій-катіона

До 5—6 крапель суміші, що аналізують, додають 4—5 крапель розчину 2 моль/дм³ натрію карбонату. Суміш нагрівають на водяній бані до повного видалення амоніаку (якщо присутні іони NH₄⁺). Осад відділяють центрифугуванням. Центрифугат нейтралізують ацетатною кислотою до нейтрального середовища (проба на лакмус), концентрують упарюванням, охолоджують і визначають калій-катіон реакціями з NaHC₄H₄O₆ та Na₃[Co(NO₂)₆].

4. Виявлення натрій-катіона

До 5—6 крапель суміші, що аналізують, додають 4—5 крапель розчину 2 моль/дм³ калію карбонату. Суміш нагрівають на водяній бані до повного видалення амоніаку (якщо присутні іони NH₄⁺). Утворений осад відокремлюють центрифугуванням. Центрифугат нейтралізують ацетатною кислотою до нейтрального середовища (проба лакмусовим папером), концентрують випаровуванням, охолоджують і визначають Na⁺-катіон реакціями з K[Sb(OH)₆] та Zn(UO₂)₃(CH₃COO)₈.

5. Відділення катіонів II та III аналітичних груп

Суміш, що аналізують, перемішують, відбирають 30—35 крапель у конічну пробірку, нагрівають до кипіння, додають 3—4 краплі концентрованої HCl (pH ≈ 2), перемішують скляною паличкою і знову нагрівають. Охолоджену суміш центрифугують і перевіряють повноту осадження катіонів II аналітичної групи. У цю ж пробірку додають по 10—15 крапель етилового спирту та розчину 1 моль/дм³ сульфатної кислоти та перемішують. Суміш нагрівають на водяній бані протягом 5 хв, охолоджують і центрифугують. Перевіряють повноту осадження катіонів III аналітичної групи. Осад відділяють центрифугуванням, промивають дистильованою водою, яка містить кілька крапель розчину 1 моль/дм³ H₂SO₄. У центрифугаті — катіони I аналітичної групи, в осаді — хлориди II групи, сульфати III групи і PbSO₄.

6. Виявлення і видалення плюмбум(II)-катіонів

Осад, який одержано за п. 5, обробляють 8—10 краплями дистильованої води і нагрівають на водяній бані при помішуванні протягом 2—3 хв. Гарячий розчин центрифугують. У центрифугаті виявляють Pb²⁺-катіон дією розчинів KI або K₂CrO₄.

Якщо Pb²⁺-іони виявлені, то їх відокремлюють промиванням осаду порціями гарячої води до повного видалення (негативна реакція з хромат-іонами). Центрифугат відкидають, осад аналізують.

7. Відокремлення і виявлення димеркурій(I)-катіонів

До осаду, одержаного за п. 6, додають 10—15 крапель 25 %-вого розчину амоніаку і ретельно перемішують. Почорніння осаду свідчить про присутність Hg₂²⁺-катіонів. Осад відділяють центрифугуванням. У центрифугаті визначають аргентум-катіон.

8. Визначення аргентум-катіона

До 2—3 крапель центрифугату, який одержано за п. 7, додають краплями концентровану нітратну кислоту (до кислій реакції). Утворення білого осаду або каламуті вказує на присутність Ag⁺-катіонів у розчині.

9. Відокремлення Hg, HgNH₂Cl

Осад, який одержано за п. 7, переносять у фарфорову чашку, обробляють при нагріванні 10—15 краплями бромної води в присутності HCl. Суміш кип'ять до зникнення чорних частинок в осаді і видалення надлишку броду. Після охолодження суміш центрифугують. Центрифугат відкидають. В осаді — сульфати катіонів III аналітичної групи і PbSO₄.

10. Відокремлення PbSO₄

Осад, одержаний за п. 9, обробляють при нагріванні на водяній бані 15—20 краплями 30 %-вого розчину амонію ацетату, центрифугують і промивають дистильованою водою до негативної реакції на Pb²⁺-катіони.

11. Визначення катіонів III аналітичної групи

Осад, одержаний за п. 10, аналізують у відповідності із систематичним ходом аналізу суміші катіонів III аналітичної групи.

КАТІОНИ IV АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ Al³⁺, Cr³⁺, Zn²⁺, Sn²⁺, Sn (IV), As (V), As (III)

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

До IV групи належать катіони *p*-елементів: Al³⁺, Sn²⁺, Sn (IV), As (V), As (III) і *d*-елементів: Zn²⁺, Cr³⁺.

Катіони *p*- і *d*-елементів мають сильну поляризуючу дію, що сприяє утворенню багатьох малорозчинних сполук (сульфіди, фосфати, карбонати, гідроксиди тощо).

Іони *p*-елементів (Sn, As) та *d*-елементів (Cr) з незавершеним 18-електронним шаром легко вступають в окисно-відновні реакції, що застосовується в аналізі для виявлення та відокремлення цих іонів.

Гідроксиди катіонів IV групи — амфотерні, тому при дії надлишку розчину NaOH переходять у відповідні гідроксоаніони.

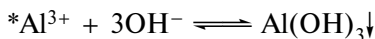
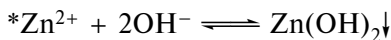
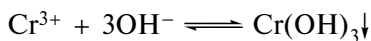
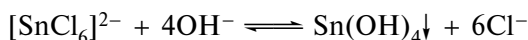
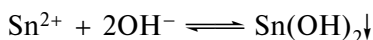
Груповим реагентом цієї групи є розчин 6 моль/дм³ NaOH разом із 3 %-вим розчином H₂O₂. Під час дії групового реагенту спочатку випадають осадиди гідроксидів, які розчиняються в надлишку NaOH. Присутність H₂O₂ сприяє утворенню гідроксо- та оксоаніонів цих елементів у найвищих ступенях окиснення. При цьому катіони V—VI аналітичних груп осаджуються у вигляді гідроксидів, а гідроксо- та оксоаніони IV аналітичної групи залишаються в розчині. Ці аніони мають здатність до гідролізу, але

в різних ступенях, що використовується в систематичному ході аналізу для відділення $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ - та $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ -іонів у вигляді відповідних гідроксидів.

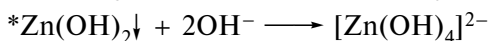
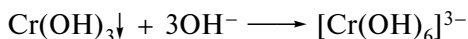
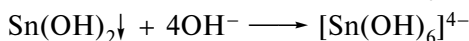
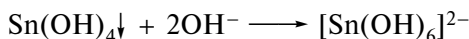
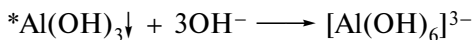
РЕАКЦІЇ КАТІОНІВ IV АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Дія групового реагенту (надлишок розчину 6 моль/дм³ натрію гідроксиду і 3 %-вого розчину гідрогену пероксиду)

Катіони IV аналітичної групи з розчинами натрію або калію гідроксидів утворюють осаді гідроксидів:

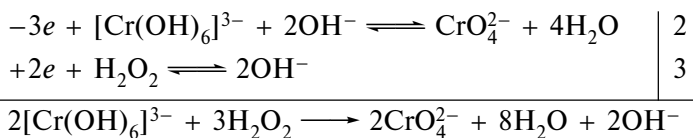


Гідроксиди катіонів IV аналітичної групи мають амфотерні властивості, тому розчиняються в надлишку лугу:

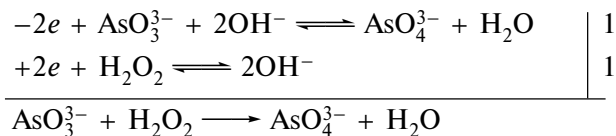
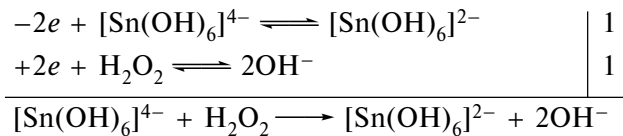


Арсен, як елемент побічної підгрупи V групи періодичної системи, має чітко виражені неметалічні властивості. Це призводить до того, що і в розчинах кислот і лугів він знаходиться переважно у вигляді аніонів: AsO_3^{3-} та AsO_4^{3-} .

Гідрогену пероксид, який входить до складу групового реагенту, окиснює гідроксо- та оксоаніони, що утворилися, до вищих ступенів окиснення:



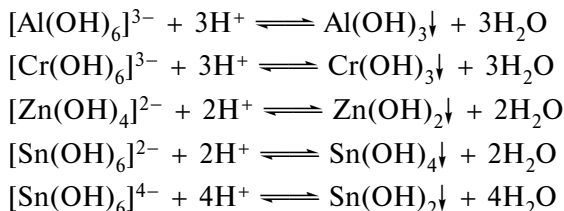
Розчин при цьому забарвлюється в жовтий колір. Цю реакцію використовують для визначення Cr^{3+} -іонів.



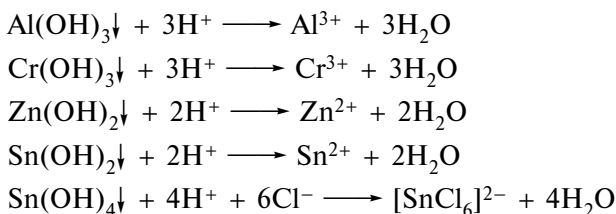
Реакції утворення осадів $\text{Al}(\text{OH})_3$ та $\text{Zn}(\text{OH})_2$ при дії розчину NaOH та їх подальше розчинення при дії надлишку розчину NaOH використовує ДФУ для ідентифікації алюміній(III)- та цинк(II)-катіонів у лікарських препаратах.

Властивості розчинів $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{4-}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ -іонів

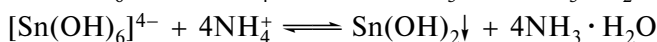
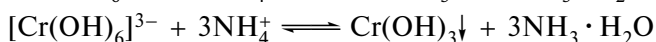
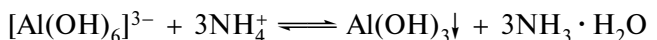
Гідроксоаніони катіонів IV аналітичної групи стійкі тільки в сильнолужних середовищах. При зниженні рН розчинів, наприклад, при додаванні хлоридної кислоти спочатку утворюються осадки відповідних гідроксидів:



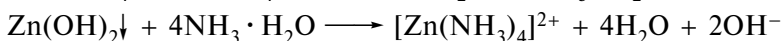
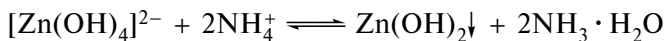
При подальшому зменшенні рН осадки розчиняються:



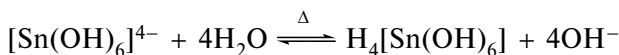
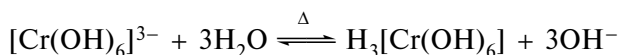
Дія концентрованого розчину NH_4Cl призводить до утворення осадів відповідних гідроксидів за рахунок взаємного посилення гідролізу гідроксоаніонів та іону амонію:



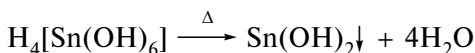
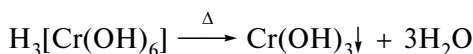
При взаємодії NH_4Cl з $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ -іонами осад $\text{Zn}(\text{OH})_2$ не утворюється, тому що він розчиняється в розчинах солей амонію:



На відміну від інших гідроксоаніони $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ і $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{4-}$ при кип'ятінні необоротно гідролізують:



Одержані кислоти нестійкі та руйнуються:

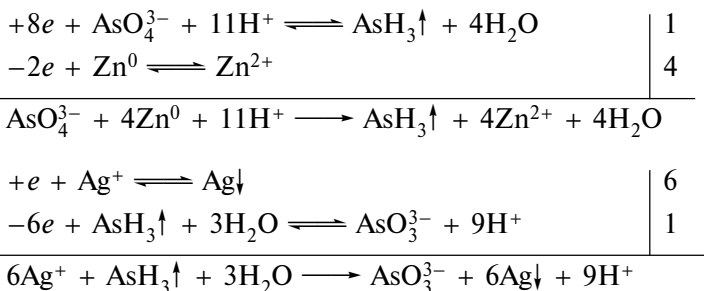


Реакції сполук арсену

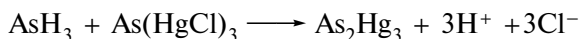
1. *Відновлення As (III) і As (V) до AsH_3

Малі кількості арсену визначають у кислому середовищі, для цього відновлюють As (III) і As (V) металічним цинком до газоподібного арсину AsH_3 .

Почорніння фільтрувального паперу, змоченого розчином AgNO_3 , свідчить про присутність AsH_3 . При цьому Ag^+ -катіони відновлюються до металічного срібла:

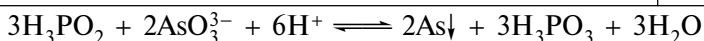
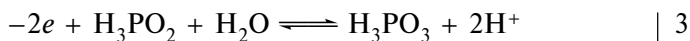
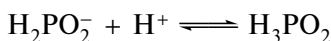


Визначати AsH_3 можливо також за допомогою паперу, змоченого розчином HgCl_2 , при цьому в залежності від кількості арсену утворюються продукти оранжевого та жовтого кольору:



2. *Відновлення сполук As (III) і As (V) до As^0

Сполуки арсену в середовищі HCl при нагріванні відновлюються розчином стануму (II) хлориду, H_3PO_2 та її солями. У фармацевтичній хімії часто як відновник використовують NaH_2PO_2 :



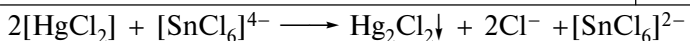
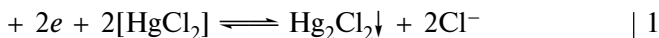
Арсен(III)- і арсен(V)-катиони виявляють за появою чорного осаду або при забарвленні розчину в коричневий колір. У разі виявлення домішок арсену до розчину додають діетиловий ефір. У цьому випадку на межі розподілу фаз з'являється бура плівка. Цю реакцію ДФУ використовує для ідентифікації арсену в лікарських препаратах, для виявлення домішок арсену в препаратах Sb , Bi , Hg , Ag .

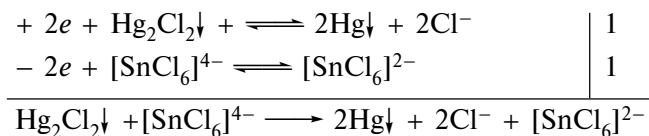
Крім зазначених реакцій 1 і 2 існує ряд якісних реакцій на триоксоарсенат(III)- та тетраоксоарсенат(V)-іони, які розглядаються в ході аналізу аніонів.

Реакція станум (II)-катиона

Дія ртуті (II) хлориду

Sn^{2+} -катиони відновлюють ртуті(II)-іони до димертуті(І)-іонів (білий осад Hg_2Cl_2), осад швидко чорніє внаслідок подальшого відновлення Hg_2^{2+} -катионів до металічної ртуті:

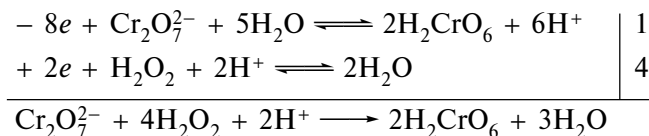




Реакції хром (III)-катіона

1. Утворення тетраоксопероксохроматної (VI) кислоти

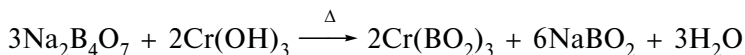
У кислому середовищі дихромат(VI)-іони перетворюються на H_2CrO_6 , яка має інтенсивне синє забарвлення:



Тетраоксопероксохроматна (VI) кислота у водних розчинах нестійка. Тому для підвищення стійкості її екстрагують органічними розчинниками, наприклад аміловим спиртом $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$, етером тощо, з якими вона утворює комплексні сполуки $[\text{CrO}(\text{L})(\text{O}_2^-)_2]$, де ліганд L — молекула органічного розчинника.

2. Утворення забарвлених перлин бури із солями хрому

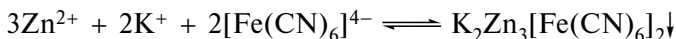
Натрію тетраборат $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ при сплавленні зі сполуками хром(III)-катіонів утворює перлини бури, забарвлені в смарагдово-зелений колір:



Реакції цинк(II)-катіона

1. *Дія розчину калію гексаціаноферату (II) $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

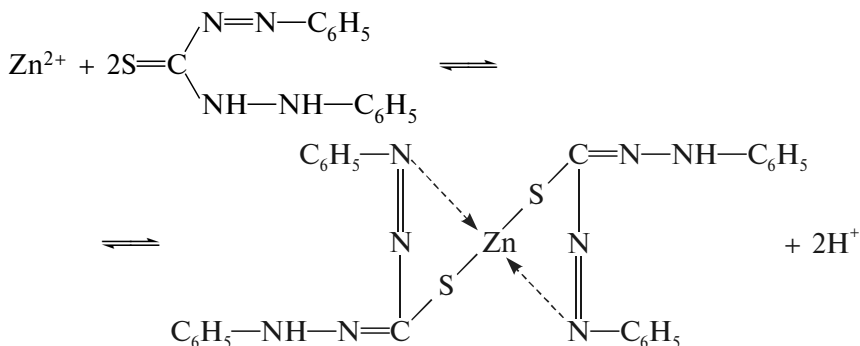
У слабкокислому середовищі цинк(II)-іони утворюють з калію гексаціанофератом (II) білий осад подвійної солі:



Реакція може використовуватися для виявлення цинк(II)-іонів у присутності алюміній-іонів, які з цим реагентом не утворюють осад.

2. Дія дитизону

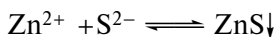
Дитизон (дифенілтіокарбазон) утворює з цинк(II)-катіонами в хлороформі або в CCl_4 внутрішньокмлексну сіль яскраво-червоного кольору:



Реакцію виконують в амоніачному буферному розчині. Ця реакція дозволяє виявляти цинк(II)-катиони в присутності інших катіонів IV групи.

3. *Дія сульфідів

Сульфід-іони з цинк(II)-катионами утворюють білий драглистий осад:

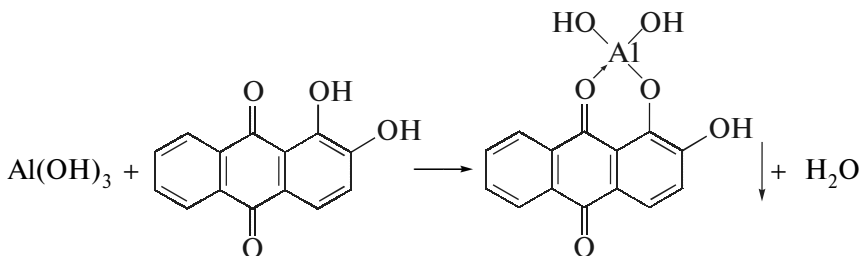


Осад розчиняється в сильних кислотах (HCl тощо), але не розчиняється в ацетатній кислоті.

Реакції алюміній (III)-катиона

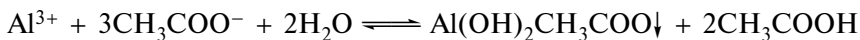
1. Дія алізарину

Алізарин (1,2-діоксіантрахінон) у лужному середовищі утворює з Al^{3+} -іонами внутрішньокмплесну сіль яскраво-червоного кольору, яку називають «алюмінієвим лаком»:



2. Дія розчину натрію ацетату

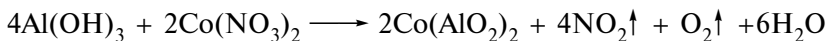
Алюміній(III)-катиони з натрію ацетатом при нагріванні утворюють білий осад основної солі:



Реакціями 1, 2 виявляють алюміній(III)-катіони після відокремлення їх від інших катіонів IV групи.

3. Дія кобальту (II) нітрату на солі алюмінію

Цю реакцію виконують сухим способом. Сполуки алюмінію при прожарюванні з $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ забарвлюються в синій колір внаслідок утворення кобальту (II) діоксоалюмінату (III), який називається «тенарова синь»:



Дія деяких реагентів на катіони IV групи наведена в табл.1.7.

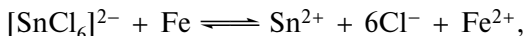
СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ IV АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

При систематичному ході аналізу суміші катіонів IV аналітичної групи As(III)- та As(V)-катіони виявляють дробним методом в окремій пробі. Їх відновлюють до AsH_3 металічним цинком у хлоридному розчині.

Після цього на розчин діють груповим реагентом — розчином 6 моль/дм³ NaOH та 3 %-вим розчином гідрогену пероксиду, при цьому катіони IV аналітичної групи залишаються в розчині у вигляді гідроксо- та оксоаніонів у вищих ступенях окиснення. Надлишок H_2O_2 видаляють кип'ятінням досліджуваного розчину до припинення виділення бульбашок діоксигену. Жовте забарвлення розчину свідчить про присутність CrO_4^{2-} -аніона. Інші аніони: AsO_4^{3-} , $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ — безбарвні.

Використовують здатність $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ - та $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ -іонів до гідролізу і відокремлюють їх у вигляді осадів відповідних гідроксидів. Для цього до розчину додають невелику кількість кристалів NH_4Cl , нагрівають і центрифугують.

У центрифугаті відкривають цинк(II)-катіони дією розчину дитизону або розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Осад, що складається з $\text{Al}(\text{OH})_3$ та $\text{Sn}(\text{OH})_4$, розчиняють у розчині 2 моль/дм³ HCl. В окремій порції розчину відкривають алюміній(III)-катіони дією алізарину або натрію ацетату. Станум-іони знаходяться у вищому ступені окиснення, перед виявленням їх відновлюють до станум(II)-катіонів кип'ятінням із залізними ошурками в середовищі HCl:



а потім виявляють дією розчину солі меркурій(II)-іонів.

Дія деяких реагентів

Реагент	Катіони		
	As (III) AsO ₃ ³⁻	As (V) AsO ₄ ³⁻	Al ³⁺
КОН або NaOH	—	—	Al(OH) ₃ — білий осад, розчиняється в надлишку реагенту
H ₂ O ₂ в лужному середовищі	AsO ₄ ³⁻ — безбарвний розчин	AsO ₄ ³⁻ — безбарвний розчин	[Al(OH) ₆] ³⁻ — безбарвний розчин
K ₄ [Fe(CN) ₆]	—	—	—
CH ₃ COONa	—	—	Al(OH) ₂ CH ₃ COO — білий осад, розчиняється в кислотах та лугах
HgCl ₂	—	—	—
Zn, HCl	AsH ₃ — газ з характерним запахом	AsH ₃ — газ з характерним запахом	—
Дитизон у CCl ₄ або у CHCl ₃	—	—	—
Алізарин	—	—	«Алюмінієвий лак» — осад яскраво-червоного кольору
Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	—	—	—

Таблиця 1.7

на катіони IV аналітичної групи

Катіони			
Cr^{3+}	Zn^{2+}	Sn^{2+}	Sn (IV) $[\text{SnCl}_6]^{2-}$
Cr(OH)_3 — зелений осад, розчиняється в надлишку реагенту	Zn(OH)_2 — білий осад, розчиняється в надлишку реагенту	Sn(OH)_2 — білий осад, розчиняється в надлишку реагенту	Sn(OH)_4 — білий осад, розчиняється в надлишку реагенту
CrO_4^{2-} — жовтий розчин	$[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$ — безбарвний розчин	$[\text{Sn(OH)}_6]^{4-}$ — безбарвний розчин	$[\text{Sn(OH)}_6]^{2-}$ — безбарвний розчин
—	$\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe(CN)}_6]_2$ — білий осад, розчиняється в HCl	$\text{Sn}_2[\text{Fe(CN)}_6]$ — білий осад, розчиняється в HCl	$\text{Sn}_2[\text{Fe(CN)}_6]$ — білий осад, розчиняється в HCl
—	—	—	—
—	—	Hg — чорний осад	—
—	—	—	—
—	Цинк дитизонат. Розчин яскраво-червоного кольору	—	—
—	—	—	—
$\text{Cr(VO}_2)_3$ — смарагдово-зелена перлина	—	—	—

Систематичний хід аналізу суміші катіонів IV групи здійснюють відповідно до схеми 1.7.

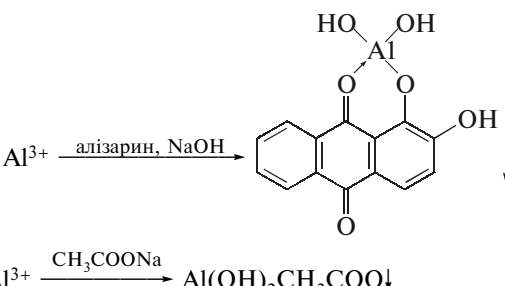
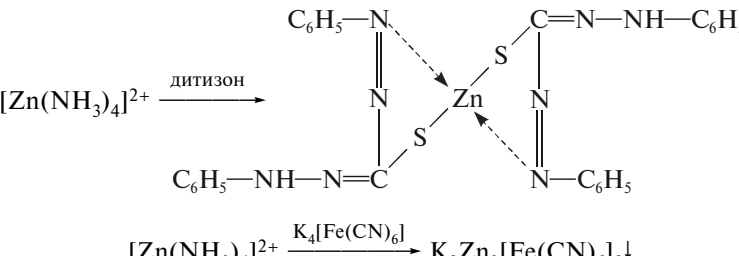
Схема 1.7

Схема систематичного ходу аналізу катіонів IV аналітичної групи



№ етапу	Етапи дослідження
1	<p>Виявлення As(III)-, As(V)-іонів в окремій пробі дією металічного цинку в середовищі HCl:</p> $\text{As (III), (V)} \xrightarrow{\text{Zn; HCl}} \text{AsH}_3 \uparrow$ <p>Папір просочений AgNO₃ $\xrightarrow{\text{AsH}_3 \uparrow}$ Ag↓ (чорний) (реакція Гутцайта)</p> <p>Папір просочений [HgCl₂] $\xrightarrow{\text{AsH}_3 \uparrow}$ $\begin{cases} \text{AsH}_2(\text{HgCl}) \downarrow \\ \text{AsH}(\text{HgCl})_2 \downarrow \\ \text{As}(\text{HgCl})_3 \downarrow \\ \text{As}_2\text{Hg}_3 \downarrow \end{cases}$ (реакція Зангер—Блека) (жовто-коричневий)</p>
2	<p>Дія надлишку 6 моль/дм³ NaOH в присутності H₂O₂ на катіони IV аналітичної групи при нагріванні:</p> $\text{Al}^{3+} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow \xrightarrow{\text{надл. NaOH}} [\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ $\text{Zn}^{2+} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow \xrightarrow{\text{надл. NaOH}} [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ $\text{Cr}^{3+} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow \xrightarrow{\text{надл. NaOH, H}_2\text{O}_2, \Delta} \text{CrO}_4^{2-}$ $\text{Sn}^{2+} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{Sn}(\text{OH})_2 \downarrow \xrightarrow{\text{надл. NaOH, H}_2\text{O}_2, \Delta} [\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ $\text{Sn (IV)} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{Sn}(\text{OH})_4 \downarrow \xrightarrow{\text{надл. NaOH}} [\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ $\text{As (III)} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{AsO}_3^{3-} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2, \Delta} \text{AsO}_4^{3-}$ $\text{As (V)} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{AsO}_4^{3-} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2, \Delta} \text{AsO}_4^{3-}$

Закінчення схеми 1.7

№ етапу	Етапи дослідження
3	<p>Відділення гідроксоаніонів $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$; $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ з розчину 2 дією кристалічного NH_4Cl при нагріванні:</p> $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-} \xrightarrow{\text{NH}_4\text{Cl}, \Delta} \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow$ $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-} \xrightarrow{\text{NH}_4\text{Cl}, \Delta} \text{Sn}(\text{OH})_4\downarrow$
4	<p>Розчинення осаду 3 дією 2 моль/дм³ HCl:</p> $\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow \xrightarrow{\text{HCl}} \text{Al}^{3+}$ $\text{Sn}(\text{OH})_4\downarrow \xrightarrow{\text{HCl}} [\text{SnCl}_6]^{2-}$
5	<p>Виявлення Al^{3+}-катіона дією на розчин 4 алізарину або натрію ацетату:</p> <div style="text-align: center;">  <p>The diagram shows the reaction of Al^{3+} with alizarin and NaOH to form a complex where the aluminum atom is coordinated to two hydroxyl groups and two oxygen atoms of the alizarin molecule. Below this, the reaction with CH_3COONa is shown to form $\text{Al}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}^-$.</p> </div>
6	<p>Виявлення $\text{Sn}(\text{IV})$-іонів дією розчину солі меркурій(II)-катіонів на прокип'ячений із залізними ошурками в середовищі HCl розчин 4:</p> $[\text{SnCl}_6]^{2-} \xrightarrow{\text{Fe}, \text{HCl}; \Delta} \text{Sn}^{2+} \xrightarrow{\text{HgCl}_2} \text{Hg}\downarrow$
7	<p>Виявлення Zn^{2+}-катіона в центрифугаті 3 дією розчину дитизону, або $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:</p> <div style="text-align: center;">  <p>The diagram shows the reaction of $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ with dithizon to form a complex where the zinc atom is coordinated to two sulfur atoms and two nitrogen atoms of the dithizon molecule. Below this, the reaction with $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ is shown to form $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\downarrow$.</p> </div>

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Груповий реагент на катіони IV аналітичної групи. Відношення осадів гідроксидів катіонів IV аналітичної групи до надлишку реагенту.
2. З якою метою в систематичному ході аналізу катіонів IV групи поряд з груповим реагентом додають гідрогену пероксид?
3. Гідроліз солей. Константа та ступінь гідролізу, фактори, що впливають на ступінь гідролізу.
4. На яких властивостях засноване відокремлення $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ і $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ від інших іонів?
5. Реакції виявлення As(III)- і As(V)-іонів.
6. Реакції перетворення та виявлення станум(II)-іонів в систематичному ході аналізу.
7. Реакції виявлення Al^{3+} -, Zn^{2+} -іонів.

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

Запропонуйте хід аналізу розчинів, які містять іони:

- 1) Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} ;
- 2) As (V), Sn (IV), Al^{3+} ;
- 3) As (III), Sn (IV), Zn^{2+} ;
- 4) Zn^{2+} , Cr^{3+} , Sn (IV).

Ситуаційні задачі розв'язують за систематичним ходом аналізу суміші катіонів IV аналітичної групи.

ПРАКТИЧНА РОБОТА

1. Дія розчину NaOH

До 3—4 крапель розчинів солей катіонів IV аналітичної групи додають по 3—4 краплі розчину натрію гідроксиду.

Зазначте колір осадів, що утворилися.

Досліджують відношення осадів до дії надлишку розчинів натрію гідроксиду та мінеральної кислоти.

2. Вивчення властивостей розчинів $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ -, $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ -, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ -, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{4-}$ -, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ -іонів

До 5—6 крапель солей Al^{3+} -, Cr^{3+} -, Zn^{2+} -, Sn^{2+} -, Sn(IV)-іонів додають надлишок розчину натрію гідроксиду до розчинення осадів гідроксидів, які спочатку утворилися.

Отримані розчини поділяють на три частини: одну частину нагрівають, до другої — додають трохи твердого амонію хлориду і нагрівають, до третьої — додають краплями розчин хлоридної кислоти.

Зазначте аналітичні ефекти.

3. Відновлення As(III)- і As(V)-іонів до AsH₃

(Сполуки арсену — сильна отрута!)

У пробірку поміщають гранулу металічного цинку, додають 10—15 крапель розчину 2 моль/дм³ хлоридної кислоти, 5 крапель розчину натрію триоксоарсенату (III). Пробірку закривають сухою смужкою фільтрувального паперу, яку завчасно просочили розчином меркурію (II) хлориду.

Зазначте аналітичний ефект.

4. Окиснення солей стануму солями меркурій(II)-катіона

До 2—3 крапель розчину солі станум(II)-іону додають 2—3 краплі розчину солі Hg²⁺.

Зазначте аналітичний ефект.

5. Окиснення хром(3+)-катіона гідрогену пероксидом

До 2—3 крапель розчину солі хром(III)-іонів додають 5—6 крапель розчину 2 моль/дм³ натрію гідроксиду, 2—3 краплі 3 %-вого розчину гідрогену пероксиду і нагрівають декілька хвилин на водяній бані до переходу зеленого забарвлення розчину в жовте.

6. Утворення тетраоксопероксохроматної (VI) кислоти

2—3 краплі розчину дикалію хромату (VI) підкислюють 2 краплями мінеральної кислоти, додають 4—5 крапель амілового спирту і краплю гідрогену пероксиду.

Зазначте аналітичний ефект.

7. Дія розчину калію гексаціаноферату (II) K₄[Fe(CN)₆] на розчин солі цинку

До 2—3 крапель солі цинку додають 2 краплі розчину K₄[Fe(CN)₆].

Зазначте аналітичний ефект.

Досліджують розчинність одержаного осаду в розведеній HCl.

8. Дія дитизону на розчин солі цинку

До 8 крапель розчину солі цинку додають 5 крапель амоніачного буферного розчину і 5 крапель розчину дитизону.

Зазначте аналітичний ефект.

9. Дія алізарину на розчин солі алюмінію

До 2—3 крапель розчину солі алюмінію додають 10 крапель розчину амоніаку, 2 краплі алізарину. При появі фіолетового забарвлення додають краплями розчин CH₃COOH до переходу фіолетового забарвлення в червоне.

10. Дія розчину натрію ацетату на розчин солі алюмінію

До 2—3 крапель розчину солі алюмінію додають 2—3 краплі розчину натрію ацетату і нагрівають на водяній бані.

Зазначте аналітичний ефект.

11. Утворення кобальту (II) діоксоалюмінату (III)

До 2—3 крапель розчину солі алюмінію додають 2 краплі розчину амоніаку. Осад $\text{Al}(\text{OH})_3$ відфільтровують, обережно висушують, змочують розведеним розчином $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, висушують і прожарюють у полум'ї газового пальника.

12. Утворення кольорових перлин бури із солями хрому

Прожарюють вушко платинової (або ніхромової) дротинки до червоного кольору, доторкуються ним до твердого натрію тетраборату і прожарюють у полум'ї газового пальника, доки маса не перестане пінитися. Охолоджують одержану склоподібну масу, беруть небагато осаду $\text{Cr}(\text{OH})_3$, знову прожарюють. Після охолодження зазначають колір перлини у світлі, що проходить.

13. Дія розчину натрію сульфіді на розчин солі цинку

(Див. ДФУ, с. 73).

14. Відновлення As (III) і As (V) до As

(Див. ДФУ, с. 68).

**СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ
СУМІШІ КАТІОНІВ IV АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ****1. Попередні спостереження і випробування**

(Див. с. 35).

2. Виявлення арсену (III) і арсену (V) в окремій пробі**3. Дія групового реагенту**

У пробірку відбирають 20—25 крапель вихідного розчину, додають краплями розчину 6 моль/дм³ натрію гідроксиду до утворення осаду, а потім — до повного його розчинення. До цього розчину додають 5 крапель 3 %-вого розчину гідрогену пероксиду, перемішують і нагрівають на водяній бані до повного руйнування гідрогену пероксиду (припинення виділення бульбашок діоксигену з розчину).

4. Видалення алюміній(III)- та станум(IV)-іонів у вигляді гідроксидів

До розчину, який одержано за п. 3, додають декілька кристалів амонію хлориду і нагрівають. Осад, що містить $\text{Al}(\text{OH})_3$ і $\text{Sn}(\text{OH})_4$, відокремлюють центрифугуванням і промивають дистильованою водою.

5. Розчинення осадів $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$ у хлоридній кислоті

Осад, який одержано за п. 4, розчиняють у розчині 2 моль/дм³ хлоридної кислоти.

6. Виявлення алюміній(III)-катіона

В окремих порціях розчину, одержаного за п. 5, виявляють алюміній(III)-іони дією розчинів алізарину або натрію ацетату і виконують реакцію утворення тенарової сині.

7. Виявлення станум(II)-катіонів

До частини розчину, одержаного за п. 5, додають 3—4 краплі розчину 2 моль/дм³ хлоридної кислоти, залізні ошурки, кип'ятять 3 хв, центрифугують. У центрифугаті виявляють станум(II)-іони дією солей меркурій(II)-катіонів.

8. Виявлення цинк(II)-катіона

У центрифугаті, одержаному за п. 4, виявляють цинк(II)-іони реакцією з розчинами $K_4[Fe(CN)_6]$ або дитизону.

КАТІОНИ V АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , $Sb(III)$, $Sb(V)$, Bi^{3+}

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

До V аналітичної групи належать катіони *s*-елементів — Mg^{2+} , *p*-елементів — $Sb(III)$, $Sb(V)$, Bi^{3+} та *d*-елементів Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} . Внаслідок сильної поляризуючої дії катіонів V аналітичної групи багато їх сполук (гідроксиди, сульфідні, фосфати) не розчиняються у воді. У воді розчиняються хлориди, броміди, нітрити, нітрати, ацетати, сульфати.

Груповим реагентом є концентрований розчин амоніаку, що осаджує катіони V аналітичної групи у вигляді гідроксидів, нерозчинних у надлишку реагенту (за винятком гідроксидів $Sb(III)$ і $Sb(V)$).

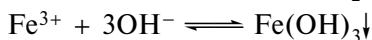
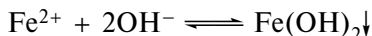
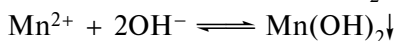
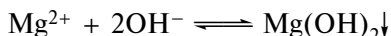
Подальший хід аналізу катіонів V аналітичної групи базується на різній розчинності гідроксидів цих катіонів у концентрованих солях амонію, кислотах, а також на використанні різних окисно-відновних реакцій і реакцій осадження цих катіонів.

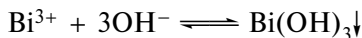
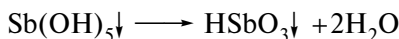
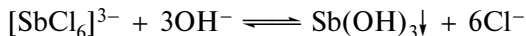
Сполуки ферум(III)-катіона — жовто-бурого кольору, а ферум(II)-катіона — світло-зеленого; сполуки інших катіонів білі, а їх розчини — безбарвні.

РЕАКЦІЇ КАТІОНІВ V АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

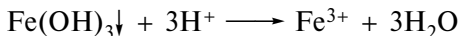
Дія розчинів натрію гідроксиду або калію гідроксиду

$NaOH$ або KOH утворюють білі аморфні осадки гідроксидів з Mg^{2+} , Bi^{3+} , Sb -катіонами; зелені — феруму (II) гідроксиду та червоно-бурі — феруму (III) гідроксиду:

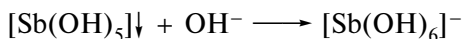
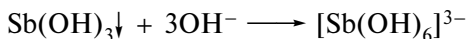




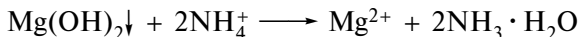
Усі гідроксиди катіонів V аналітичної групи розчиняються в кислотах, наприклад:



Гідроксиди Sb(III)- і Sb(V)-катіонів за рахунок амфотерних властивостей розчиняються в надлишку лугів:



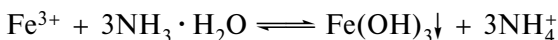
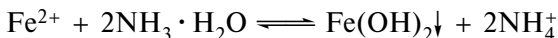
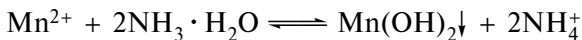
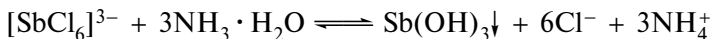
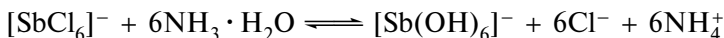
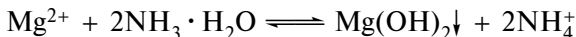
Магнію (II), мангану (II) і феруму (II) гідроксиди розчинні також у насиченому розчині NH_4Cl , наприклад:



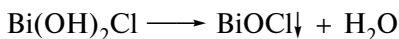
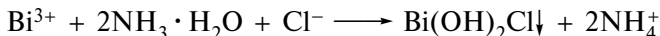
Цю реакцію використовують для відокремлення магній(II)-катіонів від інших катіонів V аналітичної групи в систематичному ході аналізу.

Дія розчину амоніаку

При дії розчину амоніаку на розчини катіонів V аналітичної групи випадають осади відповідних гідроксидів:

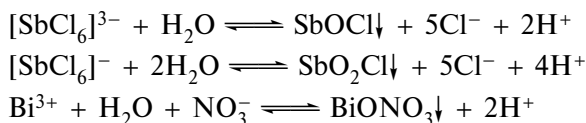


Бісмут(III)-катіони при дії розчину амоніаку утворюють білий осад основної солі, склад якої змінюється залежно від концентрації розчину та температури:



Гідроліз солей стибій(III)-, стибій(V)- та бісмут(III)-катіонів

Соли бісмут(III)-, стибій(III)-, стибій(V)-катіонів гідролізують із утворенням білих осадів основних солей:

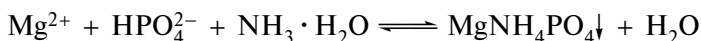


Усі осадки розчинні в кислотах.

Реакції магній(II)-катіона

1.* Дія розчину натрію гідрогенфосфату Na_2HPO_4

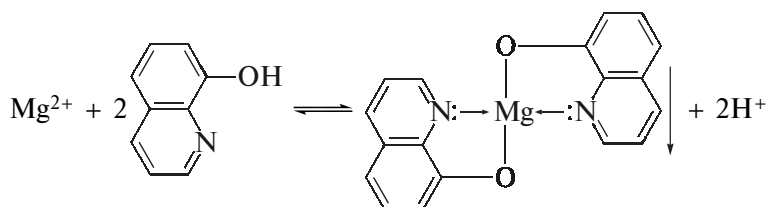
Магній(II)-катіони утворюють з розчином натрію гідрогенфосфату в присутності амоніачного буферного розчину білий кристалічний осад амоніймагнію фосфату:



Цю реакцію можна провести як мікрокристалоскопічну. Кристали MgNH_4PO_4 , які утворюються під час швидкої кристалізації, мають характерну форму.

2.* Дія розчину 8-гідроксихіноліну

Магній(II)-катіони з 8-гідроксихіноліном в лужному середовищі (рН 8—13) утворюють жовто-зелений кристалічний осад внутрішньокмлексної сполуки:



Проведенню реакції перешкоджає присутність Co^{2+} -, Mn^{2+} -, Fe^{3+} -іонів тощо, які також утворюють осад з 8-гідроксихіноліном.

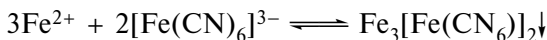
Чутливість реакції підвищується, якщо екстрагувати магнію 8-гідроксихінолят розчином 0,2 моль/дм³ *n*-бутіламіну у хлороформі в присутності триетаноламіну при рН = 10,5...11,5. Спостерігають забарвлення органічного шару в жовто-зелений колір.

Реакцію з розчином Na_2HPO_4 ДФУ використовує для ідентифікації магній(II)-катіонів у лікарських препаратах, а реакцію з 8-гідроксихіноліном — для визначення на граничний вміст домішок магній-іонів у лікарських субстанціях.

Реакція ферум(II)-катиона

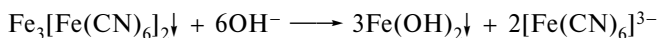
*Дія розчину калію гексаціаноферату (III) $K_3[Fe(CN)_6]$

Ферум(II)-катиони утворюють з розчином калію гексаціаноферату (III) осад синього кольору турнбулеву синь:



Реакція специфічна на Fe^{2+} -катиони і дозволяє виявити їх дробним методом.

Осад не розчиняється в кислотах. У лугах він розкладається:

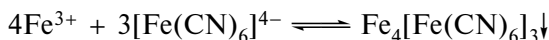


Реакцію утворення осаду турнбулевої сині ДФУ використовує для ідентифікації ферум(II)-катионів у лікарських препаратах.

Реакції ферум(III)-катиона

1.* Дія розчинів калію гексаціаноферату (II) $K_4[Fe(CN)_6]$

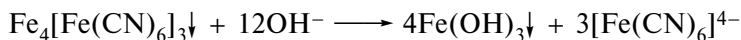
Ферум(III)-катиони утворюють з розчином калію гексаціаноферату (II) темно-синій осад берлінської лазурі.



Реакція Fe^{3+} -іонів з калію гексаціанофератом (III) специфічна і дозволяє відкривати їх дробним методом.

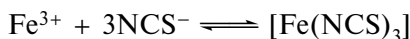
Реакцію необхідно проводити при $pH = 3$. Однак при сильному підкисленні осад розчиняється, як і при додаванні надлишку реагенту.

У лугах осад розкладається:



2.* Дія тіоціонат-іонів

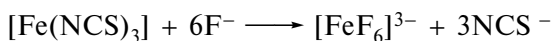
Ферум(III)-катиони утворюють з тіоціонат-іонами комплексні сполуки, які забарвлюють розчин у червоний колір, наприклад:



При надлишку тіоціонат-іонів утворюються комплексні іони:



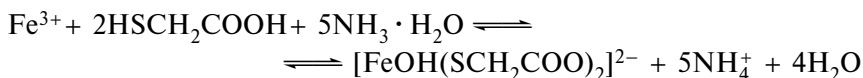
Виконувати реакцію необхідно в кислому середовищі при $pH = 2$. Виявленню Fe^{3+} -катионів з тіоціонат-іонами заважають аніони, які утворюють з ними більш стійкі комплекси, наприклад:



Реакції утворення осаду берлінської лазури та забарвлених комплексів ферум(III)-катіонів з тіоціанат-іонами ДФУ використовує для ідентифікації ферум(III)-катіонів у лікарських препаратах.

3.* Дія розчину тіогліколевої кислоти (HSCH₂COOH)

Ферум(III)-катіони утворюють з тіогліколевою кислотою HSCH₂COOH у присутності амоніаку комплексні аніони червоного кольору:



Ферум(II)-катіони окиснюються киснем повітря до Fe³⁺ і також утворюють забарвлені комплексні аніони.

Проведенню реакції перешкоджає присутність Co²⁺-, Bi³⁺-, Ag⁺-, Hg₂²⁺- катіонів тощо, які також утворюють з тіогліколевою кислотою забарвлені комплекси. Для маскуваннн іонів, що заважають, реакцію виконують у присутності цитратної кислоти, яка утворює більш стійкі комплекси з цими іонами. Деякі іони (Zn²⁺, Cu²⁺ тощо) послаблюють забарвлення, тому використовують надлишок реагенту. Заважає реакції й присутність NO₂⁻-іонів, що руйнують реагент.

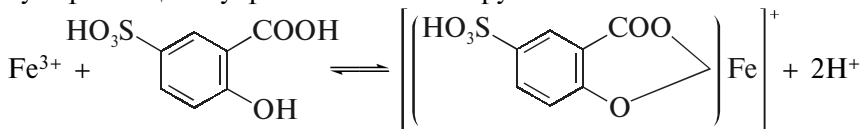
Реакцію утворення забарвлених комплексів Fe³⁺-іонів з тіогліколевою кислотою ДФУ використовує для визначення на граничний вміст домішок ферум(III)-катіонів у лікарських субстанціях.

Реакції, що характерні як для Fe³⁺ -, так і Fe²⁺-катіонів

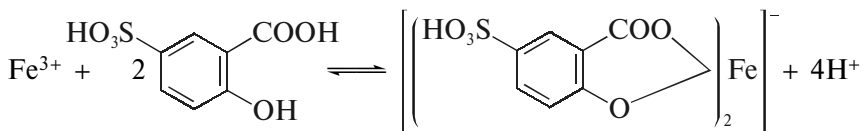
Дія розчину сульфосаліцилової кислоти

Ферум(III)-, а також ферум(II)-катіони утворюють з сульфосаліциловою кислотою комплекси різного кольору в залежності від рН розчину.

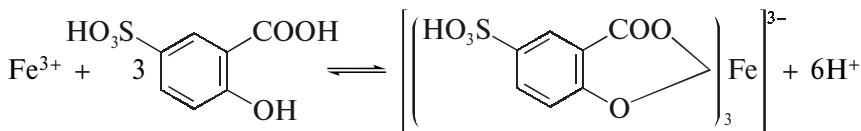
При рН = 1,8...2,5 утворюється комплекс феруму (III) моносульфосаліцилату фіолетового кольору:



При рН = 4...8 утворюється комплекс феруму (III) дисульфосаліцилату червоного кольору:

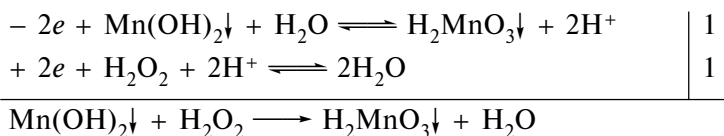


При рН = 8...11 утворюється комплекс феруму (III) трисульфосаліцилату жовтого кольору:

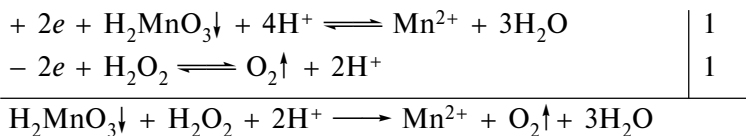


Реакції, що перебігають у систематичному ході аналізу при виявленні манган(II)-катионів

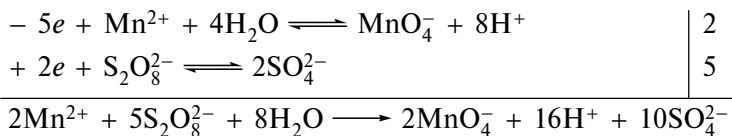
Манган (II) гідроксид легко окиснюється гідрогену пероксидом, при цьому утворюється темно-бурий осад H_2MnO_3 ($\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).



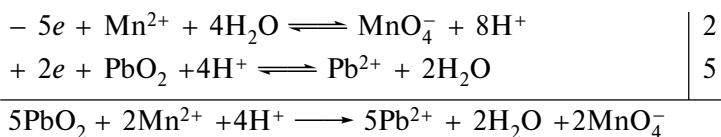
Манган(IV)-іон відновлюється також до манган(II)-катиона в сульфатному або нітратному середовищі при дії H_2O_2 :



Манган(II)-катион окиснюється сильними окисниками, наприклад, діамонію гексаоксопероксодисульфатом ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), PbO_2 до MnO_4^- :



Реакція перебігає при нагріванні і в присутності солей аргентуму (каталізатор). Це реакція виявлення манган(II)-іонів.



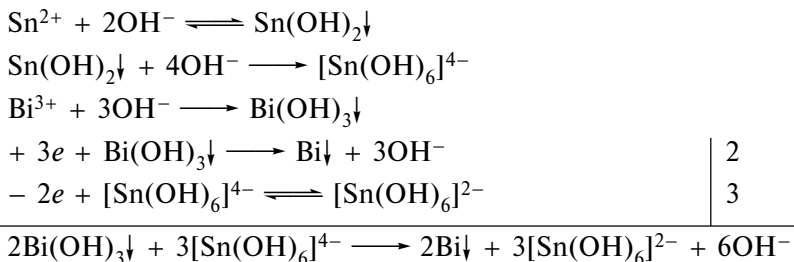
Реакція перебігає при кип'ятінні в присутності концентрованої HNO_3 .

Реакції бісмут(III)-катіона

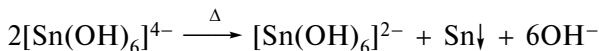
1. Дія свіжоприготовленого натрію гексагідроксостаніту (II) $\text{Na}_4[\text{Sn}(\text{OH})_6]$

При змішуванні розчинів SnCl_2 та надлишку NaOH утворюються гексагідроксостаніт(II)-іони $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{4-}$.

Гексагідроксостаніт(II)-іони відновлюють Bi^{3+} -катіони до металічного бісмуту чорного кольору. $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{4-}$ -іони стійкі тільки в лужних розчинах. Бісмут (III)-катіони в цих умовах утворюють білий осад $\text{Bi}(\text{OH})_3$:

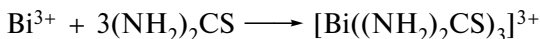


При виконанні реакції виявлення бісмут(III)-катіонів слід уникати надлишку концентрованого лугу і нагрівання, тому що в цих умовах може випасти чорний осад Sn внаслідок реакції дисмутації:



2.* Дія розчину тіосечевини $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$

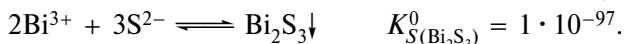
Bi^{3+} -катіони утворюють з розчином тіосечевини комплекси різного складу жовто-лимонного кольору, наприклад:



У залежності від концентрації Bi^{3+} -іонів та тіосечевини в розчині присутні й комплекси іншого складу: $[\text{Bi}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_2]^{3+}$, $[\text{Bi}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_9]^{3+}$.

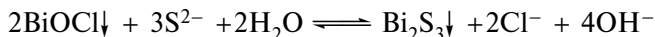
3.* Дія розчину натрію сульфіді Na_2S

Bi^{3+} -катіони утворюють з Na_2S коричневий осад Bi_2S_3 :



Осад Bi_2S_3 не розчиняється в розбавлених кислотах, але розчиняється в концентрованій нітратній кислоті.

Якщо до осаду основної солі бісмут(III)-катіона білого кольору додати розчин Na_2S , колір осаду зміниться на коричневий внаслідок утворення осаду Bi_2S_3 :

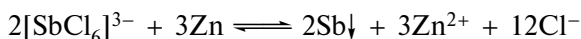


Реакції гідролізу солей бісмуту (III) з утворенням білого осаду основної солі та забарвлення осаду в коричневий при додаванні розчину Na_2S поруч з реакцією утворення забарвлених комплексів з тіосечовиною ДФУ використовує для ідентифікації бісмут (III)-катиона в лікарських препаратах.

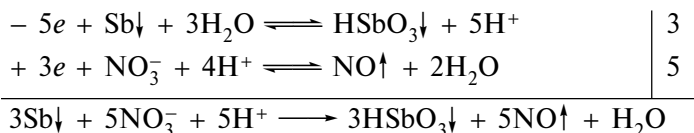
Реакції стибій(III)- і стибій(V)-катионів

1. Дія металічного цинку

Стибій(III)- і стибій(V)-катиони відновлюються цинком на нікелевій пластині до металічного стибію:

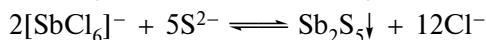
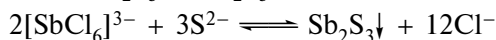


Нікелева пластина утворює з цинком гальванічну пару, в якій позитивним електродом є Ni , а негативним — Zn . Нікол одержує електрони, які віддає йому цинк та передає їх іонам стибію, які відновлюються до металу. Осад металічного стибію на нікелевій пластині не розчиняється в хлоридній, але розчиняється в нітратній кислоті:

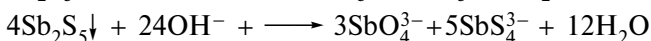
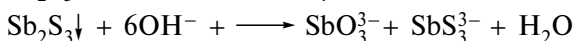
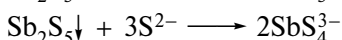
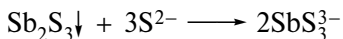


3.* Дія розчину натрію сульфіді Na_2S

Стибій(III)- і стибій(V)-катиони утворюють з S^{2-} -іонами оранжево-червоні осад Sb_2S_3 та Sb_2S_5 відповідно:



Осади Sb_2S_3 та Sb_2S_5 розчиняються в надлишку Na_2S та лугах:



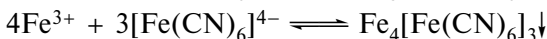
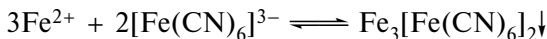
Реакції утворення осадів Sb_2S_3 та Sb_2S_5 та їх подальшого розчинення в лугах ДФУ використовує для ідентифікації стибію в лікарських препаратах. Дія деяких реагентів на катиони 5 групи наведена в табл. 1.8.

Дія деяких реагентів на катіони V аналітичної групи

Реагент	Катіони						
	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Bi ³⁺	[SbCl ₆] ³⁻	[SbCl ₆] ⁻
NaOH; KOH	Fe(OH) ₂ — зелений осад	Fe(OH) ₃ — червоно- бурий осад	Mg(OH) ₂ — білий осад	Mn(OH) ₂ — білий осад, що буріє на повітрі внаслідок утворення MnO · nH ₂ O	Bi(OH) ₃ — білий осад	Sb(OH) ₃ — білий осад	HSbO ₃ — білий осад
Осади розчиняються в кислотах						Розчиняються в HCl	
Розчиняються в розчині NH ₄ Cl [крім Fe(OH) ₃]					Розчиняються в лугах		
NH ₄ OH	Fe(OH) ₂ — зелений осад	Fe(OH) ₃ — червоно- бурий осад	Mg(OH) ₂ — білий осад	Mn(OH) ₂ — білий осад, що буріє на повітрі внаслідок утворення MnO ₂ · nH ₂ O	BiOCl або BiONO ₃ — білий осад, розчиняється в кислотах	Sb(OH) ₃ — білий осад	HSbO ₃ — білий осад
Na ₂ HPO ₄ + NH ₃ · H ₂ O	Fe ₃ (PO ₄) ₂	FePO ₄	MgNH ₄ PO ₄	Mn ₃ (PO ₄) ₂	BiPO ₄ — білий осад, не роз- чиняється в ацетатній кис- лоті та в роз- веденої нітрат- ній кислоті	Білі осади основних солей змінного складу	
	Білі осади, розчиняються в мінеральних кислотах, не розчиняються в ацетатній кислоті						
HNO ₃ , H ₂ O ₂	—	—	—	—	—	—	HSbO ₃ Білі осади, які розчиняються в HCl та лугах

СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ V АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Ферум(II)- і ферум(III)-катіони виявляють дробним шляхом в окремих пробах дією розчинів калію гексаціаноферату (III) і гексаціаноферату (II) відповідно:



Стибій(III)- і стибій(V)-катіони заважають виявленню всіх катіонів V аналітичної групи. Стибій (III)-катіони окиснюються H_2O_2 до стибій(V)-катіонів, після чого їх відокремлюють дією розчину HNO_3 у вигляді осаду HSbO_3 . Осад розчиняють у концентрованій хлоридній кислоті, стибій(V)-катіони виявляють дією цинку на нікелевій пластині.

Усі катіони V групи, які залишилися в розчині, осаджують у вигляді гідроксидів дією концентрованого розчину амоніаку на центрифугат.

Для відокремлення манган-катіонів до осаду додають насичений розчин амонію хлориду, в якому розчиняється $\text{Mg}(\text{OH})_2$, одночасно додають гідрогену пероксид для окиснення мангану (II) гідроксиду до $\text{H}_2\text{MnO}_3 \cdot (n\text{H}_2\text{O})$. Осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$, BiONO_3 , $\text{H}_2\text{MnO}_3 \cdot (n\text{H}_2\text{O})$ відокремлюють центрифугуванням. У центрифугаті виявляють магній-катіони дією розчину натрію гідрогенфосфату в присутності амоніачного буферного розчину.

При дії на осад нітратної кислоти ферум (III) і бісмут (III) гідроксиди розчиняються, а $\text{H}_2\text{MnO}_3 \cdot (n\text{H}_2\text{O})$ залишається в осаді, який відокремлюють центрифугуванням.

У центрифугаті бісмут(III)-катіони виявляють дією свіжоприготовленого розчину $\text{Na}_4[\text{Sn}(\text{OH})_6]$.

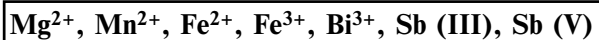
Осад $\text{H}_2\text{MnO}_3 \cdot (n\text{H}_2\text{O})$ розчиняють у нітратній кислоті в присутності H_2O_2 , який відновлює MnO_2 до Mn^{2+} -іонів. Їх виявляють дією розчину діамонію гексаоксопероксодисульфату.

Систематичний хід аналізу суміші катіонів V аналітичної групи здійснюють відповідно до схеми 1.8.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Які катіони V аналітичної групи можна виявити дробним методом? Наведіть рівняння відповідних реакцій.
2. Дія групового реагенту на катіони V аналітичної групи. Властивості катіонів V аналітичної групи і умови їх осадження груповим реагентом.

Схема систематичного ходу аналізу катіонів V аналітичної групи



№ етапу	Етапи дослідження
1	Виявлення Fe(II)-, Fe(III)-іонів в окремій пробі з реагентами $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ та $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ відповідно: $\text{Fe}^{2+} \xrightarrow{\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]} \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow$ $\text{Fe}^{3+} \xrightarrow{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]} \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \downarrow$
2	Відокремлення Sb(III)- та Sb(V)-іонів дією HNO_3 і H_2O_2 : $\text{Sb(III), Sb(V)} \xrightarrow{\text{HNO}_3; \text{H}_2\text{O}_2} \text{HSbO}_3 \downarrow$
3	Розчинення осаду 2 в розчині HCl : $\text{HSbO}_3 \downarrow \xrightarrow{\text{HCl}} [\text{SbCl}_6]^-$
4	Виявлення Sb(V)-катіона в розчині 3 дією цинку на нікелевій пластині: $[\text{SbCl}_6]^- \xrightarrow{\text{Zn}} \text{Sb} \downarrow$
5	Осадження катіонів V аналітичної групи з центрифугату 2 дією концентрованого розчину $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: $\text{Mg}^{2+} \xrightarrow{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$ $\text{Mn}^{2+} \xrightarrow{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow$ $\text{Fe}^{3+} \xrightarrow{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ $\text{Bi}^{3+} \xrightarrow{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \text{BiONO}_3 \downarrow$
6	Відділення Mg^{2+} -катіонів дією на осад 5 насиченим розчином NH_4Cl та 3 %-вим розчином H_2O_2 : $\text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow \xrightarrow{\text{NH}_4\text{Cl}} \text{Mg}^{2+}$
7	Виявлення Mg^{2+} -катіона в центрифугаті 6 дією Na_2HPO_4 в присутності амоніачного буферного розчину: $\text{Mg}^{2+} \xrightarrow{\text{Na}_2\text{HPO}_4, \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}} \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \downarrow$

Закінчення схеми 1.8

№ етапу	Етапи дослідження
8	Відокремлення Bi^{3+} - і Fe^{3+} -катионів дією розчину HNO_3 на осад 6: $\text{BiONO}_3 \downarrow \xrightarrow{\text{HNO}_3} \text{Bi}^{3+}$ $\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow \xrightarrow{\text{HNO}_3} \text{Fe}^{3+}$
9	Розчинення осаду $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, одержаного за п. 8, дією розчину HNO_3 в присутності H_2O_2 : $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \downarrow \xrightarrow{\text{HNO}_3; \text{H}_2\text{O}_2} \text{Mn}^{2+}$
10	Виявлення Mn^{2+} -катиона дією на розчин 9 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$: $\text{Mn}^{2+} \xrightarrow{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8; \text{HNO}_3; \text{AgNO}_3} \text{MnO}_4^-$
11	Виявлення Bi^{3+} -катиона в центрифугаті 8 дією свіжоприготовленого $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{4-}$: $\text{Bi}^{3+} \xrightarrow{[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{4-}} \text{Bi} \downarrow$

3. Реакції відокремлення і виявлення Sb -катионів у ході аналізу катионів V аналітичної групи.
4. Відокремлення $\text{Mg}(\text{OH})_2$ від останніх гідроксидів V аналітичної групи в систематичному ході аналізу.
5. Окисно-відновні реакції, що застосовуються для відокремлення і виявлення катионів V аналітичної групи.
6. Наведіть рівняння реакцій усіх перетворень манган-катионів у ході аналізу V аналітичної групи.
7. Особливості виявлення Bi^{3+} -іонів. Наведіть рівняння відповідних реакцій.

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

Запропонуйте хід аналізу сумішей, які містять:

- 1) SbOCl , Mn^{2+} , Fe^{2+} ;
- 2) Fe^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Mg^{2+} ;
- 3) Mn^{2+} , Bi^{3+} , Mg^{2+} ;
- 4) Mn^{2+} , SbOCl , Bi^{3+} .

Ситуаційні задачі розв'язують за систематичним ходом аналізу суміші катионів V аналітичної групи.

ПРАКТИЧНА РОБОТА

1. Дія розчину натрію гідроксиду NaOH

До 6—8 крапель розчинів солей Mg^{2+} -, Fe^{2+} -, Fe^{3+} -, Mn^{2+} -, $Sb(III)$ -, $Sb(V)$ -, Bi^{3+} -іонів додають по 5—6 крапель розчину 2 моль/дм³ натрію гідроксиду.

Зазначте колір осадів, що утворилися.

Кожний осад розділяють на 3 частини і досліджують його відношення до надлишку луку, мінеральної кислоти, насиченого розчину амонію хлориду.

2. Дія розчину 2 моль/дм³ амоніаку $NH_3 \cdot H_2O$

До 2—3 крапель розчинів солей Mg^{2+} -, Fe^{2+} -, Fe^{3+} -, Mn^{2+} -, $Sb(III)$ -, $Sb(V)$ -, Bi^{3+} -іонів додають розчин $NH_3 \cdot H_2O$.

Зазначте колір осадів, що утворилися.

Досліджують відношення осадів до надлишку розчину $NH_3 \cdot H_2O$.

3. Гідроліз солей стибій(III)-, стибій(V)- і бісмут(III)-катіонів

До 2—3 крапель солей стибію (III), стибію (V) і бісмуту (III) додають 10—12 крапель дистильованої води.

Зазначте аналітичний ефект.

Реакції магній(II)-катіона

1. Дія розчину натрію гідрогенфосфату Na_2HPO_4

До 1—2 крапель розчину магнію хлориду додають по 2 краплі розчину NH_4Cl , розчину 2 моль/дм³ амоніаку і краплю розчину Na_2HPO_4 .

Зазначте колір осаду, що утворився.

2. Мікрокристалоскопічна реакція

До 1 краплі розчину магнію хлориду додають 5 крапель дистильованої води, по 2 краплі розчину амонію хлориду і розчину 2 моль/дм³ амоніаку, суміш перемішують. На предметне скло наносять краплю одержаного розчину, а поряд — краплю розчину натрію гідрогенфосфату, з'єднують їх скляною паличкою і розглядають під мікроскопом осад, який утворився.

Реакція ферум(II)-катіона

Дія розчину калію гексацианоферату (III) $K_3[Fe(CN)_6]$

До 2—3 крапель розчину солі ферум(II)-катіона додають 2 краплі розчину $K_3[Fe(CN)_6]$.

Зазначте колір осаду, що утворився.

Досліджують відношення осаду до дії мінеральної кислоти і луку.

Реакції ферум(III)-катиона

1. Дія розчину калію гексаціаноферату (II) $K_4[Fe(CN)_6]$

До 2—3 крапель розчину солі ферум(III)-катиона додають розчин $K_4[Fe(CN)_6]$.

Зазначте колір осаду, що утворився.

Досліджують відношення осаду до дії мінеральної кислоти і луку.

2. Дія розчину амонію тіоціанату NH_4NCS

До 2—3 крапель розчину солі ферум(III)-катиона додають 1 краплю розчину NH_4NCS .

Зазначте аналітичний ефект.

До забарвленого розчину додають декілька кристалів NaF.

Зазначте ефект, що спостерігається.

Реакції ферум(II)- і ферум(III)-катионів

1. Дія сульфосалицилової кислоти в кислому середовищі

До 2—3 крапель розчинів солей ферум(II)-, ферум(III)-катионів додають краплями розчин HCl до pH ~ 2—3 (контролюють за універсальним індикатором) і по 2—3 краплі розчину сульфосалицилової кислоти.

Зазначте аналітичні ефекти.

2. Дія розчину тіогліколевої кислоти $HSCH_2COOH$

(Див. ДФУ, с. 80).

Реакція манган(II)-катиона

Окиснення Mn^{2+} -катиона до MnO_4^- -іона діамонію гексаоксопероксодисульфатом $(NH_4)_2S_2O_8$

До 4—5 крапель розчину 2 моль/дм³ нітратної кислоти додають 2 краплі розчину аргентуму нітрату, декілька кристалів діамонію гексаоксопероксодисульфату і нагрівають до 50—60 °С. У нагріту суміш додають за допомогою скляної палички 1 краплю розведеного розчину солі манган(II)-катиона і перемішують.

Зазначте аналітичний ефект.

Реакції бісмут(III)-катиона

1. Дія свіжоприготовленого натрію гексагідроксостанату (II) $Na_4[Sn(OH)_6]$

До 3 крапель розчину солі станум(II)-катиона додають розчин натрію гідроксиду до утворення осаду і його розчинення. До одержаного розчину додають 1—2 краплі розчину солі бісмуту.

Зазначте колір осаду, що утворився.

2. Дія розчину тіосечовини $(NH_2)_2CS$

(Див. ДФУ, с. 69).

Реакція стибій(III)- і стибій(V)-катіонів

1. Відновлення стибій-іонів

На нікелеву пластину наносять 1—2 краплі розчину солі стибій(III)- або стибій(V)-катіонів і додають гранулу цинку. Чорну пляму, яка утворилася, промивають дистильованою водою і досліджують її відношення до концентрованої хлоридної кислоти.

2. Дія розчину натрію сульфіді Na_2S

(Див. ДФУ, с. 72).

СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ V АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

1. Попередні спостереження і дослідження

(Див. с. 35).

2. Виявлення катіонів дробним методом

2.1. Визначення ферум(III)-катіона

До 2—3 крапель досліджуваного розчину додають 2 краплі розчину 2 моль/дм³ хлоридної кислоти і 1—2 краплі розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

2.2. Визначення ферум(II)-катіона

До 2—3 крапель досліджуваного розчину додають 2 краплі розчину 2 моль/дм³ хлоридної кислоти і 1—2 краплі розчину $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

3. Відокремлення та визначення стибій-катіонів

До 20—25 крапель досліджуваної суміші (з осадом або без осаду) додають 15—20 крапель розчину 2 моль/дм³ нітратної кислоти, 10 крапель 3 %-вого розчину гідрогену пероксиду і нагрівають на водяній бані до повного розкладу H_2O_2 . Суміш центрифугують. У центрифугаті — катіони V аналітичної групи, в осаді — HSbO_3 .

Осад, одержаний за п. 3, розчиняють у 8—10 краплях концентрованої хлоридної кислоти. На нікелеву пластину наносять 1—2 краплі одержаного розчину і додають до нього гранулу цинку.

4. Осадження гідроксидів катіонів V аналітичної групи

До центрифугату, який одержано за п. 3, додають 20—25 крапель концентрованого розчину амоніаку, перемішують і обережно нагрівають. Осад, який містить гідроксиди та основні солі катіонів V аналітичної групи, відділяють центрифугуванням. Центрифугат відкидають.

5. Відділення магній(II)-катіона

До осаду, який одержано за п. 4, додають насичений розчин амонію хлориду, 5 крапель 3 %-вого розчину H_2O_2 і нагрівають. Суміш центрифугують. У центрифугаті — магній(II)-іони, в осаді — оксиди, гідроксиди та основні солі катіонів V аналітичної групи (крім катіонів магній- і стибій-іонів).

5.1. Визначення магній(II)-катиона

До 3 крапель центрифугату, який одержано за п. 5, додають 2 краплі розчину натрію гідрогенфосфату, по 2 краплі розчинів амонію хлориду і розчину 2 моль/дм³ амоніаку, суміш перемішують.

5.2. Визначення магній(II)-катиона мікрокристалоскопічною реакцією

На предметне скло наносять краплю центрифугату, який одержано за п. 5, а поряд поміщають по одній краплі розчину натрію гідрогенфосфату, розчину амонію хлориду і розчину 2 моль/дм³ амоніаку. Обережно з'єднують краплі скляною паличкою і розглядають осад, що утворився, під мікроскопом.

6. Відділення манган-іонів

До осаду, одержаного за п.5, додають 10—15 крапель розчину 2 моль/дм³ нітратної кислоти. Суміш центрифугують. У центрифугаті — Fe³⁺-, Bi³⁺-іони, в осаді — H₂MnO₃ (MnO₂ · nH₂O).

6.1. Розчинення осаду MnO₂ · nH₂O

Невелику частину осаду, одержаного за п. 6, декілька разів промивають дистильованою водою до негативної реакції на хлорид-іони. Потім до осаду додають 2—3 краплі розчину 2 моль/дм³ нітратної кислоти і 2—3 краплі 3 %-вого розчину H₂O₂, нагрівають на водяній бані до повного розкладу H₂O₂.

6.2. Визначення манган(II)-катиона

Готують суміш для окиснення: до 3—4 крапель розчину 2 моль/дм³ нітратної кислоти додають 2 краплі розчину AgNO₃ і декілька кристалів (NH₄)₂S₂O₈. Суміш перемішують, нагрівають приблизно до 50 °С і вносять скляною паличкою 1 краплю розчину, який одержано за п. 6.1.

7. Визначення бісмут(III)-катиона

У центрифугаті, який одержано за п. 6, визначають бісмут(III)-катиони дією свіжоприготовленого натрію гексагідроксостаніту (II) Na₄[Sn(OH)₆].

КАТІОНИ VI АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Cu²⁺, Hg²⁺, Co²⁺, Ni²⁺

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ГРУПИ

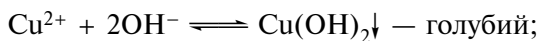
До VI аналітичної групи належать катіони *d*-елементів Cu²⁺, Hg²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, електронна структура яких характеризується наявністю вільних *d*-орбіталей. Тому для катіонів VI аналітичної групи характерні реакції комплексоутворення. Більшість сполук

катіонів VI аналітичної групи добре розчиняються у воді (сульфати, хлориди, нітрати, ацетати та ін.). Нерозчинні — гідроксиди, карбонати, фосфати. Груповим реагентом на VI аналітичну групу являється концентрований розчин амоніаку, який утворює з катіонами VI групи розчинні амоніачні комплекси. Подальший хід аналізу побудований на руйнуванні цих комплексів дією 6 моль/дм³ сульфатної кислоти, осадженні сульфідів Cu(I)-, Hg²⁺-іонів дією кристалічного натрію тіосульфату і різної розчинності цих сульфідів у нітратній кислоті і бромній воді. Визначення катіонів VI аналітичної групи ґрунтується на використанні реакцій комплексоутворення і окиснення-відновлення. Усі катіони VI аналітичної групи (за винятком Hg²⁺-іона) забарвлені і утворюють забарвлені сполуки.

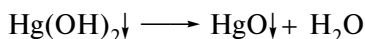
РЕАКЦІЇ КАТІОНІВ VI АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

1. Дія розчину натрію або калію гідроксиду

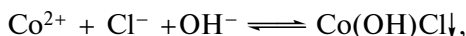
Розчини NaOH або KOH з катіонами VI аналітичної групи утворюють забарвлені гідроксиди:



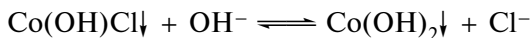
Hg²⁺ + 2OH⁻ ⇌ Hg(OH)₂↓ — білий, який швидко переходить у жовтий унаслідок реакції розкладу Hg(OH)₂:



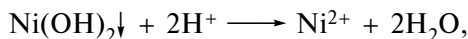
Кобальт(II)-катіони утворюють з лугами осад основної солі, наприклад:



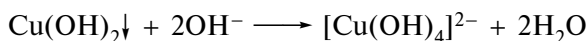
який в надлишку лугу перетворюється в гідроксид рожевого кольору:



Усі гідроксиди катіонів VI аналітичної групи розчиняються в кислотах, наприклад:

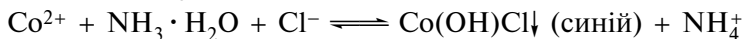
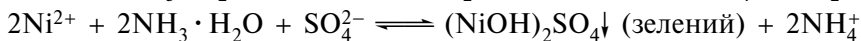
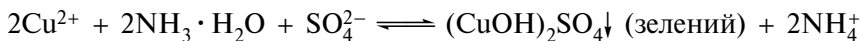


а Cu(OH)₂ частково розчиняється в надлишку концентрованого лугу:

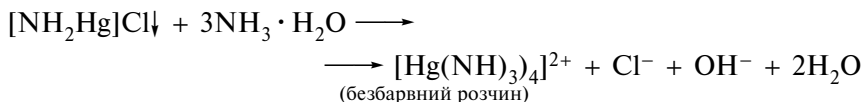
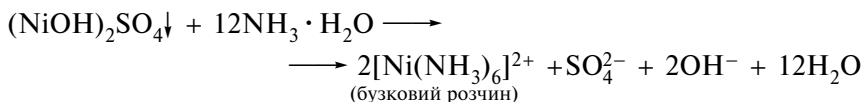


2. Дія розчину амоніаку

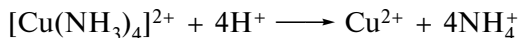
Водний розчин амоніаку, якщо його додати в невеликій кількості, утворює з катіонами VI аналітичної групи основні солі або амідосполуки.



При додаванні надлишку розчину амоніаку основні солі і амідосполуки катіонів VI аналітичної групи розчиняються з утворенням амоніачних комплексів:

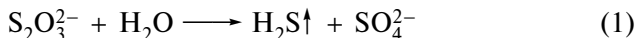


При дії кислот амоніачні комплекси катіонів VI аналітичної групи руйнуються, наприклад:



3. Дія натрію тіосульфату

Cu^{2+} - і Hg^{2+} -катіони утворюють у кислих розчинах з натрію тіосульфатом при нагріванні осади купрум (I) і меркурію (II) сульфідів. Це пов'язано з тим, що при гідролізі $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -іонів:

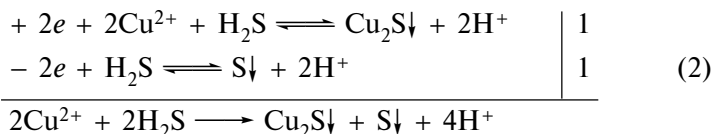


утворюється гідрогену сульфід у кількості, достатній тільки для утворення купрум (I) і меркурію (II) сульфідів, що зумовлено низьким значенням їх добутку розчинності на відміну від добутку розчинності ніколу (II) та кобальту (II) сульфідів:

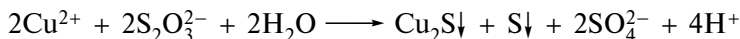
$$K_S (\text{Cu}_2\text{S}) = 2,5 \cdot 10^{-48}, \quad K_S (\text{HgS}) = 1,5 \cdot 10^{-52},$$

$$K_S (\text{NiS}) = 3,2 \cdot 10^{-19}, \quad K_S (\text{CoS}) = 4,0 \cdot 10^{-21}.$$

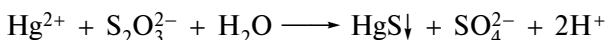
Гідроген сульфід відновлює Cu^{2+} -іони до Cu^+ -іонів, які і утворюють сульфід:



Сумарне рівняння реакцій (1) і (2):

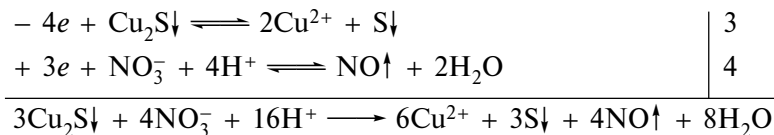


З ртутір(II)-катіонами реакція перебігає за таким рівнянням:



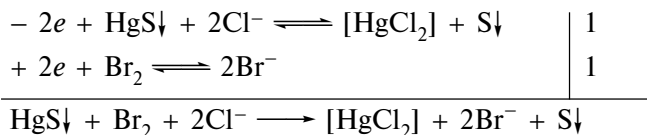
Дією тиосульфат-іонів відділяють Cu^{2+} - і Hg^{2+} -катіони від інших катіонів VI аналітичної групи.

Купрум (I) сульфід на відміну від HgS розчиняється при нагріванні в розведеній нітратній кислоті:



За допомогою цієї реакції відділяють Cu_2S від HgS .

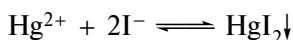
HgS розчиняється в бромній воді в присутності хлоридної кислоти, яка зв'яже Hg^{2+} -іони в комплекс $[\text{HgCl}_2]$:



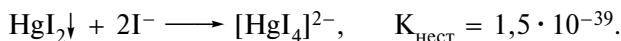
Реакції ртутір(II)-катіона

1.* Дія розчину калію йодиду

Калій йодид утворює з Hg^{2+} -іонами яскраво-оранжевий осад:

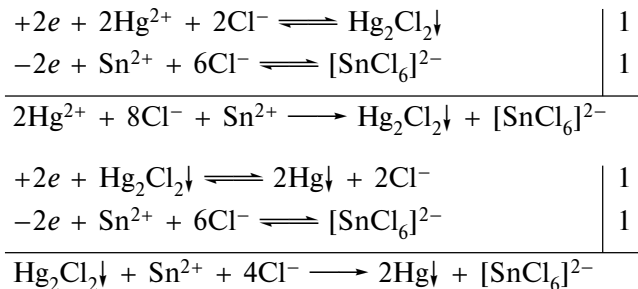


Осад розчиняється в надлишку реагенту з утворенням безбарвного комплексного аніону:



2. Дія розчину стануму (II) хлориду

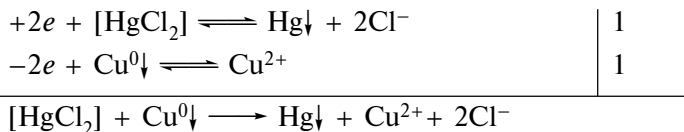
Розчин стануму (II) хлориду відновлює Hg^{2+} -катиони до Hg(I) -іонів, а в надлишку реактиву — до Hg . Тому осад на початку реакції білий (Hg_2Cl_2), а потім чорніє внаслідок утворення дрібнодисперсної металічної ртуті:



Цю реакцію використовують для визначення меркурій(II)-іонів.

3.* Реакція з міддю та іншими металами

Метали, що знаходяться в електрохімічному ряду стандартних електродних потенціалів ліворуч ртуті (Cu , Zn тощо), витискають її з відповідних солей. Наприклад, з металічною міддю перебігає реакція:



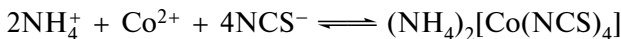
Із часом на жовтій мідній пластині з'являється темно-сіра пляма металічної ртуті. Якщо її протерти фільтрувальним папером, поверхня перетвориться на сріблясто-білу внаслідок утворення амальгами міді. При нагріванні пластини ртуть випаровується, та пляма зникає.

Для ідентифікації меркурій(II)-іонів ДФУ використовує реакції з розчинами KI (1), NaOH та міддю (3).

Реакція кобальт(II)-катиона

Дія розчину амонію тіоціанату

Амонію тіоціанат утворює з кобальт(II)-катионами комплексну сполуку синього кольору:



Константа нестійкості цих комплексних іонів досить велика, тому для пригнічення дисоціації комплексу реакцію необхідно проводити в присутності значного надлишку реагенту.

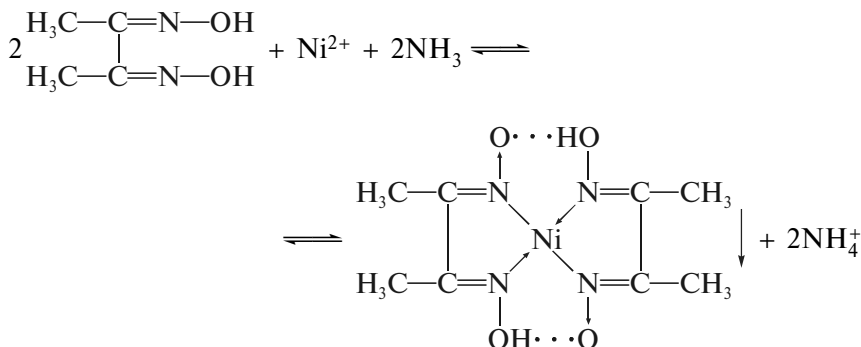
Для підвищення стійкості цього комплексу в реакційне середовище додають аміловий спирт, який екстрагує його. При цьому шар амілового спирту забарвлюється в синій колір.

Реакцію використовують для визначення кобальт(II)-іонів.

Реакція нікол(II)-катіона

Дія реактиву Чугаєва (диметилгліоксиму)

Реактив Чугаєва в амоніачному середовищі утворює з нікол(II)-катіонами червоний осад внутрішньокмлексної сполуки — ніколу (II) диметилгліоксимату:



Реакцію виконують у середовищі амоніачного буферного розчину. Це найбільш селективна реакція для визначення нікол(II)-катіонів.

Дія деяких реагентів на катіони VI групи наведена в табл. 1.9.

СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ VI АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Груповий реагент на катіони VI аналітичної групи — надлишок концентрованого розчину амоніаку, з яким вони утворюють розчинні у воді стійкі комплексні сполуки (амоніакати). Їх руйнують дією розчину сульфатної кислоти. Ці операції виконують у систематичному ході аналізу суміші катіонів I—VI аналітичних груп.

Дією натрію тіосульфату Cu^{2+} - і Hg^{2+} -іони відокремлюють від інших катіонів VI аналітичної групи у вигляді осадів Cu_2S і HgS .

Дія деяких реагентів на катіони VI аналітичної групи

Реагент	Катіони			
	Cu ²⁺	Hg ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺
NaOH або KOH	Cu(OH) ₂ — голубий осад	Hg(OH) ₂ — білий осад, розкладається до HgO. Жовтий осад	Co(OH)Cl — синій осад	Ni(OH) ₂ — зелений осад
	Осади розчиняються в кислотах та надлишку розчину амоніаку			
	Основні солі та амідні сполуки			
NH ₃ · H ₂ O без надлишку	(CuOH) ₂ SO ₄ ↓ та ін. — зелений	NH ₂ HgCl↓ — білий	Co(OH)Cl↓ та ін. — синій	(NiOH) ₂ SO ₄ ↓ та ін. — зелений
	Осади розчиняються в надлишку реактиву			
NH ₃ · H ₂ O в надлишку	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ — синій	[Hg(NH ₃) ₄] ²⁺ — безбарвний	[Co(NH ₃) ₆] ²⁺ — оранжево-коричневий	[Ni(NH ₃) ₆] ²⁺ — бузковий
	Руйнуються кислотами			
Na ₂ S ₂ O ₃	Cu ₂ S↓ — чорний + S↓ розчиняється в HNO ₃	HgS — чорний, розчиняється в бромній воді	—	—
KI	CuI — білий + I ₂ — бурий	HgI ₂ — оранжево-червоний, розчиняється в надлишку реагенту	—	—
(NH ₄) ₂ NCS	Cu(NCS) ₂ ↓ — чорний, що поступово перетворюється в білий CuNCS↓	Hg(NCS) ₂ ↓ — білий, розчинний в надлишку реагенту з утворенням [Hg(NCS) ₄] ²⁻ — безбарвний	(NH ₄) ₂ [Co(NCS) ₄] — синій колір	—
SnCl ₂	Cu↓	Hg↓	—	—

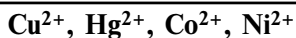
Після відокремлення цього осаду центрифугуванням у центрифугаті дробним методом визначають Co^{2+} - і Ni^{2+} -іони, а до осаду додають розчин розведеної нітратної кислоти і нагрівають. При цьому розчиняється лише Cu_2S з окисненням Cu(I) - до Cu(II) -іонів. Після центрифугування в центрифугаті визначають купрум(II)-іони дією розчину амоніаку.

Осад HgS розчиняють у бромній воді, а після відділення осаду сірки центрифугуванням у центрифугаті визначають Hg^{2+} -катіони дією розчину SnCl_2 .

Систематичний хід аналізу суміші катіонів VI аналітичної групи здійснюють відповідно до схеми 1.9.

Схема 1.9

Схема систематичного ходу аналізу катіонів VI аналітичної групи



№ етапу	Етапи дослідження
1	<p>Взаємодія катіонів VI аналітичної групи з груповим реагентом на VI аналітичну групу катіонів (надлишок $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$):</p> $\text{Cu}^{2+} \xrightarrow{\text{надл. NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $\text{Hg}^{2+} \xrightarrow{\text{надл. NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} [\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $\text{Co}^{2+} \xrightarrow{\text{надл. NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ $\text{Ni}^{2+} \xrightarrow{\text{надл. NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
2	Руйнування амоніакатів дією 2 моль/дм ³ H_2SO_4
3	<p>Відділення Cu^{2+}- та Hg^{2+}-іонів від інших катіонів VI аналітичної групи дією $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ на розчин 2:</p> $\text{Cu}^{2+} \xrightarrow{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3; \Delta} \text{Cu}_2\text{S}\downarrow + \text{S}\downarrow$ $\text{Hg}^{2+} \xrightarrow{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3; \Delta} \text{HgS}\downarrow$
4	<p>Відокремлення Cu_2S від HgS при частковому розчиненні осаду 3 в розв. HNO_3 при нагріванні:</p> $\text{Cu}_2\text{S}\downarrow \xrightarrow{\text{HNO}_3; \Delta} \text{Cu}^{2+}$

Закінчення схеми 1.9

№ етапу	Етапи дослідження
5	Виявлення Cu^{2+} -іонів у розчині 4 дією концентрованого $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: $\text{Cu}^{2+} \xrightarrow{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
6	Розчинення осаду 4 дією бромної води в присутності HCl або в «царській водці»: $\text{HgS} \downarrow \xrightarrow{\text{Br}_2; \text{HCl}} [\text{HgCl}_2] + \text{S} \downarrow$ $\text{HgS} \downarrow \xrightarrow{\text{конц. HNO}_3, \text{ конц. HCl}} [\text{HgCl}_2]$
7	Відділення $[\text{HgCl}_2]$ від $\text{S} \downarrow$ центрифугуванням
8	Виявлення Hg^{2+} -іонів у центрифугаті 7 дією розчину SnCl_2 : $[\text{HgCl}_2] \xrightarrow{\text{SnCl}_2} \text{Hg} \downarrow$
9	Виявлення Co^{2+} -іонів у центрифугаті 3 дією розчину NH_4NCS у присутності амілового спирту: $\text{Co}^{2+} \xrightarrow[\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}]{\text{NH}_4\text{NCS}} (\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$
10	Виявлення Ni^{2+} -іонів у центрифугаті 3 дією реактиву Чугаєва (диметилглюксиму): $\text{Ni}^{2+} \xrightarrow{\text{p-в Чугаєва}}$ 

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Груповий реагент на катіони VI аналітичної групи. Напишіть рівняння реакцій його взаємодії з катіонами VI групи.
2. Поясніть роль процесів комплексоутворення в аналізі катіонів VI аналітичної групи.
3. Чому при відділенні катіонів VI аналітичної групи від катіонів V аналітичної групи необхідно додавати надлишок розчину амоніаку?

4. Як відділити купрум(II)- і меркурій(II)-іони від інших катіонів VI аналітичної групи?
5. Як у ході аналізу відділяють Cu_2S від HgS ?
6. Реакції виявлення купрум(II)-, меркурій(II)-катіонів.
7. Реакції виявлення Co^{2+} -катіона. Як усунути вплив ферум(III)-катіонів при визначенні Co^{2+} -іонів? Відповідь обґрунтуйте.
8. Наведіть рівняння реакції виявлення Ni^{2+} -катіона з реактивом Чуґаєва.
9. Обґрунтуйте систематичний хід аналізу суміші катіонів VI аналітичної групи.

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

Запропонуйте хід аналізу розчинів, які містять іони:

- 1) Ba^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} ;
- 2) Ba^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ;
- 3) Cu^{2+} , Al^{3+} , Co^{2+} ;
- 4) Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} .

Ситуаційні задачі розв'язують за систематичним ходом аналізу суміші катіонів VI аналітичної групи.

ПРАКТИЧНА РОБОТА

Суміші, які одержують при виконанні реакцій, що містять сполуки меркурій(II)-катіона, зливають у спеціальні склянки.

1. Дія розчинів лугів

До 2—3 крапель розчинів солей Cu^{2+} -, Hg^{2+} -, Co^{2+} -, Ni^{2+} -катіонів додають по 2—3 краплі розчину NaOH .

Зазначте колір осадів, що утворилися.

Досліджують відношення одержаних осадів до надлишку розчинів NaOH і HCl .

2. Дія розчину амоніаку

До 2—3 крапель розчинів солей Cu^{2+} -, Hg^{2+} -, Co^{2+} -, Ni^{2+} -катіонів додають по 2—3 краплі концентрованого розчину амоніаку, а потім його надлишок.

Зазначте аналітичний ефект.

3. Дія натрію тіосульфату

До 2—3 крапель розчинів солей Cu^{2+} -, Hg^{2+} -, Co^{2+} -, Ni^{2+} -катіонів додають декілька кристалів $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ і нагрівають до 60—80 °С.

Зазначте колір осадів, що утворилися.

Досліджують відношення осадів Cu_2S , HgS до розведеної нітратної кислоти при нагріванні; HgS до бромної води в присутності HCl при нагріванні.

4. Реакції ртуті(II)-катиона

Солі ртуті отруйні!

4.1. Дія розчину калію йодиду

До 2—3 крапель розчину солі ртуті(II)-катиона додають 1—2 краплі розчину калію йодиду, а потім його надлишок.

Зазначте аналітичний ефект.

4.2. Дія розчину стануму (II) хлориду

До 2—3 крапель розчину солі ртуті(II)-катиона додають краплями розчин SnCl_2 і спостерігають за змінами, які відбуваються при додаванні кожної краплі реагенту.

4.3. Реакція з металічною міддю

(Див. ДФУ, с. 71).

Реакція кобальту(II)-катиона

Дія амонію тіоціанату

До 2—3 крапель розчину солі кобальту додають кристалічний амонію тіоціанат, 5 крапель амілового спирту і перемішують.

Зазначте аналітичний ефект.

Реакція нікелю(II)-катиона

Дія реактиву Чугаєва (диметилглюксиму)

До 2—3 крапель розчину солі нікелю додають 5 крапель амоніачного буферного розчину і 2—3 краплі реактиву Чугаєва.

Зазначте аналітичний ефект.

СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ VI АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

1. Попередні дослідження і спостереження

(Див. с. 35)

2. Дія групового реагенту

До 10 крапель досліджуваної суміші додають 15 крапель концентрованого розчину амоніаку.

3. Руйнування амоніачних комплексних сполук

До розчину, який одержано за п. 2, додають розчин 6 моль/дм³ сульфатної кислоти до кислої реакції (проба з лакмусовим папером).

4. Відділення купрум(II)- і ртуті(II)-катионів

До розчину, одержаного за п. 3, додають декілька кристалів натрію тіосульфату, перемішують при нагріванні на водяній бані і центрифугують. В осаді — S, Cu_2S і HgS , в центрифугаті — кобальт(II)- і нікел(II)-іони.

5. Відокремлення Cu_2S від HgS

Осад, який одержано за п. 4, обробляють 5—7 краплями розчину 2 моль/дм³ нітратної кислоти при нагріванні і центрифугують. В осаді — HgS і S , в центрифугаті — купрум(II)-іони.

6. Розчинення HgS і визначення меркурій(II)-катіонів

6.1. Розчинення HgS

До осаду, який одержано за п. 5, додають 2—3 краплі бромної води, нагрівають і центрифугують. В осаді — S , в центрифугаті — Hg^{2+} -іони.

6.2. Визначення меркурій(II)-катіонів

До 2—3 крапель центрифугату, який одержано за п. 6.1, додають 3—4 краплі води і 3—4 краплі розчину SnCl_2 .

7. Визначення купрум(II)-катіонів

До 2—3 крапель центрифугату, одержаного за п. 5, додають надлишок концентрованого розчину амоніаку (8—10 крапель).

8. Аналіз центрифугату, що містить кобальт(II)- і нікол(II)-катіони

8.1. Визначення кобальт(II)-катіонів

До 2—3 крапель центрифугату, одержаного за п. 4, додають декілька кристалів амонію тіоціонату, 5—6 крапель амілового спирту і збовтують. При появі червоного забарвлення (Fe^{3+} -іони) додають розчин натрію флуориду і збовтують. Якщо шар органічного розчинника забарвлюється в синій колір, у розчині присутні кобальт(II)-катіони.

8.2. Визначення нікол(II)-катіонів

До 2—3 крапель центрифугату, одержаного за п. 4, додають 5—6 крапель концентрованого розчину амоніаку і 2—3 краплі реактиву Чугаєва.

АНАЛІЗ СУМІШІ КАТІОНІВ

СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ I—VI АНАЛІТИЧНИХ ГРУП

При аналізі суміші катіонів шести аналітичних груп зустрічаються два типи задач: аналіз сумішей без осаду і аналіз сумішей з осадом, які, можливо, містять: AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2 , BaSO_4 , SrSO_4 , SbOCl , BiOCl тощо.

Аналіз суміші необхідно починати з попередніх досліджень і спостережень: колір, запах, забарвлення полум'я, відношення до води, ацетатної і мінеральних кислот, нагрівання, визначення рН

середовища тощо. Це дозволяє зробити попередні висновки про наявність деяких катіонів у суміші. Низькі значення рН вказують на можливу присутність у розчині вільних кислот або катіонів, що сильно гідролізують, наприклад Bi^{3+} , Hg^{2+} тощо. Лужне середовище розчину вказує на те, що в суміші відсутні катіони, наприклад Cu^{2+} , Co^{2+} та інші, що утворюють гідроксиди, які у воді не розчиняються.

Після проведення попередніх досліджень і спостережень виконують систематичний аналіз.

Аналіз суміші катіонів I—VI аналітичних груп без осаду

NH_4^+ -, Fe^{2+} -, Fe^{3+} -катіони виявляють дробними реакціями в окремих порціях розчину, що аналізують, дією розчину NaOH при нагріванні, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ та $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ відповідно. Амоній-іони та катіони II—VI аналітичних груп необхідно видалити з розчину, який аналізують, бо вони заважають виявленню K^+ - і Na^+ -катіонів.

Для виявлення Na^+ -катіона до окремої порції розчину додають K_2CO_3 і нагрівають до повного видалення амоніаку. Осад відокремлюють центрифугуванням і в подальшому аналізі не використовують. Центрифугат нейтралізують ацетатною кислотою (при необхідності упарюють), охолоджують і виявляють натрій-катіон дією розчинів $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ або $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$.

Для виявлення K^+ -катіона до окремої порції розчину, що аналізують, додають Na_2CO_3 і нагрівають до повного видалення амоніаку. Осад відокремлюють центрифугуванням і в подальшому аналізі не використовують. Центрифугат нейтралізують ацетатною кислотою (при необхідності упарюють), охолоджують і виявляють калій-катіон дією розчинів $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ або мікрокристалоскопічною реакцією з $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$.

Катіони II аналітичної групи осаджують з вихідного розчину дією розчину 2 моль/дм³ HCl у вигляді нерозчинних хлоридів (AgCl , Hg_2Cl_2 , PbCl_2). Осад відокремлюють центрифугуванням і аналізують згідно із систематичним ходом аналізу суміші катіонів II аналітичної групи.

Центрифугат містить катіони I, III—VI аналітичних груп. До центрифугату додають розчин 1 моль/дм³ H_2SO_4 та етанолу, при цьому утворюється осад (BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 , PbSO_4). Його відокремлюють центрифугуванням, промивають розчинами амонію ацетату або луку до повного видалення Pb^{2+} -катіонів і аналізують згідно із систематичним ходом аналізу суміші катіонів III аналітичної групи.

З центрифугату, що містить суміш катіонів I, IV—VI аналітичних груп, відділяють катіони IV аналітичної групи від суміші катіонів V—VI груп дією групового реагенту (надлишок 6 моль/дм³ NaOH, 3 %-вий розчин H₂O₂). Катіони IV групи залишаються в розчині у вигляді гідросокомплексів та оксоаніонів, а катіони V—VI груп утворюють осаді відповідних оксидів, гідроксидів та основних солей. Осад відокремлюють центрифугуванням. Центрифугат аналізують згідно із систематичним ходом аналізу суміші катіонів IV аналітичної групи.

Для відокремлення Sb(V)-іонів від інших катіонів V і VI аналітичних груп на осад діють розчином 2 моль/дм³ HNO₃ і 3 %-вий H₂O₂. При цьому осаді інших катіонів V, VI аналітичних груп розчиняються, MnO₂ та Co(OH)₃ відновлюються до Mn²⁺- і Co²⁺-іонів, а Sb(V)-катіон залишається у вигляді осаду HSbO₃. Осад HSbO₃ відокремлюють центрифугуванням і аналізують згідно із систематичним ходом аналізу суміші катіонів V аналітичної групи.

Для розділення катіонів V і VI аналітичних груп до центрифугату додають надлишок концентрованого розчину NH₃ · H₂O, при цьому катіони V аналітичної групи утворюють осад відповідних гідроксидів та основних солей, а катіони VI групи залишаються в розчині у вигляді амоніакатів. Подальший аналіз осаду і розчину здійснюють відповідно до схеми ходу аналізу суміші катіонів V та VI аналітичних груп відповідно.

Суміш без осаду катіонів I—VI аналітичних груп аналізують відповідно до схеми 1.10.

Аналіз суміші катіонів I—VI аналітичних груп з осадом

Катіони I аналітичної групи визначають у вихідній суміші згідно із систематичним ходом аналізу суміші катіонів I аналітичної групи (див. аналіз суміші катіонів без осаду). Потім до іншої порції вихідної суміші послідовно додають концентрований розчин HCl (до pH~2), етанол і розчин 1 моль/дм³ H₂SO₄. В осаді залишаються AgCl, Hg₂Cl₂, PbCl₂, PbSO₄, BaSO₄, SrSO₄, CaSO₄, а до розчину переходять катіони I, IV—VI аналітичних груп. Осад відділяють від розчину центрифугуванням і окремо аналізують осад та центрифугат.

З осаду першими відділяють Pb²⁺-іони, для цього його обробляють гарячою водою і центрифугують. У центрифугаті Pb²⁺-катіон виявляють дією розчинів KI або K₂CrO₄. Якщо вони присутні, то осад промивають гарячою водою до негативної проби на Pb²⁺-іони в промивній рідині.

На осад, що залишився, діють концентрованим розчином амоніаку. При цьому AgCl розчиняється з утворенням комплексного катіону $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, а Hg_2Cl_2 перетворюється в суміш $\text{NH}_2\text{HgCl} + \text{Hg}$ чорного кольору. Почорніння осаду свідчить про присутність Hg_2^{2+} -катіона. Осад відокремлюють центрифугуванням і в центрифугаті відкривають Ag^+ -катіон дією розчину HNO_3 .

Для відокремлення суміші $\text{HgNH}_2\text{Cl} + \text{Hg}$ осад обробляють бромною водою при нагріванні в присутності HCl . При цьому суміш $\text{HgNH}_2\text{Cl} + \text{Hg}$ розчиняється. Розчин, що утворився, відокремлюють центрифугуванням і відкидають. В осаді, що залишився, сульфати катіонів III аналітичної групи BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 і PbSO_4 .

З осаду вилучають PbSO_4 , для цього його обробляють 30 %-вим розчином $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ або надлишком розчину NaOH при нагріванні, охолоджують і центрифугують. Операцію повторюють декілька разів до негативної проби на Pb^{2+} -іони в центрифугаті.

Осад, що залишився, аналізують згідно із систематичним ходом аналізу суміші катіонів III аналітичної групи.

Центрифугат, що містить катіони I, IV—VI аналітичних груп, розділяють на 3 частини: у першій — відкривають Fe^{2+} -катіон дією розчину $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, у другій — Fe^{3+} -катіон розчином $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. У третій порції відділяють катіони IV аналітичної групи від суміші катіонів V—VI груп дією групового реагенту (надлишок 6 моль/дм³ NaOH , 3 %-вий розчин H_2O_2). Катіони IV групи залишаються в розчині у вигляді гідросокомплексів та оксоаніонів, а катіони V—VI груп утворюють нерозчинні сполуки — оксиди, гідроксиди та основні солі. Осад відокремлюють центрифугуванням. Центрифугат аналізують згідно із систематичним ходом аналізу суміші катіонів IV аналітичної групи.

Для відокремлення Sb(V) -іонів від інших катіонів V, VI аналітичних груп на осад діють розчином 2 моль/дм³ HNO_3 і 3 %-вий H_2O_2 . При цьому осади інших катіонів V, VI аналітичних груп розчиняються, MnO_2 та Co(OH)_3 відновлюються до Mn^{2+} - та Co^{2+} -катіонів, а Sb(V) -іон залишається у вигляді осаду HSbO_3 . Осад HSbO_3 відокремлюють центрифугуванням і аналізують згідно із систематичним ходом аналізу суміші катіонів V аналітичної групи.

Для розділення катіонів V і VI аналітичних груп до центрифугату додають надлишок концентрованого розчину $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і 3 %-вий H_2O_2 , при цьому катіони V аналітичної групи утворюють осад відповідних оксидів, гідроксидів та основних солей, а катіони VI групи залишаються в розчині у вигляді амоніакатів. Подальший аналіз осаду і розчину виконують за схемою систематичного ходу аналізу суміші катіонів V та VI аналітичних груп відповідно.

Схема 1.10

**Схема систематичного ходу аналізу
суміші катіонів I—VI аналітичних груп без осаду**

№ етапу	Етапи дослідження
1	Виявлення NH_4^+ -іонів в окремій пробі дією розчину лугу при нагріванні: $\text{NH}_4^+ \xrightarrow{\text{NaOH}, \Delta} \text{NH}_3 \uparrow$
2	Виявлення ферум(II)-катіона в окремій пробі дією розчину $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: $\text{Fe}^{2+} \xrightarrow{\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]} \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_2]_2 \downarrow$
3	Виявлення ферум(III)-катіона в окремій пробі дією розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: $\text{Fe}^{3+} \xrightarrow{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]} \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \downarrow$
4	Видалення NH_4^+ -іонів з окремої проби перед виявленням іонів K^+ дією розчину Na_2CO_3 при нагріванні: $\text{NH}_4^+ \xrightarrow{\text{Na}_2\text{CO}_3, \Delta} \text{NH}_3 \uparrow$ $\text{Me}^{n+} \xrightarrow{\text{Na}_2\text{CO}_3, \Delta} \text{осади оксидів, гідроксидів, карбонатів та основних солей катіонів II, III, V, VI аналітичних груп}$
5	Нейтралізація розчину 4 розчином CH_3COOH до $\text{pH} \approx 7$. При цьому руйнуються гідроксоаніони IV аналітичної групи і утворюють осад, який відокремлюють центрифугуванням і в подальшому аналізі не використовують: $[\text{Me}(\text{OH})_6]^{6-n} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{COOH}} \text{Me}(\text{OH})_n \downarrow$
6	Виявлення K^+ -катіона в розчині 5 реагентами $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$: $\text{K}^+ \xrightarrow{\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6} \text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \downarrow$ $\text{K}^+ \xrightarrow{\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]} \text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \downarrow$ $\text{K}^+ \xrightarrow{\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]} \text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6] \downarrow$

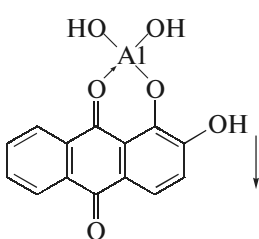
Продовження схеми 1.10

№ етапу	Етапи дослідження
7	<p>Видалення NH_4^+-іонів з окремої проби перед виявленням іонів Na^+ дією розчину K_2CO_3 при нагріванні:</p> $\text{NH}_4^+ \xrightarrow{\text{K}_2\text{CO}_3, \Delta} \text{NH}_3 \uparrow$ $\text{Me}^{n+} \xrightarrow{\text{K}_2\text{CO}_3, \Delta} \text{осади оксидів, гідроксидів, карбонатів та основних солей катіонів II, III, V, VI аналітичних груп}$
8	<p>Нейтралізація розчину 7 розчином CH_3COOH до $\text{pH} \approx 7$. При цьому руйнуються гідроксоаніони IV аналітичної групи і утворюють осад, який відокремлюють центрифугуванням і в подальшому аналізі не використовують:</p> $[\text{Me}(\text{OH})_6]^{6-n} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{COOH}} \text{Me}(\text{OH})_n \downarrow$
9	<p>Виявлення Na^+-катіона в розчині 8 реагентами $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$:</p> $\text{Na}^+ \xrightarrow{\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]} \text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6] \downarrow$ $\text{Na}^+ \xrightarrow{\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8} \text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \downarrow$
10	<p>Відокремлення катіонів II аналітичної групи з вихідного розчину дією розчину 2 моль/дм³ HCl:</p> $\text{Ag}^+ \xrightarrow{\text{HCl}} \text{AgCl} \downarrow$ $\text{Pb}^{2+} \xrightarrow{\text{HCl}} \text{PbCl}_2 \downarrow$ $\text{Hg}_2^{2+} \xrightarrow{\text{HCl}} \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow$ <p>Промивання осаду водою, що містить HCl</p>
11	<p>Дослідження осаду 10 проводять за схемою систематичного ходу аналізу суміші катіонів II аналітичної групи</p>

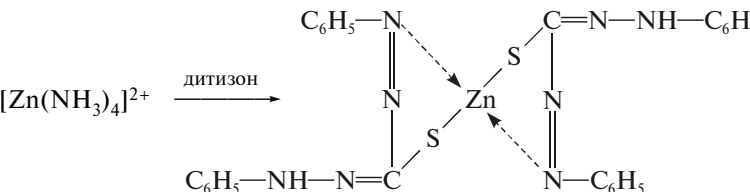
Продовження схеми 1.10

№ етапу	Етапи дослідження
12	<p>Осадження катіонів III аналітичної групи, та Pb^{2+}-іонів з центрифугату 10 дією розчину H_2SO_4 в присутності C_2H_5OH при нагріванні:</p> $Ba^{2+} \xrightarrow{H_2SO_4, \Delta} BaSO_4 \downarrow$ $Sr^{2+} \xrightarrow{H_2SO_4, \Delta} SrSO_4 \downarrow$ $Ca^{2+} \xrightarrow{H_2SO_4, C_2H_5OH, \Delta} CaSO_4 \downarrow$ $Pb^{2+} \xrightarrow{H_2SO_4, \Delta} PbSO_4 \downarrow$ <p>Промивання осаду водою, що містить H_2SO_4</p>
13	<p>Відокремлення $PbSO_4 \downarrow$ від осаду 12 дією 30 %-вого розчину NH_4CH_3COO з наступним центрифугуванням:</p> $PbSO_4 \downarrow \xrightarrow{NH_4CH_3COO} [PbSO_4 \cdot Pb(CH_3COO)_2]$ <p>В осаді сульфати катіонів III аналітичної групи</p>
14	Дослідження осаду 13 за схемою систематичного ходу аналізу суміші катіонів III аналітичної групи
15	<p>Відокремлення катіонів IV групи від катіонів V, VI аналітичних груп дією надлишку розчину 6 моль/дм³ NaOH у присутності 3 % H_2O_2:</p> $Al^{3+} \xrightarrow{NaOH} Al(OH)_3 \downarrow \xrightarrow{\text{надл. NaOH}} [Al(OH)_6]^{3-}$ $Zn^{2+} \xrightarrow{NaOH} Zn(OH)_2 \downarrow \xrightarrow{\text{надл. NaOH}} [Zn(OH)_4]^{2-}$ $Cr^{3+} \xrightarrow{NaOH} Cr(OH)_3 \downarrow \xrightarrow{\text{надл. NaOH, H}_2O_2} CrO_4^{2-}$ $Sn^{2+} \xrightarrow{NaOH} Sn(OH)_2 \downarrow \xrightarrow{\text{надл. NaOH, H}_2O_2} [Sn(OH)_6]^{2-}$ $Sn(IV) \xrightarrow{NaOH} Sn(OH)_4 \downarrow \xrightarrow{\text{надл. NaOH}} [Sn(OH)_6]^{2-}$ $As(III) \xrightarrow{NaOH} AsO_3^{3-} \xrightarrow{H_2O_2} AsO_4^{3-}$ $As(V) \xrightarrow{NaOH} AsO_4^{3-} \xrightarrow{H_2O_2} AsO_4^{3-}$ <p>При цьому катіони V, VI аналітичних груп утворюють осадки: $Fe(OH)_3$, $Mg(OH)_2$, $MnO_2 \cdot nH_2O$, $Bi(OH)_3$, SbO_2Cl, $Cu(OH)_2$, HgO, $Ni(OH)_2$, $Co(OH)_3$</p>

Продовження схеми 1.10

№ етапу	Етапи дослідження
16	<p>Виявлення As(V)-катиона в окремій порції центрифугату 15 дією металічного цинку в середовищі HCl (виявленню заважають іони Sb (III), Sb (V)):</p> $\text{As (III), (V)} \xrightarrow{\text{Zn; HCl}} \text{AsH}_3 \uparrow$ <p>Папір просочений AgNO₃ $\xrightarrow{\text{AsH}_3 \uparrow}$ Ag↓ (чорний) (реакція Гутцайта)</p> <p>Папір просочений [HgCl₂] $\xrightarrow{\text{AsH}_3 \uparrow}$ $\begin{cases} \text{AsH}_2(\text{HgCl}) \downarrow \\ \text{AsH}(\text{HgCl})_2 \downarrow \\ \text{As}(\text{HgCl})_3 \downarrow \\ \text{As}_2\text{Hg}_3 \downarrow \end{cases}$ (реакція Зангер—Блека) (жовто-бурий)</p>
17	<p>Відділення гідроксоаніонів [Al(OH)₆]³⁻; [Sn(OH)₆]²⁻ із центрифугату 15 дією кристалічного NH₄Cl при нагріванні:</p> $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-} \xrightarrow{\text{NH}_4\text{Cl}, \Delta} \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$ $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-} \xrightarrow{\text{NH}_4\text{Cl}, \Delta} \text{Sn}(\text{OH})_4 \downarrow$
18	<p>Розчинення осаду 17 дією 2 моль/дм³ HCl:</p> $\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow \xrightarrow{\text{HCl}} \text{Al}^{3+}$ $\text{Sn}(\text{OH})_4 \downarrow \xrightarrow{\text{HCl}} [\text{SnCl}_6]^{2-}$
19	<p>Виявлення Al³⁺ -катиона дією на центрифугат 18 розчинів алізарину або натрію ацетату:</p> $\text{Al}^{3+} \xrightarrow{\text{алізарин, NaOH}} \text{Al}(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_4$  $\text{Al}^{3+} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{COONa}} \text{Al}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO} \downarrow$

Продовження схеми 1.10

№ етапу	Етапи дослідження
20	<p>Виявлення Sn(IV)-катіона дією розчину солі ртуті(II)-катіона на попередньо прокип'ячений розчин 18 із залізними ошурками в середовищі HCl:</p> $[\text{SnCl}_6]^{2-} \xrightarrow{\text{Fe, HCl; } \Delta} \text{Sn}^{2+} \xrightarrow{\text{HgCl}_2} \text{Hg} \downarrow$
21	<p>Виявлення Zn²⁺-катіона в центрифугаті 17 дією розчинів дитизону, або K₄[Fe(CN)₆]:</p>  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \xrightarrow{\text{дитизон}}$ $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \xrightarrow{\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]} \text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow$
22	<p>Відокремлення Sb(V)-іонів від інших катіонів V, VI аналітичних груп дією HNO₃ з H₂O₂ на осад 15:</p> $\text{SbO}_2\text{Cl} \xrightarrow{\text{HNO}_3; \text{H}_2\text{O}_2} \text{HSbO}_3 \downarrow$
	<p>При цьому інші нерозчинні сполуки катіонів V, VI груп розчиняються з відновленням таких катіонів:</p> $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \downarrow \xrightarrow{\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{O}_2} \text{Mn}^{2+}$ $\text{Co}(\text{OH})_3 \downarrow \xrightarrow{\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{O}_2} \text{Co}^{2+}$
23	<p>Розчинення осаду 22 в розчині HCl:</p> $\text{HSbO}_3 \downarrow \xrightarrow{\text{HCl}} [\text{SbCl}_6]^-$
24	<p>Виявлення Sb(V)-катіона в розчині 23 дією металічного цинку на нікелевій пластині:</p> $[\text{SbCl}_6]^- \xrightarrow{\text{Zn}} \text{Sb} \downarrow$

Продовження схеми 1.10

№ етапу	Етапи дослідження
25	<p>Осадження катіонів V аналітичної групи з центрифугату 22 дією концентрованих розчинів $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:</p> $\text{Mg}^{2+} \xrightarrow{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$ $\text{Mn}^{2+} \xrightarrow{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow$ $\text{Fe}^{3+} \xrightarrow{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$ $\text{Bi}^{3+} \xrightarrow{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \text{BiONO}_3 \downarrow$ <p>При цьому катіони VI аналітичної групи залишаються в розчині у вигляді амоніакатів:</p> $\text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow \xrightarrow{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $\text{HgO} \downarrow \xrightarrow{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} [\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $\text{Co}(\text{OH})_2 \downarrow \xrightarrow{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2-}$ $\text{Ni}(\text{OH})_3 \downarrow \xrightarrow{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
26	<p>Відділення Mg^{2+}-катіонів дією на осад 25 розчином NH_4Cl у присутності H_2O_2:</p> $\text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow \xrightarrow{\text{NH}_4\text{Cl}} \text{Mg}^{2+}$ $\text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow \xrightarrow{\text{NH}_4\text{Cl}, \text{H}_2\text{O}_2} \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \downarrow$ <p>Склад осаду: $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, BiONO_3</p>
27	<p>Виявлення Mg^{2+}-катіона в центрифугаті 26 дією Na_2HPO_4 у присутності амоніачного буферного розчину:</p> $\text{Mg}^{2+} \xrightarrow{\text{Na}_2\text{HPO}_4, \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}} \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \downarrow$
28	<p>Відокремлення Bi^{3+}- і Fe^{3+}-катіонів дією розчину HNO_3 на осад 26:</p> $\text{BiONO}_3 \downarrow \xrightarrow{\text{HNO}_3} \text{Bi}^{3+}$ $\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow \xrightarrow{\text{HNO}_3} \text{Fe}^{3+}$ <p>В осаді $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$</p>

Продовження схеми 1.10

№ етапу	Етапи дослідження
29	Розчинення осаду $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, одержаного за п. 28, дією розчину HNO_3 у присутності H_2O_2 : $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \downarrow \xrightarrow{\text{HNO}_3; \text{H}_2\text{O}_2} \text{Mn}^{2+}$
30	Виявлення Mn^{2+} -катіона дією на розчин 29 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$: $\text{Mn}^{2+} \xrightarrow{(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8; \text{HNO}_3; \text{AgNO}_3} \text{MnO}_4^-$
31	Виявлення Bi^{3+} -катіона в центрифугаті 28 дією свіжоприготовленого $\text{Na}_4[\text{Sn}(\text{OH})_6]$: $\text{Bi}^{3+} \xrightarrow{\text{Na}_4[\text{Sn}(\text{OH})_6]} \text{Bi} \downarrow$
32	Руйнування амоніакатів у розчині 25 дією 2 моль/дм ³ H_2SO_4
33	Відділення Cu^{2+} - та Hg^{2+} -катіонів від інших катіонів VI аналітичної групи дією $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ на розчин 32: $\text{Cu}^{2+} \xrightarrow{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3; \text{H}_2\text{O}, \Delta} \text{Cu}_2\text{S} \downarrow$ $\text{Hg}^{2+} \xrightarrow{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3; \text{H}_2\text{O}, \Delta} \text{HgS} \downarrow$
34	Відділення Cu_2S від HgS з осаду 33 дією розведеної HNO_3 при нагріванні: $\text{Cu}_2\text{S} \downarrow \xrightarrow{\text{HNO}_3, \Delta} \text{Cu}^{2+}$ <p>$\text{HgS} \downarrow$ у цих умовах не розчиняється</p>
35	Виявлення Cu^{2+} -катіона в центрифугаті 34 дією концентрованого розчину $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: $\text{Cu}^{2+} \xrightarrow{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
36	Розчинення осаду 34 дією бромної води в присутності HCl при нагріванні або в «царській водці»: $\text{HgS} \downarrow \xrightarrow{\text{Br}_2; \text{HCl}, \Delta} [\text{HgCl}_2] + \text{S} \downarrow$ $\text{HgS} \downarrow \xrightarrow{\text{конц. HNO}_3 + \text{конц. HCl}} [\text{HgCl}_2]$
37	Виявлення Hg^{2+} -катіона в центрифугаті 36 дією розчину SnCl_2 : $[\text{HgCl}_2] \xrightarrow{\text{SnCl}_2} \text{Hg} \downarrow$

Закінчення схеми 1.10

№ етапу	Етапи дослідження
38	<p>Виявлення Co^{2+}-катиона в центрифугаті 33 дією розчину NH_4NCS у присутності амілового спирту:</p> $\text{Co}^{2+} \xrightarrow[\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}]{\text{NH}_4\text{NCS}} (\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$
39	<p>Виявлення Ni^{2+}-катиона в центрифугаті 33 дією реактиву Чугаєва (диметилглюксиму):</p> $\text{Ni}^{2+} \xrightarrow[\text{(диметилглюксим)}]{\text{р-в Чугаєва}} \text{Ni}(\text{DMG})_2$

Аналіз суміші катіонів I—VI аналітичних груп з осадом здійснюють відповідно до схеми 1.11.

Схема 1.11

Схема систематичного ходу аналізу суміші катіонів I—VI аналітичних груп з осадом

№ етапу	Етапи дослідження
1	<p>Виявлення NH_4^+-катиона в окремій пробі дією розчину лугу при нагріванні:</p> $\text{NH}_4^+ \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{NH}_3 \uparrow$
2	<p>Видалення NH_4^+-катионів з окремої проби перед виявленням K^+-катионів дією розчину Na_2CO_3 при нагріванні:</p> $\text{NH}_4^+ \xrightarrow[\Delta]{\text{Na}_2\text{CO}_3} \text{NH}_3 \uparrow$ $\text{Me}^{n+} \xrightarrow[\Delta]{\text{Na}_2\text{CO}_3} \text{осади оксидів, гідроксидів, карбонатів, основних солей, хлоридів та сульфатів катіонів II, III, V, VI аналітичних груп}$

Продовження схеми 1.11

№ етапу	Етапи дослідження
3	Нейтралізація центрифугату 2 розчином CH_3COOH до $\text{pH} \approx 7$
4	<p>Виявлення K^+-катіона в центрифугаті 3 реагентами $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]$:</p> $\text{K}^+ \xrightarrow{\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6} \text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6\downarrow$ $\text{K}^+ \xrightarrow{\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]} \text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\downarrow$ $\text{K}^+ \xrightarrow{\text{Na}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]} \text{K}_2\text{Pb}[\text{Cu}(\text{NO}_2)_6]\downarrow$
5	<p>Видалення NH_4^+-катіонів з окремої проби перед виявленням іонів Na^+ дією розчину K_2CO_3 при нагріванні:</p> $\text{NH}_4^+ \xrightarrow{\text{K}_2\text{CO}_3, \Delta} \text{NH}_3\uparrow$ <p>$\text{Me}^{n+} \xrightarrow{\text{K}_2\text{CO}_3, \Delta}$ осаді оксидів, гідроксидів, карбонатів, основних солей, хлоридів та сульфатів катіонів II, III, V, VI аналітичних груп</p>
6	<p>Нейтралізація центрифугату 5 розчином CH_3COOH до $\text{pH} \approx 7$. При цьому руйнуються гідроксоаніони IV аналітичної групи і утворюють осад, який відокремлюють центрифугуванням і в подальшому аналізі не використовують:</p> $[\text{Me}(\text{OH})_6]^{6-n} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{COOH}} \text{Me}(\text{OH})_n\downarrow$
7	<p>Виявлення Na^+-катіона в центрифугаті 6 реагентами $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$:</p> $\text{Na}^+ \xrightarrow{\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]} \text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]\downarrow$ $\text{Na}^+ \xrightarrow{\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8} \text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}\downarrow$
8	<p>Відокремлення катіонів II, III аналітичних груп з вихідної суміші послідовною дією розчинів 2 моль/дм³ HCl, 2 моль/дм³ H_2SO_4 у присутності етанолу при нагріванні. При цьому катіони II аналітичної групи утворюють осаді AgCl, Hg_2Cl_2, PbCl_2, а також PbSO_4, а катіони III групи — BaSO_4, SrSO_4, CaSO_4</p>
9	<p>Відділення плумбум(II)-катіонів промиванням осадку 8 гарячою водою:</p> $\text{PbCl}_2\downarrow \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}, \Delta} \text{Pb}^{2+}$

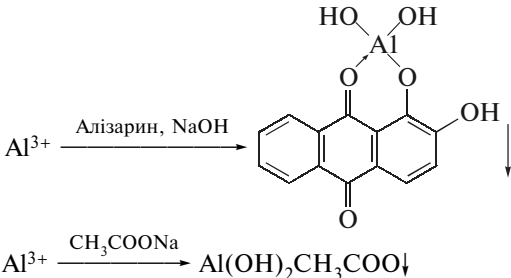
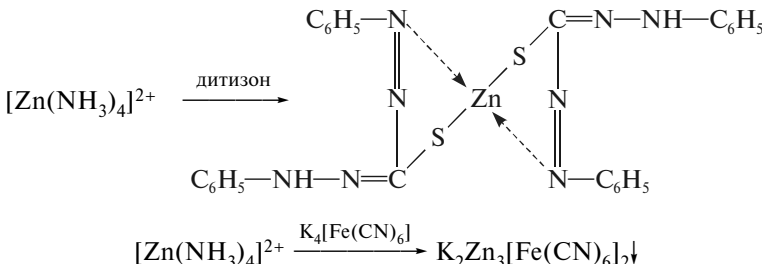
Продовження схеми 1.11

№ етапу	Етапи дослідження
10	<p>Виявлення Pb^{2+}-катиона в центрифугаті 9 дією розчинів K_2CrO_4 або KI:</p> $Pb^{2+} \xrightarrow{K_2CrO_4} PbCrO_4 \downarrow$ $Pb^{2+} \xrightarrow{KI} PbI_2 \downarrow$
11	<p>Відділення Ag^+-катионів і виявлення Hg_2^{2+}-катиона дією на осад 9 розчином $NH_3 \cdot H_2O$:</p> $AgCl \downarrow \xrightarrow{NH_3 \cdot H_2O} [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- \text{ (розчин)}$ $Hg_2Cl_2 \downarrow \xrightarrow{NH_3 \cdot H_2O} [HgNH_2]Cl \downarrow + Hg \downarrow$
12	<p>Виявлення Ag^+-катиона дією на центрифугат 11 концентрованою HNO_3:</p> $[Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- \xrightarrow{\text{конц. } HNO_3} AgCl \downarrow$
13	<p>Відокремлення суміші $HgNH_2Cl + Hg$ дією бромної води, HCl на осад 11 при нагріванні:</p> $HgNH_2Cl \xrightarrow{HCl, \Delta} [HgCl_2]$ $Hg \downarrow \xrightarrow{Br_2, HCl, \Delta} [HgCl_2]$
14	<p>Відокремлення $PbSO_4 \downarrow$ від осаду 13 дією 30 %-вого розчину NH_4CH_3COO з подальшим центрифугуванням:</p> $PbSO_4 \downarrow \xrightarrow{NH_4CH_3COO} [PbSO_4 \cdot Pb(CH_3COO)_2]$ <p>Осад сульфатів катионів III аналітичної групи досліджують за схемою систематичного ходу аналізу суміші катионів III аналітичної групи</p>
15	<p>Дослідження осаду 14 за схемою систематичного ходу аналізу суміші катионів III аналітичної групи</p>

Продовження схеми 1.11

№ етапу	Етапи дослідження
16	<p>Відокремлення катіонів IV групи від катіонів V, VI аналітичних груп дією надлишку розчину 6 моль/дм³ NaOH у присутності 3 %-вого H₂O₂ на центрифугат 8:</p> $\text{Al}^{3+} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow \xrightarrow{\text{надл. NaOH}} [\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ $\text{Zn}^{2+} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{Zn}(\text{OH})_2 \downarrow \xrightarrow{\text{надл. NaOH}} [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ $\text{Cr}^{3+} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{Cr}(\text{OH})_3 \downarrow \xrightarrow{\text{надл. NaOH, H}_2\text{O}_2} \text{CrO}_4^{2-}$ $\text{Sn}^{2+} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{Sn}(\text{OH})_2 \downarrow \xrightarrow{\text{надл. NaOH, H}_2\text{O}_2} [\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ $\text{Sn (IV)} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{Sn}(\text{OH})_4 \downarrow \xrightarrow{\text{надл. NaOH}} [\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ $\text{As (III)} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{AsO}_3^{3-} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2} \text{AsO}_4^{3-}$ $\text{As (V)} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{AsO}_4^{3-} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2} \text{AsO}_4^{3-}$ <p>Нааявність жовтого забарвлення розчину свідчить про присутність сполук хрому (CrO₄²⁻).</p> <p>При цьому катіони V, VI аналітичних груп утворюють осадки: Fe(OH)₃, Mg(OH)₂, MnO₂ · nH₂O, Bi(OH)₃, SbO₂Cl, Cu(OH)₂, HgO, Ni(OH)₂, Co(OH)₃</p>
17	<p>Виявлення As(V)-катіона в окремій порції центрифугату 16 дією металічного цинку в середовищі HCl (виявленню заважають іони Sb (III), Sb (V)):</p> $\text{As (III), (V)} \xrightarrow{\text{Zn; HCl}} \text{AsH}_3 \uparrow$ <p>Папір просочений AgNO₃ $\xrightarrow{\text{AsH}_3 \uparrow}$ Ag↓ (чорний) (реакція Гутцайта)</p> <p>Папір просочений [HgCl₂] $\xrightarrow{\text{AsH}_3 \uparrow}$ $\begin{cases} \text{AsH}_2(\text{HgCl}) \downarrow \\ \text{AsH}(\text{HgCl})_2 \downarrow \\ \text{As}(\text{HgCl})_3 \downarrow \\ \text{As}_2\text{Hg}_3 \downarrow \end{cases}$ (реакція Зангер—Блека) (жовто-бурий)</p>

Продовження схеми 1.11

№ етапу	Етапи дослідження
18	<p>Відділення гідроксоаніонів $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$; $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ з центрифугату 16 дією кристалічного NH_4Cl при нагріванні:</p> $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-} \xrightarrow{\text{NH}_4\text{Cl}, \Delta} \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow$ $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-} \xrightarrow{\text{NH}_4\text{Cl}, \Delta} \text{Sn}(\text{OH})_4\downarrow$
19	<p>Розчинення осаду 18 дією 2 моль/дм³ HCl:</p> $\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow \xrightarrow{\text{HCl}} \text{Al}^{3+}$ $\text{Sn}(\text{OH})_4\downarrow \xrightarrow{\text{HCl}} [\text{SnCl}_6]^{2-}$
20	<p>Виявлення Al^{3+}-катиона дією на окрему порцію центрифугату 19 розчинів алізарину або натрію ацетату:</p>  <p>The diagram shows the reaction of Al^{3+} with Alizarin and NaOH to form a complex where the aluminum atom is coordinated to two hydroxyl groups and two oxygen atoms of the alizarin molecule. A second reaction shows Al^{3+} reacting with CH_3COONa to form $\text{Al}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}\downarrow$.</p>
21	<p>Виявлення $\text{Sn}(\text{IV})$-катиона дією розчину солі ртуті(II)-катиона на попередньо прокип'ячену окрему порцію центрифугату 19 із залізними ошурками в середовищі HCl:</p> $[\text{SnCl}_6]^{2-} \xrightarrow{\text{Fe}, \text{HCl}; \Delta} \text{Sn}^{2+} \xrightarrow{\text{HgCl}_2} \text{Hg}\downarrow$
22	<p>Виявлення Zn^{2+}-катиона в центрифугаті 18 дією розчинів дитизону або $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:</p>  <p>The diagram shows the reaction of $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ with dithizon to form a complex where the zinc atom is coordinated to two sulfur atoms and two nitrogen atoms of the dithizon molecule. A second reaction shows $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ reacting with $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ to form $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\downarrow$.</p>

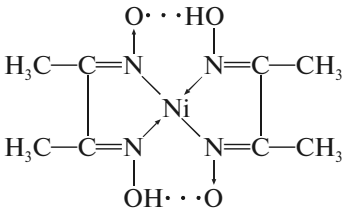
Продовження схеми 1.11

№ етапу	Етапи дослідження
23	<p>Відокремлення Sb(V)-іонів від інших катіонів V, VI аналітичних груп дією HNO_3 з H_2O_2 на осад 16:</p> $\text{SbO}_2\text{Cl} \xrightarrow{\text{HNO}_3; \text{H}_2\text{O}_2} \text{HSbO}_3\downarrow$ <p>При цьому осаді інших катіонів V, VI груп розчиняються з відновленням таких катіонів:</p> $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}\downarrow \xrightarrow{\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{O}_2} \text{Mn}^{2+}$ $\text{Co}(\text{OH})_3\downarrow \xrightarrow{\text{HNO}_3, \text{H}_2\text{O}_2} \text{Co}^{2+}$
24	<p>Розчинення осаду 23 в розчині HCl:</p> $\text{HSbO}_3\downarrow \xrightarrow{\text{HCl}} [\text{SbCl}_6]^-$
25	<p>Виявлення Sb(V)-іонів у розчині 24 дією металічного цинку на нікелевій пластині:</p> $[\text{SbCl}_6]^- \xrightarrow{\text{Zn}} \text{Sb}\downarrow$
26	<p>Осадження катіонів V аналітичної групи з центрифугату 23 дією концентрованого розчину $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:</p> $\text{Mg}^{2+} \xrightarrow{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \text{Mg}(\text{OH})_2\downarrow$ $\text{Mn}^{2+} \xrightarrow{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \text{Mn}(\text{OH})_2\downarrow$ $\text{Fe}^{3+} \xrightarrow{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow$ $\text{Bi}^{3+} \xrightarrow{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \text{BiONO}_3\downarrow$ <p>При цьому катіони VI аналітичної групи залишаються в розчині у вигляді амоніакатів:</p> $\text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow \xrightarrow{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $\text{HgO}\downarrow \xrightarrow{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} [\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $\text{Co}(\text{OH})_2\downarrow \xrightarrow{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ $\text{Ni}(\text{OH})_3\downarrow \xrightarrow{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ <p>Осад відділяють від розчину центрифугуванням</p>

Продовження схеми 1.11

№ етапу	Етапи дослідження
27	<p>Відділення Mg^{2+}-катионів дією на осад 26 розчином NH_4Cl у присутності H_2O_2:</p> $Mg(OH)_2 \downarrow \xrightarrow{NH_4Cl} Mg^{2+}$ $Mn(OH)_2 \downarrow \xrightarrow{NH_4Cl, H_2O_2} MnO_2 \cdot nH_2O \downarrow$
28	<p>Виявлення Mg^{2+}-катиона в центрифугаті 27 дією Na_2HPO_4 у присутності амоніачного буферного розчину:</p> $Mg^{2+} \xrightarrow{Na_2HPO_4, NH_3 \cdot H_2O + NH_4Cl} MgNH_4PO_4 \downarrow$
29	<p>Відокремлення Bi^{3+}- і Fe^{3+}-катионів дією розчину HNO_3 на осад 27:</p> $BiONO_3 \downarrow \xrightarrow{HNO_3} Bi^{3+}$ $Fe(OH)_3 \downarrow \xrightarrow{HNO_3} Fe^{3+}$ <p>При цьому $MnO_2 \cdot nH_2O \downarrow$ не змінюється</p>
30	<p>Розчинення осаду $MnO_2 \cdot nH_2O$, одержаного за п. 29, дією розчину HNO_3 у присутності H_2O_2:</p> $MnO_2 \cdot nH_2O \downarrow \xrightarrow{HNO_3; H_2O_2} Mn^{2+}$
31	<p>Виявлення Mn^{2+}-катиона дією $(NH_4)_2S_2O_8$ на розчин 30:</p> $Mn^{2+} \xrightarrow{(NH_4)_2S_2O_8; HNO_3; AgNO_3} MnO_4^-$
32	<p>Виявлення Bi^{3+}-катиона в центрифугаті 29 дією свіжоприготовленого $Na_4[Sn(OH)_6]$ та KI:</p> $Bi^{3+} \xrightarrow{Na_4[Sn(OH)_6]} Bi \downarrow$ $Bi^{3+} \xrightarrow{KI} BiI_3 \downarrow \xrightarrow{\text{надл. KI}} K[BiI_4]$
33	<p>Руйнування амоніакатів у центрифугаті 26 дією 2 моль/дм³ H_2SO_4</p>
34	<p>Відділення Cu^{2+}- та Hg^{2+}-іонів від інших катионів VI аналітичної групи дією $Na_2S_2O_3$ на розчин 33:</p> $Cu^{2+} \xrightarrow{Na_2S_2O_3; H_2O; \Delta} Cu_2S \downarrow$ $Hg^{2+} \xrightarrow{Na_2S_2O_3; H_2O; \Delta} HgS \downarrow$

Закінчення схеми 1.11

№ етапу	Етапи дослідження
35	<p>Виділення Cu_2S від HgS з осаду 34 дією розведеною HNO_3 при нагріванні:</p> $\text{Cu}_2\text{S} \downarrow \xrightarrow{\text{HNO}_3; \Delta} \text{Cu}^{2+}$ <p>$\text{HgS} \downarrow$ в цих умовах не розчиняється</p>
36	<p>Виявлення Cu^{2+}-катіона в центрифугаті 35 дією концентровано-го розчину $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$:</p> $\text{Cu}^{2+} \xrightarrow{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
37	<p>Розчинення осаду 35 дією бромної води в присутності HCl при нагріванні або в «царській водці»:</p> $\text{HgS} \downarrow \xrightarrow{\text{Br}_2; \text{HCl}, \Delta} [\text{HgCl}_2] + \text{S} \downarrow$ $\text{HgS} \downarrow \xrightarrow{\text{конц. HNO}_3 + \text{конц. HCl}} [\text{HgCl}_2]$
38	<p>Виявлення Hg^{2+}-катіона в центрифугаті 37 дією розчину SnCl_2 або KI:</p> $[\text{HgCl}_2] \xrightarrow{\text{SnCl}_2} \text{Hg} \downarrow$ $[\text{HgCl}_2] \xrightarrow{\text{KI}} \text{HgI}_2 \downarrow \xrightarrow{\text{надл. KI}} \text{K}_2[\text{HgI}_4]$
39	<p>Виявлення Co^{2+}-катіона в центрифугаті 34 дією розчину NH_4NCS в присутності амілового спирту:</p> $\text{Co}^{2+} \xrightarrow[\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}]{\text{NH}_4\text{NCS}} (\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$
40	<p>Виявлення Ni^{2+}-катіона в центрифугаті 34 дією реактиву Чугаєва (диметилглюксим):</p> $\text{Ni}^{2+} \xrightarrow[\text{диметилглюксим}]{\text{р-в Чугаєва}}$ 

ПРАКТИЧНА РОБОТА

СИСТЕМАТИЧНИЙ ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ КАТІОНІВ I—VI АНАЛІТИЧНИХ ГРУП

Аналіз розчину без осаду

1. Попередні спостереження і дослідження

2. Визначення катіонів дробним методом у досліджуваному розчині

В окремих порціях досліджуваного розчину відповідними характерними реакціями визначають NH_4^{+} -, Fe^{2+} -, Fe^{3+} -катіони.

3. Виявлення калій-катіона

До 5—6 крапель розчину, що аналізують, додають 4—5 крапель розчину 2 моль/дм³ натрію карбонату. Суміш нагрівають на водяній бані до повного видалення амоніаку (якщо присутні іони амонію). Осади оксидів, основних солей, карбонатів та гідроксидів катіонів II—VI груп, що утворюються, відокремлюють центрифугуванням і в подальшому аналізі не використовують. Центрифугат нейтралізують ацетатною кислотою до нейтрального середовища (проба на лакмус), концентрують упарюванням, охолоджують і визначають калій-катіон реакціями з $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ та $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

4. Виявлення натрій-катіона

До 5—6 крапель розчину, що аналізують, додають 4—5 крапель розчину 2 моль/дм³ калію карбонату. Суміш нагрівають на водяній бані до повного видалення амоніаку (якщо присутні іони амонію). Осади оксидів, основних солей, карбонатів та гідроксидів катіонів II—VI груп, що утворюються, відокремлюють центрифугуванням і в подальшому аналізі не використовують. Центрифугат нейтралізують ацетатною кислотою до нейтрального середовища (проба лакмусовим папером), концентрують упарюванням, охолоджують і визначають натрій-катіони реакціями з $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ та $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$.

5. Проба на присутність у розчині катіонів II аналітичної групи

До 3—5 крапель досліджуваного розчину додають 5—6 крапель розчину 2 моль/дм³ HCl . Утворення білого осаду або каламуті свідчить про присутність у розчині катіонів II аналітичної групи.

6. Відокремлення катіонів II аналітичної групи

До 30—35 крапель розчину, що аналізують, додають 3—4 краплі концентрованого розчину HCl , перемішують скляною паличкою і центрифугують. Перевіряють повноту осадження.

Осад промивають дистильованою водою, яка підкислена розчином $2 \text{ моль/дм}^3 \text{ HCl}$. В осаді — хлориди катіонів II групи, у центрифугаті — катіони I, III—VI аналітичних груп і домішки Pb^{2+} -катіонів.

Осад хлоридів катіонів II аналітичної групи аналізують у відповідності із систематичним ходом аналізу суміші катіонів цієї групи.

7. Проба на присутність у розчині катіонів III аналітичної групи

До 3—4 крапель центрифугату, одержаного за п. 6, додають по 3—5 крапель етилового спирту та розчину 1 моль/дм^3 сульфатної кислоти і перемішують. Суміш нагрівають на водяній бані. Утворення осаду вказує на присутність катіонів III аналітичної групи.

8. Відокремлення катіонів III аналітичної групи

До центрифугату, одержаного за п. 6, додають по 20—25 крапель етилового спирту та розчину $1 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ і перемішують. Суміш нагрівають на водяній бані протягом 5 хв, центрифугують і перевіряють повноту осадження. В осаді сульфати катіонів III аналітичної групи і PbSO_4 , у центрифугаті — катіони I, IV—VI груп.

9. Відділення PbSO_4

Осад, одержаний за п. 8, обробляють при нагріванні на водяній бані 15—20 краплями 30 %-вого розчину $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, центрифугують і промивають дистильованою водою до негативної реакції на плумбум(II)-іони.

Осад сульфатів катіонів III аналітичної групи аналізують у відповідності із систематичним ходом аналізу суміші катіонів цієї групи.

10. Відділення катіонів IV аналітичної групи від катіонів V і VI аналітичних груп

Центрифугат, одержаний за п. 8, упарюють на $1/3$. До нього додають розчин $6 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaOH}$ або KOH (1,5 надлишку від об'єму цього розчину), 5 крапель 3 %-вого розчину гідрогену пероксиду, перемішують і нагрівають на водяній бані до повного руйнування гідрогену пероксиду (припинення виділення бульбашок діоксигену з розчину), охолоджують і центрифугують. Центрифугат містить гідроксо- і оксоаніони IV групи та катіони I групи, а осад — оксиди, гідроксиди та основні солі катіонів V, VI груп.

11. Аналіз катіонів IV аналітичної групи

Центрифугат, одержаний за п.10, аналізують у відповідності із систематичним ходом аналізу суміші катіонів IV аналітичної групи.

12. Відділення стибій-катіона

Осад, одержаний за п. 10, обробляють розчином $2 \text{ моль/дм}^3 \text{ HNO}_3$ (20—30 крапель) і 10—15 краплями розчину H_2O_2 , нагріва-

ють на водяній бані до повного розкладу H_2O_2 . Суміш центрифугують. У центрифугаті — катіони V, VI груп, в осаді — HSbO_3 .

13. Визначення стибій(V)-катіона

Осад, одержаний за п. 12, розчиняють у 10—15 краплях концентрованої хлоридної кислоти. У розчині визначають Sb(V) -катіон реакцією з металічним Zn .

14. Розділення катіонів V і VI аналітичних груп

До центрифугату, який одержано за п. 12, додають 1,5-кратний об'єм концентрованої розчину амоніаку, перемішують і обережно нагрівають. Суміш центрифугують. У центрифугаті — катіони VI аналітичної групи у вигляді амоніачних комплексів, в осаді — оксиди, гідроксиди та основні солі катіонів V аналітичної групи.

15. Аналіз катіонів V аналітичної групи

Осад, одержаний за п. 14, аналізують у відповідності із систематичним ходом аналізу суміші катіонів V групи.

16. Аналіз катіонів VI аналітичної групи

Центрифугат, одержаний за п. 14, аналізують у відповідності із систематичним ходом аналізу суміші катіонів VI групи.

Аналіз розчину з осадом

1. Попередні спостереження і випробування

Визначення катіонів дробним методом виконують так, як при аналізі розчину без осаду.

2. Визначення NH_4^+ -катіона дробним методом у досліджуваній суміші

В окремих порціях досліджуваної суміші характерною реакцією з розчином NaOH або KOH визначають NH_4^+ -іони.

3. Виявлення калій-катіона

До 5—6 крапель розчину, що аналізують, додають 4—5 крапель розчину 2 моль/дм³ натрію карбонату. Суміш нагрівають на водяній бані до повного видалення амоніаку (якщо присутні іони амонію). Осад відділяють центрифугуванням і в подальшому аналізі не використовують. Центрифугат нейтралізують ацетатною кислотою до нейтрального середовища (проба на лакмус), концентрують упарюванням, охолоджують і визначають калій-катіон реагентами $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ та $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

4. Виявлення натрій-катіона

До 5—6 крапель розчину, що аналізують, додають 4—5 крапель розчину 2 моль/дм³ калію карбонату. Суміш нагрівають на

водяній бані до повного видалення амоніаку (якщо присутні іони амонію). Осад відокремлюють центрифугуванням і в подальшому аналізі не використовують. Центрифугат нейтралізують ацетатною кислотою до нейтрального середовища (проба лакмусовим папером), концентрують упарюванням, охолоджують і визначають натрій-катіони реагентами $K[Sb(OH)_6]$ та $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$.

5. Відділення катіонів II—III аналітичних груп

Суміш, що аналізують, перемішують і відбирають 30—35 крапель у конічну пробірку, нагрівають до кипіння, додають 3—4 краплі концентрованої HCl ($pH \approx 2$), перемішують скляною паличкою і знову нагрівають. Охолоджену суміш центрифугують і перевіряють повноту осадження катіонів II аналітичної групи. Для осадження катіонів III групи в цю ж пробірку додають по 10—15 крапель етилового спирту та розчину 1 моль/дм³ сульфатної кислоти і перемішують. Суміш нагрівають на водяній бані протягом 5 хв і центрифугують. Перевіряють повноту осадження катіонів III аналітичної групи. Осад відділяють центрифугуванням, промивають дистильованою водою, яка містить кілька крапель розчину 1 моль/дм³ H_2SO_4 . У центрифугаті знаходяться катіони I, IV—VI аналітичних груп, в осаді — хлориди II групи, сульфати III групи і $PbSO_4$.

6. Виявлення і видалення плюмбум(II)-катіонів

Осад, одержаний за п. 5, обробляють 8—10 краплями дистильованої води і нагрівають на водяній бані при помішуванні протягом 2—3 хв. Гарячий розчин центрифугують. У центрифугаті виявляють плюмбум(II)-катіон дією розчинів KI або K_2CrO_4 .

Якщо плюмбум(II)-катіони виявлені, то їх відокремлюють промиванням осаду порціями гарячої води до повного видалення плюмбум(II)-катіонів (відсутня реакція з хромат-іонами). Центрифугат відкидають, осад аналізують.

7. Відокремлення і виявлення димеркурій(I)-катіонів

До осаду, одержаного за п. 6, додають 10—15 крапель концентрованого розчину амоніаку і ретельно перемішують. Почорніння осаду свідчить про присутність димеркурій(I)-катіона. Осад відділяють центрифугуванням. У центрифугаті визначають аргентум-катіон.

8. Визначення аргентум-катіона

До 2—3 крапель центрифугату, який одержано за п. 7, додають краплями концентровану нітратну кислоту (до кислої реакції). Утворення білого осаду або каламуті свідчить про присутність аргентум-катіона в розчині.

9. Відокремлення Hg, HgNH₂Cl

Осад, одержаний за п. 7, переносять у фарфорову чашку, обробляють при нагріванні 10—15 краплями бромної води в присутності HCl. Суміш кип'ять до зникнення чорних частинок в осаді і видалення надлишку диброму. Після охолодження суміш центрифугують. Центрифугат відкидають. В осаді — сульфати катіонів III аналітичної групи і PbSO₄.

10. Відокремлення PbSO₄

Осад, одержаний за п. 9, обробляють при нагріванні на водяній бані 15—20 краплями 30 %-вого розчину амонію ацетату, або розчину NaOH, центрифугують і промивають осад дистильованою водою до негативної реакції на плюмбум(II)-катіони.

11. Визначення катіонів III аналітичної групи

Осад, одержаний за п.10, аналізують у відповідності із систематичним ходом аналізу суміші катіонів III аналітичної групи.

12. Аналіз центрифугату

Аналіз центрифугату виконують у відповідності із систематичним ходом аналізу суміші катіонів I—VI аналітичних груп без осаду, який починають з п. 10.

АНАЛІЗ АНІОНІВ

Аніони, на відміну від катіонів, можна визначити в окремих порціях розчину дробними реакціями в будь-якій послідовності. Але для спрощення аналізу їх ділять на групи. Єдиного принципу розділення аніонів на групи немає. У більшості випадків класифікація аніонів базується на різниці в розчинності солей барію та аргентуму відповідних аніонів.

За цією класифікацією до I групи аніонів належать: SO₄²⁻-, SO₃²⁻-, S₂O₃²⁻-, CO₃²⁻-, C₂O₄²⁻-, CrO₄²⁻- (Cr₂O₇²⁻), PO₄³⁻-, AsO₄³⁻-, AsO₃³⁻-, F⁻-, SiO₃²⁻-, BO₂²⁻ (B₄O₇²⁻)-іони тощо.

До II групи: Cl⁻, I⁻, Br⁻, S²⁻-іони.

До III групи: NO₃⁻, NO₂⁻, CH₃COO⁻-іони.

Груповим реагентом на I групу аніонів є розчин барію хлориду або барію нітрату в нейтральному або слаболужному середовищі (рН = 7...9). При цих умовах аніони I групи утворюють з Ba²⁺-катіонами солі, які важко розчиняються у воді, але розчиняються в розведеній хлоридній кислоті, за винятком BaSO₄.

Груповим реагентом на II групу аніонів є розчин аргентуму нітрату, який підкислюють розчином 2 моль/дм³ нітратної кислоти. Аніони II групи утворюють з Ag⁺-катіонами осади, які не роз-

чиняються в розведеній нітратній кислоті. Аніони I групи (за винятком F^- -іона) також осаджуються Ag^+ -катіонами, але ці осадки розчиняються в нітратній кислоті. При визначенні II групи аніонів дією розчину $AgNO_3$ підкислюють не розчин, що аналізують, а груповий реагент, тому що при підкисленні нітратною кислотою розчину, що досліджується, сульфід-іони окиснюються до сульфурію або сульфат-іонів і будуть втрачені.

Аніони III групи з більшістю катіонів утворюють солі, які добре розчиняються у воді, тому вони не мають групового реагенту.

Групові реагенти в аналізі аніонів мають інше призначення, ніж в аналізі катіонів. Їх використовують не для розділення, а тільки для визначення груп. Поряд з дією групових реагентів для спрощення аналізу аніонів виконують ряд групових проб, які дозволяють виявити наявність певних груп аніонів:

— *проба на аніони-окисники* ($Cr_2O_7^{2-}$, AsO_4^{3-} , NO_2^-) — аніони-окисники визначають дією розчину KI в кислому середовищі в присутності хлороформу, який у випадку наявності цих іонів забарвлюється в червоно-фіолетовий колір;

— *проба на аніони-відновники* ($C_2O_4^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, S^{2-} , SO_3^{2-} , AsO_3^{3-} , I^- , NO_2^-) — аніони-відновники визначають за обезбарвленням розчину дийоду в слабкокислому середовищі (за виключенням AsO_3^{3-} -іонів, які визначають в слаболужному середовищі) або за знебарвленням розчину $KMnO_4$ у середовищі сульфатної кислоти;

— *проба на аніони нестійких кислот* (H_2SO_3 , $H_2S_2O_3$, H_2CO_3 тощо) проводиться дією HCl , внаслідок чого виділяються газуваті продукти (SO_2 , CO_2 , H_2S тощо);

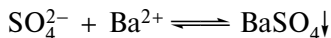
— *проба на деякі аніони* (Cl^- , Br^- , I^- , $C_2O_4^{2-}$, NO_2^- , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$ тощо) проводиться дією концентрованої сульфатної кислоти на їх солі, унаслідок чого виділяються газуваті продукти (HCl , I_2 , CO_2 , SO_2 тощо).

РЕАКЦІЇ АНІОНІВ I АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Реакції сульфат-іона

1. *Дія розчинів солей барію

Сульфат-іони з барій-катіонами утворюють осад $BaSO_4$ білого кольору, який не розчиняється в кислотах та лугах:



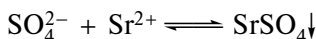
Якщо осад $BaSO_4$ скаламутити та до суспензії, що утворилася, додати розчин дийоду, то вона буде жовтою (на відміну від SO_3^{2-} -та $S_2O_3^{2-}$ -іонів, що знебарвлюють розчин дийоду). При додаванні

до жовтої суспензії BaSO_4 розчину SnCl_2 її колір змінюється на білий (на відміну від IO_3^- -іонів). При кип'ятінні жовтий колір зникає, бо дийод випаровується з розчину.

Ці реакції ДФУ використовує для ідентифікації SO_4^{2-} -іонів.

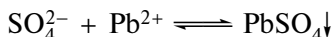
2. Дія розчинів солей стронцію

Сульфат-іони із стронцій-катіонами утворюють білий осад SrSO_4 , який не розчиняється в кислотах та лугах:

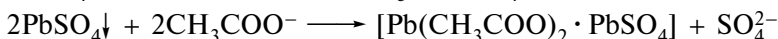
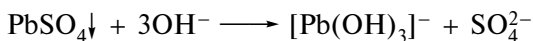


3. Дія розчинів солей плумбуму

Сульфат-іони з плумбум(II)-катіонами утворюють білий осад PbSO_4 :



Осад розчиняється при нагріванні в лугах і розчині амонію ацетату:



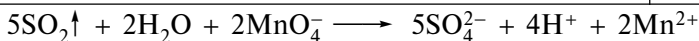
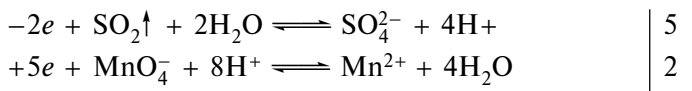
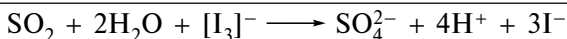
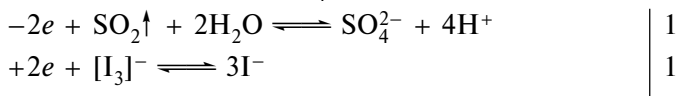
Реакції сульфит-іона

1. Дія мінеральних кислот

При дії мінеральних кислот на сульфит-іони утворюється сульфитна кислота, яка розкладається на сульфур (IV) оксид та воду:

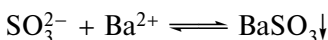


Сульфур (IV) оксид відкривають за запахом або знебарвленням розчинів дийоду або KMnO_4 :

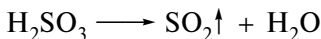
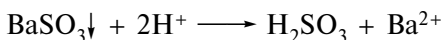


2. Дія солей барію

Сульфит-іони утворюють із барій-катіонами білий осад BaSO_3 :

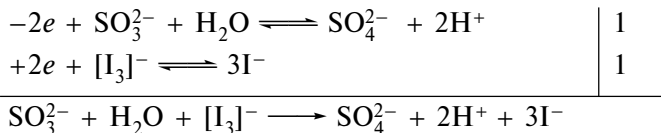


Осад розчиняється в HCl:



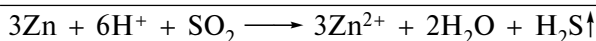
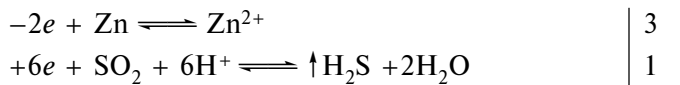
3. Дія окисників

Дійод і дибром окиснюють сульфіти до сульфатів, при цьому відбувається знебарвлення розчинів діюду або диброму, наприклад:

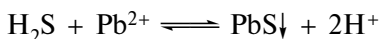


4. Дія відновників

При дії відновників у кислому середовищі сульфат-іони утворюють гідрогену сульфід:



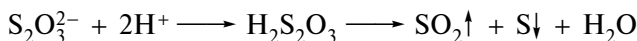
Гідрогену сульфід легко виявити за почорнінням паперу, який завчасно просочений розчином, який містить плюмбум(II)-іони:



Реакції тіосульфат-іона

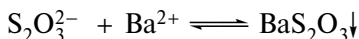
1.* Дія мінеральних кислот

Мінеральні кислоти при дії на тіосульфат-іони утворюють $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, яка розкладається на воду, сульфур (IV) оксид та сірку:

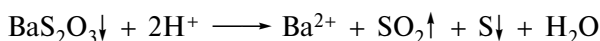


2. Дія солей барію

Тіосульфат-іони утворюють з барій-катіонами білий осад BaS_2O_3 :

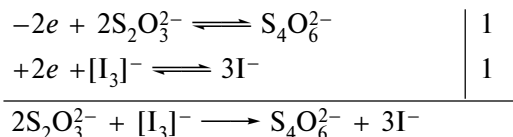


Осад розчиняється в мінеральних кислотах:



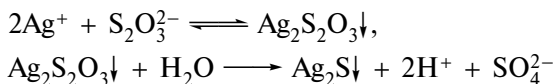
3. Дія окисників

Тіосульфат-іони знебарвлюють розчин дийоду:



4.* Дія розчину аргентуму (I) нітрату

Тіосульфат-іони утворюють з аргентум-катионами білий осад $Ag_2S_2O_3$, колір якого швидко змінюється на жовтий, потім на коричневий і наприкінці — чорний (осад Ag_2S):



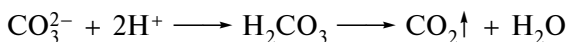
При високих концентраціях $S_2O_3^{2-}$ -аніонів осад $Ag_2S_2O_3$ розчиняється з утворенням комплексних іонів $[AgS_2O_3]^-$, $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ тощо. Через це при виконанні реакції розчин аргентуму нітрату беруть у надлишку.

Реакції 1 та 3 ДФУ використовує для ідентифікації тіосульфат-іонів у лікарських препаратах.

Реакції карбонат-іона

1.* Дія мінеральних кислот

Карбонат-іони при дії кислоти розкладаються з виділенням CO_2 і H_2O :

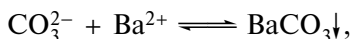


При пропусканні CO_2 через вапняну воду утворюється білий осад $CaCO_3$:

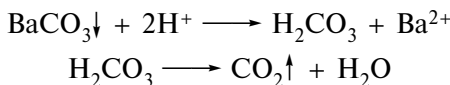


2. Дія солей барію

Карбонат-іони з барій-катионами утворюють білий осад $BaCO_3$:

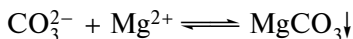


осад розчиняється у хлоридній кислоті:

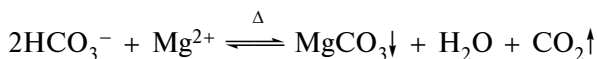


3.* Дія розчину магнію сульфату

Карбонат-іони утворюють з магній-катионами білий осад MgCO_3 :



Гідрогенкарбонати дають подібний осад лише при кип'ятінні:

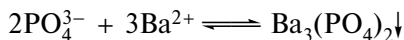
**4.* Дія розчину фенолфталеїну**

Розчин, що містить карбонат-іони (1:10), при додаванні 2 крапель розчину індикатора фенолфталеїну забарвлюється в рожевий колір (на відміну від гідрогенкарбонату).

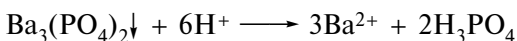
Реакції 1 та 3 ДФУ використовує для ідентифікації карбоната гідрогенкарбонат-іонів у лікарських препаратах.

Реакції фосфат-іона**1. Дія солей барію**

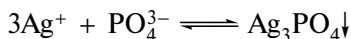
Фосфат-іони з барій-катионами утворюють білий осад $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$:



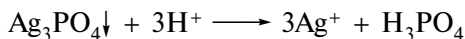
Осад розчиняється в мінеральних кислотах:

**2.* Дія розчину аргентуму нітрату**

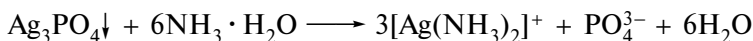
Фосфат-іони з аргентум-катионами утворюють жовтий осад Ag_3PO_4 :



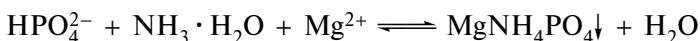
Осад розчиняється в нітратній кислоті:



та в розчині амоніаку:

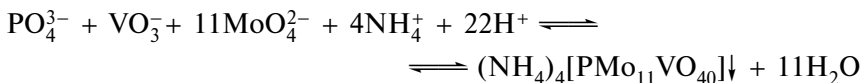
**3.* Дія магnezіальної суміші**

Фосфат-іони з магnezіальною сумішшю (MgCl_2 , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl) утворюють білий кристалічний осад MgNH_4PO_4 :



4.* Дія молібдено-ванадієвого реактиву (суміші NH_4VO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, HNO_3)

Фосфат-іони при дії суміші NH_4VO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, HNO_3 (молібдено-ванадієвий реактив) утворює жовтий осад $(\text{NH}_4)_4[\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}]$:



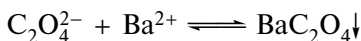
Проведенню цієї реакції заважає присутність відновників (руйнують реактив) та SiO_3^{2-} -іонів, що також реагують з молібдено-ванадієвим реактивом.

Реакції 2 та 4 ДФУ використовує для ідентифікації фосфат-іонів у лікарських препаратах.

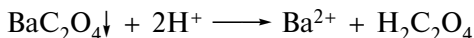
Реакції оксалат-іона

1. Дія солей барію

Оксалат-іони з барій-катионами утворюють білий осад BaC_2O_4 :

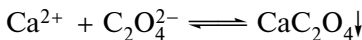


Осад розчиняється в мінеральних кислотах:

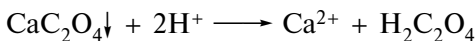


2. Дія розчину кальцію хлориду

Оксалат-іони з кальцій-катионами утворюють білий дрібнокристалічний осад CaC_2O_4 :

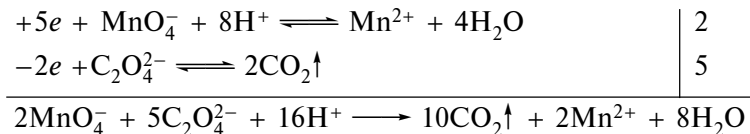


Осад розчиняється в мінеральних кислотах і не розчиняється в ацетатній кислоті:



3. Дія розчину калію перманганату

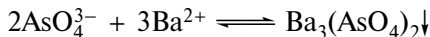
Оксалат-іони в кислому середовищі знебарвлюють розчин калію перманганату:



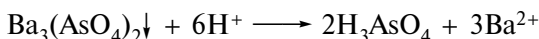
Реакції арсенат-іона

1. Дія солей барію

Арсенат-іони з барій-катионами утворюють білий осад $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$:



Осад розчиняється в кислотах:



2.* Дія магnezіальної суміші

Арсенат-іони з магnezіальною сумішшю (MgCl_2 , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl) утворюють білий кристалічний осад $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$:

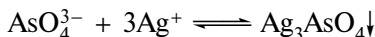


Проведенню реакції заважають фосфат-іони, тому що також утворюють з магnezіальною сумішшю білий осад MgNH_4PO_4 . Арсеніт-іони проведенню реакції не заважають.

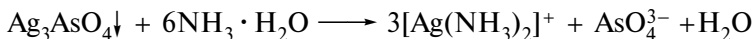
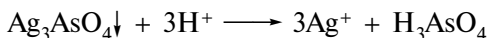
Цю реакцію ДФУ використовує для ідентифікації арсенат-іонів у лікарських препаратах.

3.* Дія розчину аргентуму нітрату

Арсенат-іони з аргентум-катионами утворюють коричневий осад Ag_3AsO_4 :

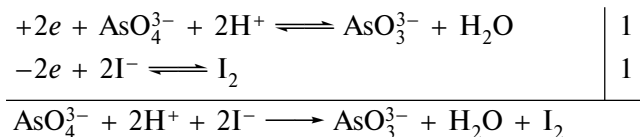


Осад розчиняється в HNO_3 та розчині амоніаку:



4. Дія розчину калію йодиду

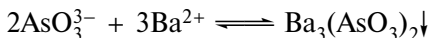
Арсенат-іони в середовищі концентрованої хлоридної кислоти окиснюються йодид-іони до вільного дійоду, який забарвлює хлороформний шар у червоно-фіолетовий колір:



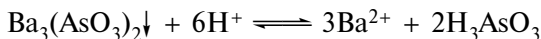
Реакції арсеніт-іона

1. Дія солей барію

Арсеніт-іони з барій-катионами утворюють білий осад $\text{Ba}_3(\text{AsO}_3)_2$:

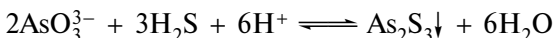


Осад розчиняється в мінеральних кислотах:



2.* Дія розчинів сульфідів

Арсеніт-іони в кислому середовищі із сульфід-іонами утворюють жовтий осад As_2S_3 :



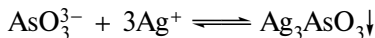
Осад не розчиняється в концентрованій HCl , але розчиняється в розчині амоніаку:



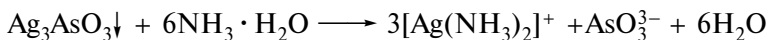
Ці реакції ДФУ використовує для ідентифікації арсеніт-іонів у лікарських препаратах.

3.* Дія розчину аргентуму (I) нітрату

Арсеніт-іони з аргентум-катіонами утворюють жовтий осад Ag_3AsO_3 :

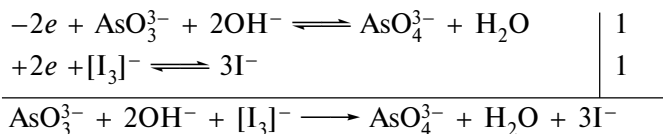


Осад розчиняється в розчині амоніаку та концентрованій HNO_3 :



4. Дія розчину дийоду

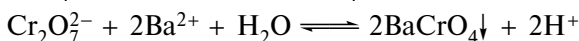
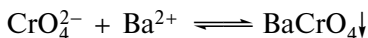
Арсеніт-іони в слаболужному середовищі, яке створюють насиченим розчином NaHCO_3 , знебарвлюють розчин дийоду:



Реакції хромат- та дихромат-іонів

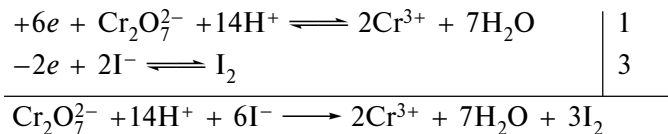
1. Дія солей барію

Хромат- та дихромат-іони з барій-катіонами утворюють жовтий осад BaCrO_4 :



2. Дія розчину калію йодиду

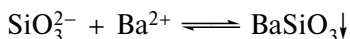
Дихромат-іони в кислому середовищі окиснюють йодид-іони до вільного дйоду, який забарвлює хлороформний шар у червоно-фіолетовий колір:



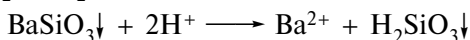
Реакції силкат-іона

1. Дія солей барію

Силкат-іони з барій-катионами утворюють білий осад BaSiO_3 :

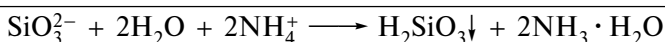
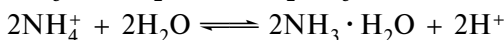
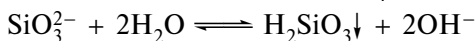


Осад при дії кислот розкладається з утворенням осаду змінно-го складу $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$:



2. Дія солей амонію

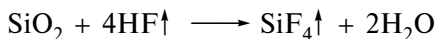
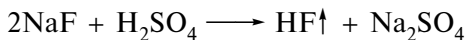
Силкат-іони утворюють при дії NH_4^+ -катионів осад H_2SiO_3 :



3. Утворення силіцію (IV) флуориду SiF_4 (реакцію виконують сухим способом)

У свинцевому або платиновому тиглі змішують сухий залишок розчину, що аналізують, з рівною кількістю NaF і декількома краплями кислоти сульфатної до утворення суспензії. Тигель накривають прозорою пластиковою пластинкою з краплею води на її внутрішній поверхні і обережно нагрівають. Якщо в пробі, що аналізують, присутні SiO_3^{2-} -іони, навколо краплі води з'явиться біле кільце.

Процес описується рівняннями реакцій:



Газуватий SiF_4 гідролізує з утворенням нерозчинної H_4SiO_4 :



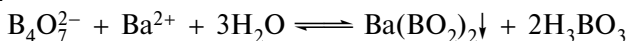
Проведенню цієї реакції перешкоджає присутність H_3BO_3 і борат-іонів.

Цю реакцію ДФУ використовує для ідентифікації силікат-іонів у лікарських препаратах.

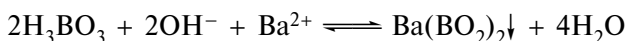
Реакції тетраборат- та метаборат-іонів

1. Дія солей барію

Тетраборат-іони утворюють з барій-катіонами білий осад $\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$:



Осадження $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ -іона досягається лише в сильнолужному середовищі:



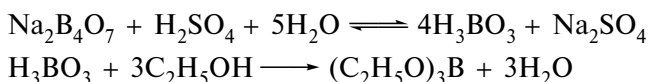
Осад розчиняється в мінеральних кислотах:



2.* Забарвлення полум'я

(Реакцію виконують сухим способом).

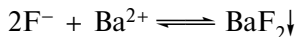
Борат-іони в присутності сульфатної кислоти і етилового спирту утворюють борноетиловий етер, який забарвлює полум'я в зелений колір:



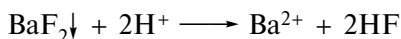
Реакції флуорид-іона

1. Дія солей барію

Флуорид-іони з барій-катіонами утворюють білий осад BaF_2 :



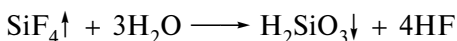
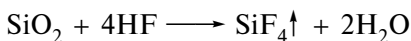
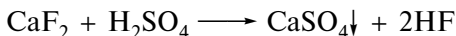
Осад розчиняється в мінеральних кислотах:



2. Утворення силіцію (IV) флуориду SiF_4

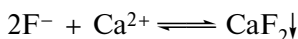
(Реакцію виконують сухим способом).

При дії сульфатної кислоти на сухі флуориди утворюється HF , який реагує зі склом пробірки з виділенням SiF_4 . Останній необоротно гідролізує, унаслідок чого випадає білий драглистий осад (гель) H_2SiO_3 :

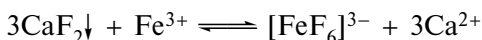


3. Дія розчину кальцію хлориду CaCl_2

Флуорид-іони з кальцій-катионами утворюють білий осад CaF_2 :

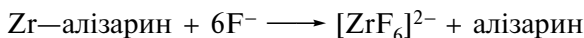


Осад CaF_2 розчиняється в розчинах солей ферум(III)-катионів унаслідок утворення стійких комплексних іонів $[\text{FeF}_6]^{3-}$:



4. Дія розчинів алізарину і цирконілу нітрату

Алізарин утворює з цирконілу нітратом червоний алізарин-цирконієвий лак. Але ця сполука руйнується флуорид-іонами, які утворюють з іонами цирконію стійкий безбарвний комплекс $[\text{ZrF}_6]^{2-}$:



Забарвлення розчину при цьому змінюється від червоного (колір алізарин-цирконієвого лаку) до жовтого (колір вільного алізарину).

Реакції заважає присутність PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, AsO_4^{3-} -іонів через те, що вони також руйнують алізарин-цирконієвий лак.

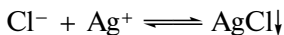
Реакції 3 і 4 ДФУ використовує для ідентифікації флуорид-іонів у лікарських препаратах.

РЕАКЦІЇ АНІОНІВ II АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

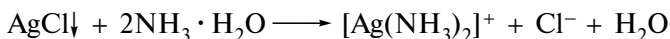
Реакції хлорид-іона

1.* Дія розчину аргентуму нітрату

Хлорид-іони з аргентум-катионами утворюють білий осад AgCl :

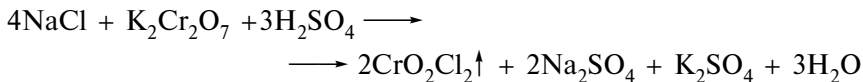


Осад розчиняється в розчинах амоніаку та амонію карбонату:



2. Дія калію дихромату

Реакцію виконують сухим способом. Хлорид-іони реагують з $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ у присутності концентрованої H_2SO_4 і утворюють летку сполуку CrO_2Cl_2 :



Газуватий CrO_2Cl_2 ідентифікують за появою червоно-фіолетового забарвлення фільтрувального паперу, просоченого розчином дифенілкарбазиду.

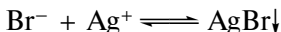
Проведенню реакції заважає присутність F^- -іонів, які також утворюють летку сполуку CrO_2F_2 . Визначенню Cl^- -іонів заважають і I^- іони. Для усунення впливу цих іонів їх окиснюють дією NO_2^- -іонів до I_2 , що виділяється в кристалічному вигляді, а незначну кількість дийоду, що залишилася, видаляють екстракцією хлороформом. Br^- -іони заважають реакції лише, коли їх концентрація перевищує концентрацію Cl^- -іонів не менше ніж у 5 разів.

Реакції 1 і 2 ДФУ використовує для ідентифікації хлорид-іонів у лікарських препаратах, а реакцію 1 — для визначення на граничний вміст домішок хлорид-іонів у ліках.

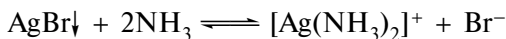
Реакції бромід-іонів

1.* Дія розчину аргентуму нітрату

Бромід-іони з аргентум-катіонами утворюють блідо-жовтий осад AgBr :

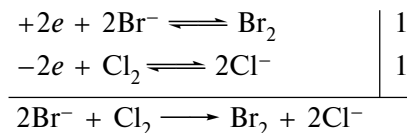


Осад частково розчиняється в розчині амоніаку:



2.* Дія окисників

Бромід-іони при дії окисників (хлорна вода, хлорамін, KMnO_4 тощо) у кислому середовищі утворюють вільний дибром, який забарвлює хлороформний шар у жовто-коричневий колір:



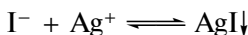
Вільний дибром також ідентифікують за появою фіолетового забарвлення фільтрувального паперу, попередньо імпрегнованого розчином фуксину знебарвленого.

Реакції 1 та 2 ДФУ використовує для ідентифікації бромід-іонів у лікарських препаратах.

Реакції йодид-іона

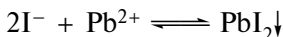
1. Дія розчину аргентуму нітрату

Йодид-іони з аргентум-катионами утворюють жовтий осад AgI:



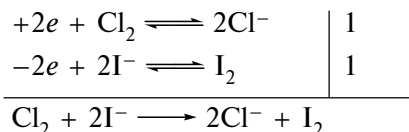
2. Дія розчину солей плумбуму

Йодид-іони з плумбум-катионами утворюють жовтий осад PbI₂, який розчиняється у воді при нагріванні, а при охолодженні розчину він випадає у вигляді золотистих лусочок:

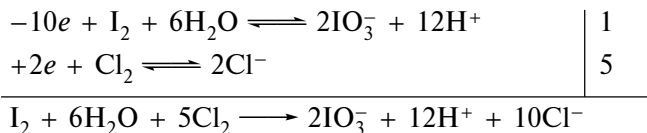


3.* Дія окисників

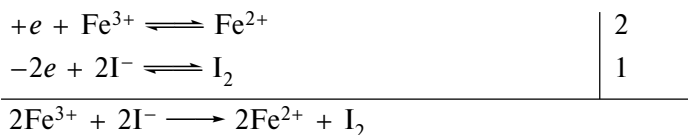
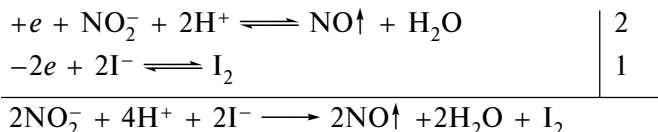
При дії окисників йодид-іони окиснюються до вільного дйоду, який забарвлює хлороформний шар у червоно-фіолетовий колір:



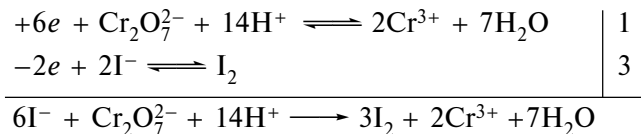
При подальшому додаванні хлорної води червоно-фіолетове забарвлення зникає внаслідок окиснення I₂ до безбарвних йодат-іонів:



NO₂⁻- і Fe³⁺-іони заважають виявленню I⁻-іонів цією реакцією, бо вони також окиснюють I⁻-іони до вільного дйоду:



ДФУ також використовує для ідентифікації йодидів дію розчину K₂Cr₂O₇ (окисник) у присутності H₂SO₄ і хлороформу:



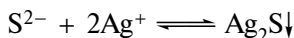
Осад AgI не розчиняється в розчині амоніаку.

Цю реакцію ДФУ використовує для ідентифікації йодид-іонів у лікарських препаратах.

Реакції сульфід-іона

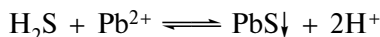
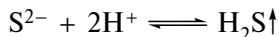
1. Дія розчину аргентуму нітрату

Сульфід-іони з аргентум-катионами утворюють чорний осад Ag₂S:



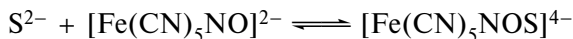
2. Дія кислот

При дії кислот на сульфіді виділяється гідрогену сульфід, який визначають за запахом або за почорнінням паперу, який завчасно просочили розчином солі плюмбум(II)-катиона:



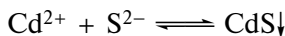
3. Дія натрію нітропрусиду Na₂[Fe(CN)₅NO]

Сульфід-іони з натрію нітропрусидом при pH > 7 утворюють комплексну сполуку червоно-фіолетового кольору:



4. Дія розчину солей кадмію

Сульфід-іони з кадмій(II)-катионами утворюють жовтий осад CdS:

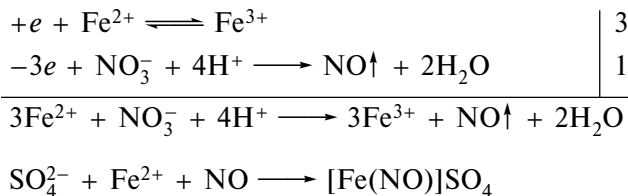


РЕАКЦІЇ АНІОНІВ III АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Реакції нітрат-іона

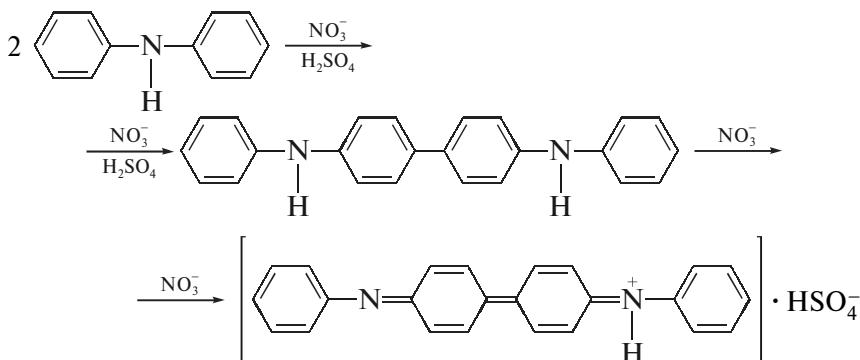
1. Дія ферум(II)-катионів

Нітрат-іони з Fe²⁺-катионами в присутності концентрованої сульфатної кислоти утворюють коричневе кільце [Fe(NO)]SO₄ на межі розділу двох рідин різної густини:



2.* Дія розчину дифеніламіну

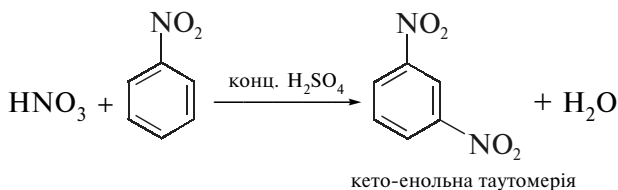
Нітрат-іони окиснюють дифеніламін, при цьому утворюється сполука синього кольору:

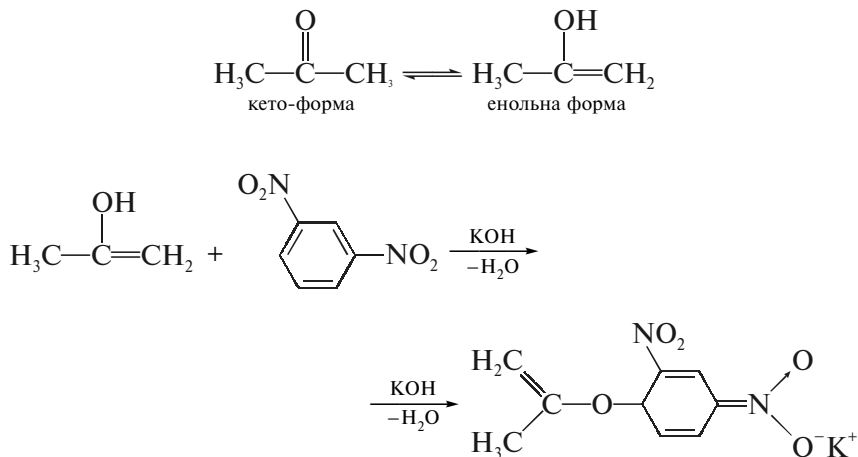


Окисники (NO_2^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- тощо) заважають виявленню NO_3^- -іонів цією реакцією.

3. Дія нітробензену $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$

Реакцію виконують сухим способом. Якщо до суміші нітробензену та концентрованої сульфатної кислоти додати сіль нітратної кислоти, через 5 хв охолодити суміш у льодяній воді та повільно, при перемішуванні додати 10-кратний надлишок (за об'ємом) води, ту ж кількість розчину 10 моль/дм³ NaOH і ацетону, збавити, то верхній (органічний) шар набуде темно-фіолетового забарвлення. Хімізм процесу остаточно не з'ясований. Вірогідно, спочатку завдяки реакції нітрування утворюється *m*-динітробензен. У лужному розчині ацетон в енольній формі реагує з *m*-динітробензеном з утворенням забарвленої сполуки:



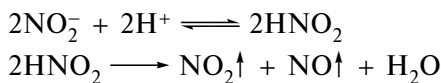


Цю реакцію ДФУ використовує для ідентифікації нітрат-іонів у лікарських препаратах.

Реакції нітрит-іона

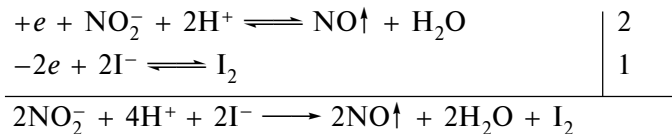
1.* Дія кислоти

Нітрит-іони при дії сильних кислот утворюють нестійку нітритну кислоту, яка розкладається на нітрогену монооксид, нітрогену(IV) оксид та воду:



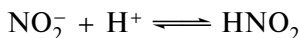
2. Дія розчину калію йодиду

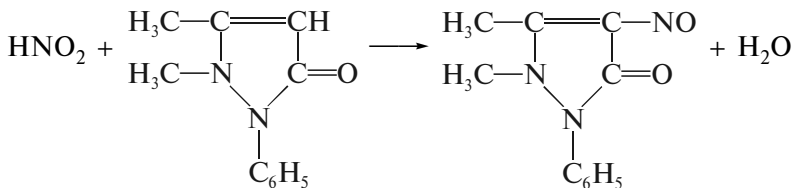
Нітрит-іони в присутності розбавленої мінеральної кислоти окиснюють йодид-іони до вільного дйоду, хлороформний шар при цьому забарвлюється в червоно-фіолетовий колір:



3.* Дія розчину антипірину

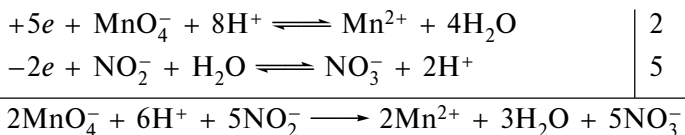
Нітрит-іони реагують з антипірином у кислому середовищі з утворенням нітрузоантипірину смарагдово-зеленого кольору:





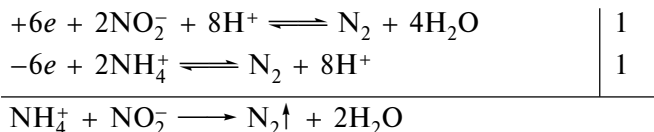
4. Дія розчину калію перманганату

Нітрит-іони в кислому середовищі знебарвлюють розчин калію перманганату (на відміну від нітрат-іонів):



5. Дія амонію хлориду

Нітрит-іони реагують із кристалічним амонію хлоридом (при нагріванні) з утворенням $\text{N}_2\uparrow$:

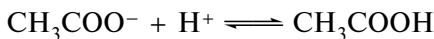


Цю реакцію використовують для видалення нітрит-іонів при виявленні нітрат-іонів.

Реакції ацетат-іона

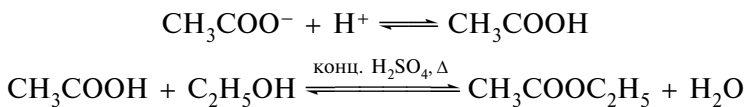
1. Дія кислот

Ацетат-іони при дії мінеральних кислот утворюють CH_3COOH , яку виявляють за запахом:



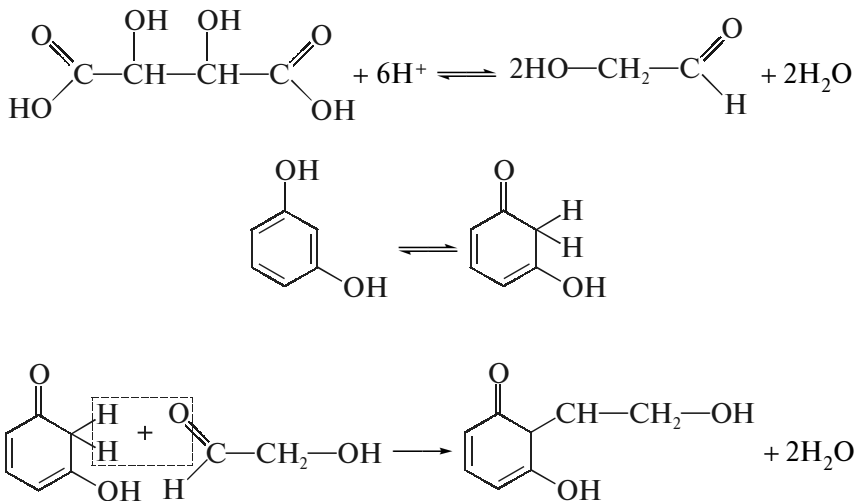
2.* Реакція естерифікації

Ацетат-іони в присутності концентрованої сульфатної кислоти і етилового спирту при нагріванні утворюють етилацетат з характерним запахом:



2.* Дія резорцинолу

Тартрат-іони при дії концентрованої сульфатної кислоти перетворюються на гліколевий альдегід HOCH_2CHO , який вступає в реакцію конденсації з резорцинолом у keto-формі, при цьому утворюється сполука вишнево-червоного кольору:



Тартрат-іони в присутності концентрованої сульфатної кислоти при нагріванні реагують з резорцинолом і калію бромідом із забарвленням розчину в синій колір, що перетворюється на червоний при охолодженні.

3. Дія розчину феруму (II) сульфату в присутності гідрогену пероксиду

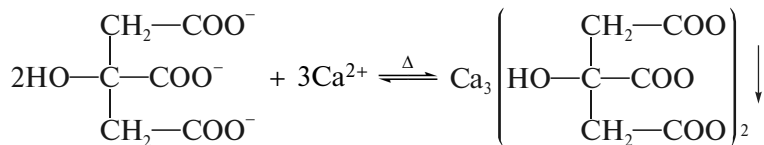
При дії на розчин, який містить тартрат-іони, розчину FeSO_4 у присутності H_2O_2 виникає нестійке жовте забарвлення, що з часом зникає. Після додавання розведеного розчину NaOH з'являється інтенсивне синє забарвлення.

Реакції з резорцинолом, KBr та FeSO_4 , H_2O_2 ДФУ використовує для ідентифікації тартрат-іонів у лікарських препаратах.

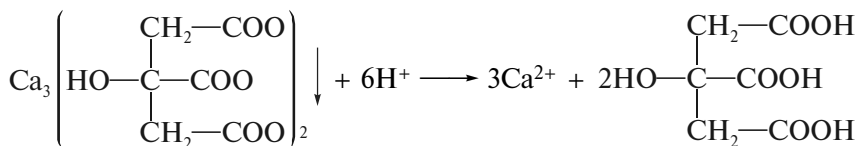
Реакції цитрат-іона

1. Дія кальцію хлориду

Цитрат-іони з кальцій-катионами в нейтральному середовищі при кип'ятінні утворюють білий осад кальцію цитрату:



Осад розчиняється в кислотах:



2. Дія ацетатного ангідриду

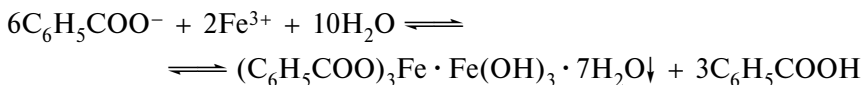
Цитрат-іони утворюють з ацетатним ангідридом сполуку, забарвлену в червоно-вишневий колір.

Ці реакції ДФУ використовує для ідентифікації цитрат-іонів у лікарських препаратах.

Реакція бензоат-іона

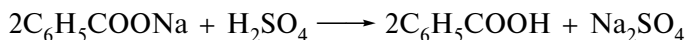
1.* Дія розчину феруму (III) хлориду

Бензоат-іони утворюють з ферум(III)-катіонами сполуку рожево-жовтого кольору:



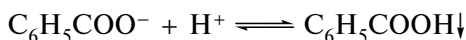
2. Дія концентрованої сульфатної кислоти

Реакції виконують сухим способом. При дії на сухі солі бензойної кислоти концентрованою сульфатною кислотою при нагріванні утворюється бензойна кислота $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, що сублімує і осаджується на внутрішніх стінках пробірок у вигляді білого нальоту:



3. Дія мінеральних кислот

Бензоат-іони при дії мінеральних кислот (HCl тощо) утворюють осад вільної бензойної кислоти:



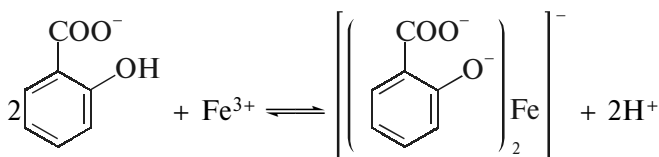
Осад відокремлюють від розчину, висушують у вакуумі та визначають температуру плавлення, яка повинна бути в інтервалі 120—124 °С.

Ці реакції 1—3 ДФУ використовує для ідентифікації бензоат-іонів у лікарських препаратах.

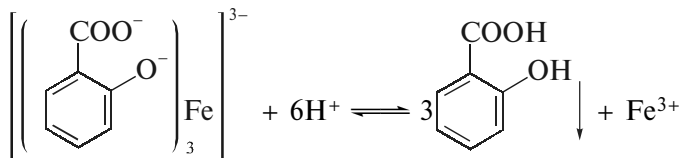
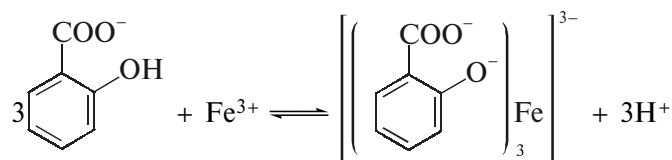
Реакції саліцилат-іона

1.* Дія розчину феруму (III) хлориду

Саліцилат-іони утворюють з ферум(III)-катіонами сполуки різного складу синє-фіолетового або червоно-фіолетового кольору:



Забарвлення зберігається при додаванні ацетатної кислоти, але зникає при дії хлоридної кислоти. При цьому утворюється білий осад саліцилової кислоти.



Цю реакцію ДФУ використовує для ідентифікації саліцилат-іонів у лікарських препаратах.

АНАЛІЗ СУМІШІ АНІОНІВ

Аналіз аніонів розпочинають після виявлення катіонів. Це зумовлено такими причинами:

— питання про присутність чи відсутність деяких аніонів вирішується паралельно з виявленням катіонів. Прикладом може бути

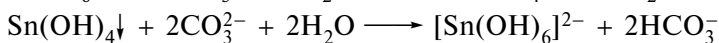
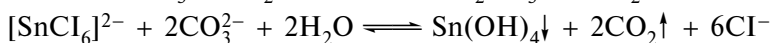
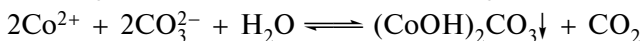
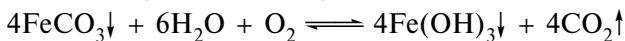
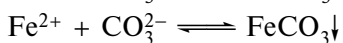
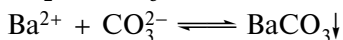
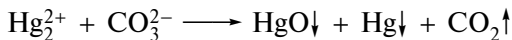
визначення As(III)-, As(V)-, Mn²⁺-, Cr³⁺- і відповідних їм AsO₄³⁻-, CrO₄²⁻-, Cr₂O₇²⁻-, MnO₄⁻-іонів;

— розчинність солей виявлених катіонів також дозволяє зробити висновки про відсутність тих чи інших аніонів. Наприклад, якщо досліджувана речовина розчиняється у воді і містить катіони, що утворюють малорозчинні солі з S²⁻-, SO₄²⁻-, CO₃²⁻-, PO₄³⁻-іонами, то останні відсутні;

— аналізу аніонів заважають усі катіони, окрім K⁺-, Na⁺-, NH₄⁺-іонів, через те, що більшість із них утворюють осади з рядом аніонів або вступають з ними в окисно-відновні реакції.

Тому перед аналізом аніонів катіони важких та лужноземельних металів треба видалити. Для цього виконують аналітичну операцію — отримання содової витяжки. Досліджувану суміш кип'ятять з насиченим розчином Na₂CO₃. Катіони II, III, V, VI аналітичних груп утворюють осад відповідних оксидів, карбонатів, гідроксидів або основних солей (див. табл. 1.10).

Наприклад:



У розчині після центрифугування залишаються аніони та катіони IV групи у вигляді гідросокомплексів та оксоаніонів і катіони I групи.

В одержаному лужному розчині відкривають NO₃⁻ та NO₂⁻-аніони. Потім розчин нейтралізують розведеною нітратною кислотою. Нейтралізацію проводять обережно, тому що в кислому середовищі розкладаються аніони нестійких кислот, а в лужному середовищі не повністю будуть видалені CO₃²⁻-іони, які при виконанні проби на присутність аніонів I групи дією групового реагенту BaCl₂ утворюють осад BaCO₃; ця група аніонів буде перевідкрита. При виконанні содової витяжки вводять карбонат-іони, тому їх необхідно відкрити в окремій порції розчину до її проведення.

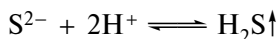
Виявлення більшості аніонів здійснюють дробним методом в окремій порції розчину, однак у ряді випадків визначення аніонів слід проводити в певній послідовності, бо деякі з них заважають визначенню один одного (особливі випадки в аналізі аніонів).

ОСОБЛИВІ ВИПАДКИ АНАЛІЗУ АНІОНІВ

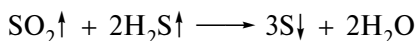
Аналіз суміші S^{2-} -, $S_2O_3^{2-}$ -, SO_4^{2-} -, SO_3^{2-} -аніонів

Для визначення S^{2-} -, $S_2O_3^{2-}$ -, SO_4^{2-} -, SO_3^{2-} -іонів при їх спільній присутності необхідно проводити систематичний хід аналізу за такими причинами:

1. S^{2-} - і SO_3^{2-} -іони — це аніони нестійких кислот і при підкисленні їх розчинів перебігають реакції:



Продукти реакцій (H_2S і SO_2) взаємодіють між собою:



Таким чином, буде помітне виділення лише того газу, який виділяється в надлишку. Якщо в надлишку SO_2 , то при підкисленні розчину утворюються SO_2 і S — продукти розкладання $S_2O_3^{2-}$ -іона і він виявляється перевідкритим.

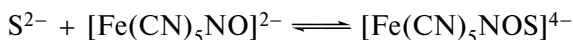
2. Суміш SO_3^{2-} - і $S_2O_3^{2-}$ -іонів при підкисленні утворює ті самі продукти, що і $S_2O_3^{2-}$ -іони.

3. У присутності $S_2O_3^{2-}$ - або S^{2-} - і SO_3^{2-} -іонів важко визначити SO_4^{2-} -аніони, тому що в ході аналізу при підкисленні розчину і дії групового реагенту утворюється білий осад сульфуру, який можна вважати за $BaSO_4$.

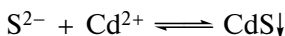
Систематичний хід аналізу сульфуровмісних аніонів

1. Виявлення та відокремлення S^{2-} -іона

До окремої порції розчину, який досліджується, додають розчини $NaOH$ (до $pH > 7$) та натрію нітропрусиду. У присутності S^{2-} -аніонів утворюється комплексна сполука червоно-фіолетового кольору:



З окремої порції розчину відокремлюють S^{2-} -іони дією розчину $CdCO_3$:

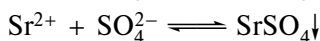
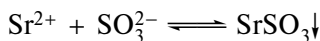


Осад CdS відділяють центрифугуванням.

У центрифугаті $S_2O_3^{2-}$ -, SO_3^{2-} -, SO_4^{2-} -іони.

2. Розділення $S_2O_3^{2-}$ - та SO_3^{2-} -, SO_4^{2-} -іонів

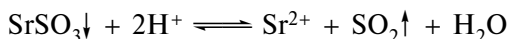
До центрифугату, одержаного за п. 1, додають розчин солі стронцію. При цьому утворюється осад:



Осад відокремлюють центрифугуванням, у центрифугаті — $S_2O_3^{2-}$ -іон.

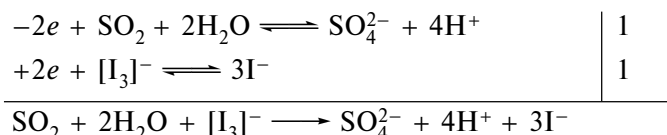
3. Виявлення SO_4^{2-} - та SO_3^{2-} -іонів

До осаду, одержаного за п. 2, додають розчин 2 моль/дм³ HCl:



Неповне розчинення осаду свідчить про присутність SO_4^{2-} -аніонів через те, що $SrSO_4$ не розчиняється в кислотах. Осад відокремлюють центрифугуванням і не аналізують.

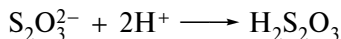
Для виявлення SO_3^{2-} -іонів до центрифугату, одержаного за п. 3, додають розчин діюду. Якщо SO_3^{2-} -іони присутні, то розчин діюду знебарвлюється:



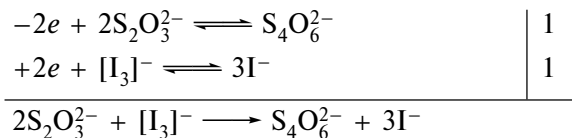
4. Виявлення $S_2O_3^{2-}$ -іона

До окремої порції центрифугату, одержаного за п. 2, додають розчин 2 моль/дм³ HCl.

Утворення білої каламуті (S) вказує на присутність $S_2O_3^{2-}$ -іонів:



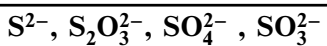
До окремої порції центрифугату, одержаного за п. 2, додають розчин діюду, якщо забарвлення розчину зникає, то присутні $S_2O_3^{2-}$ -іони:



Аналіз сульфуровмісних аніонів необхідно виконувати відповідно до схеми 1.12.

Схема 1.12

Схема систематичного ходу аналізу суміші сульфуровмісних аніонів



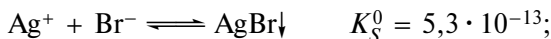
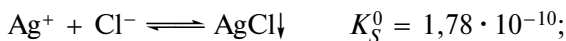
№ етапу	Етапи дослідження
1	<p>Виявлення S^{2-}-іонів в окремій порції вихідного розчину дією $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ в слаболужному середовищі:</p> $\text{S}^{2-} \xrightarrow{\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]} \text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]^{4-}$ <p>Червоно-фіолетове забарвлення свідчить про присутність S^{2-}-іонів</p>
2	<p>Відокремлення S^{2-}-іонів з окремої порції вихідного розчину дією розчину CdCO_3:</p> $\text{S}^{2-} \xrightarrow{\text{CdCO}_3} \text{CdS}\downarrow$ <p>Осад CdS відокремлюють центрифугуванням</p>
3	<p>Розділення $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$- та SO_3^{2-}-, SO_4^{2-}-іонів дією розчину солі стронцію на центрифугат 2:</p> $\text{SO}_3^{2-} \xrightarrow{\text{Sr}(\text{NO}_3)_2} \text{SrSO}_3\downarrow$ $\text{SO}_4^{2-} \xrightarrow{\text{Sr}(\text{NO}_3)_2} \text{SrSO}_4\downarrow$ <p>Осади SrSO_3, SrSO_4 відділяють центрифугуванням</p>
4	<p>Виявлення SO_3^{2-}- та SO_4^{2-}-іонів дією розчину 2 моль/дм³ HCl на осад 3:</p> $\text{SrSO}_3\downarrow \xrightarrow{\text{HCl}} \text{SO}_2\uparrow$ <p>Визначення SO_3^{2-}-іонів дією розчину дйоду:</p> $\text{SO}_2\uparrow \xrightarrow[\text{HCl}]{\text{I}_2} \text{SO}_4^{2-}$ <p>Розчин дйоду знебарвлюється. Неповна розчинність осаду 3 свідчить про присутність SO_4^{2-}-іонів</p>
5	<p>Виявлення $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$-іонів дією розчину HCl та розчину дйоду на центрифугат 3:</p> $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \xrightarrow{\text{HCl}} \text{S}\downarrow$ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \xrightarrow[\text{HCl}]{\text{I}_2} \text{розчин дйоду знебарвлюється}$

Систематичний хід аналізу суміші Cl^- -, Br^- -, I^- -іонів

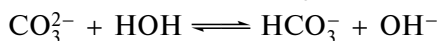
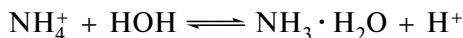
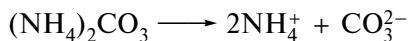
1. Виявлення Cl^- -іона

Виявлення галогенід-іонів при їх спільній присутності вимагає систематичного ходу аналізу через те, що ці іони однаково реагують з аргентум(I)-катіонами.

До окремої порції вихідного розчину додають розчин аргентуму нітрату, підкислений нітратною кислотою. При цьому утворюються осад:



До осаду додають 12 %-вий розчин амонію карбонату, в якому розчиняється лише аргентуму хлорид. Унаслідок гідролізу $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ утворюється обмежена кількість амоніаку, що достатня лише для розчинення аргентуму хлориду, добуток розчинності якого найбільший:



Осад відокремлюють центрифугуванням і не аналізують.

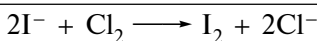
До центрифугату додають розчин HNO_3 . Утворення білого сирнистого осаду свідчить про присутність Cl^- -іонів:



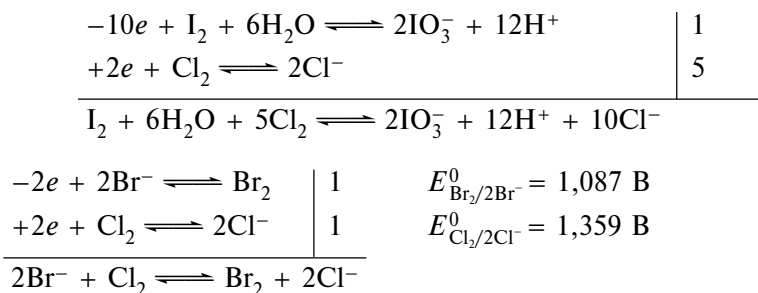
2. Виявлення Br^- - та I^- -іонів

До окремої порції вихідного розчину, який підкислюють розчином 1 моль/дм³ сульфатної кислоти, додають хлороформ та краплями хлорну воду. Червоно-фіолетове забарвлення хлороформного шару свідчить про присутність йодид-іонів.

I^- -іон сильніший відновник, ніж Br^- -іон ($E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 = 0,545 \text{ В}$, $E_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0 = 1,087 \text{ В}$), тому він окиснюється першим:



При подальшому додаванні хлорної води червоно-фіолетове забарвлення зникає внаслідок окиснення I_2 до IO_3^- -іона та виникає оранжеве забарвлення хлороформного шару вільним дибромом:



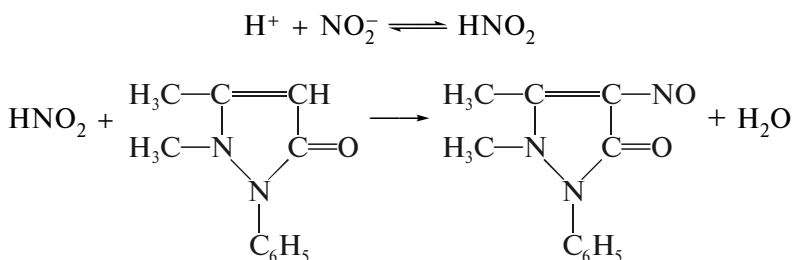
Аналіз суміші Cl^- -, Br^- -, I^- -іонів здійснюють відповідно до схеми 1.13.

Систематичний хід аналізу суміші NO_3^- -, NO_2^- -іонів

Нітрит-іони заважають виявленню нітрат-іонів, тому що в реакціях з відновниками ($FeSO_4$, дифеніламін тощо) їх аналітичні ефекти подібні.

1. Виявлення NO_2^- -іонів

Окрему порцію вихідного розчину підкислюють розчином розведеної HCl , додають кристалічний антипірін. Смарагдово-зелене забарвлення свідчить про присутність NO_2^- -іона.



NO_3^- -іони не заважають виявленню NO_2^- -іонів цим реагентом.

2. Видалення NO_2^- -іонів

До окремої порції вихідного розчину додають кристалічний NH_4Cl і нагрівають до повного видалення $N_2 \uparrow$:

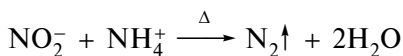


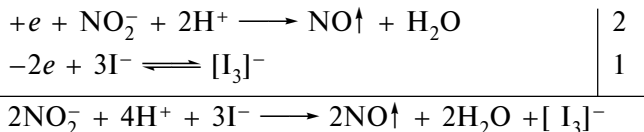
Схема 1.13

Схема систематичного ходу аналізу суміші галогенід-іонів

Cl⁻, Br⁻, I⁻

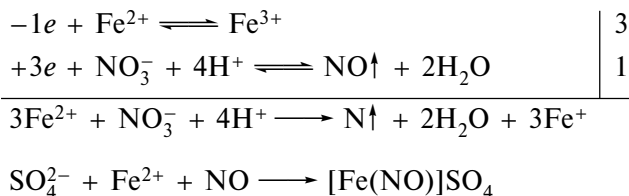
№ етапу	Етапи дослідження
1	<p>Осадження в окремій порції вихідного розчину Cl⁻, Br⁻, I⁻ іонів дією підкисленого HNO₃ розчину AgNO₃:</p> $\text{Cl}^- \xrightarrow[\text{HNO}_3]{\text{AgNO}_3} \text{AgCl}\downarrow$ $\text{Br}^- \xrightarrow[\text{HNO}_3]{\text{AgNO}_3} \text{AgBr}\downarrow$ $\text{I}^- \xrightarrow[\text{HNO}_3]{\text{AgNO}_3} \text{AgI}\downarrow$ <p>Осад відокремлюють центрифугуванням. Центрифугат не аналізують</p>
2	<p>Відокремлення Cl⁻-іонів дією на осад 1 12 %-вим розчином (NH₄)₂CO₃:</p> $\text{AgCl}\downarrow \xrightarrow{(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3, 12\%} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$ <p>Осад AgBr, AgI відділяють центрифугуванням і не аналізують</p>
3	<p>Виявлення Cl⁻-іонів дією розчину HNO₃ на центрифугат 2:</p> $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \text{Cl}^- \xrightarrow{\text{HNO}_3} \text{AgCl}\downarrow$
4	<p>Виявлення I⁻- та Br⁻-іонів з окремої порції вихідного розчину дією хлорної води в присутності хлороформу:</p> $\text{I}^- \xrightarrow{\text{Cl}_2 \text{ aq}} \text{I}_2 \text{ (червоно-фіолетове забарвлення хлороформного шару)}$ $\text{Br}^- \xrightarrow{\text{Cl}_2 \text{ aq}} \text{Br}_2 \text{ (зникнення червоно-фіолетового забарвлення та поява оранжевого забарвлення хлороформного шару)}$

Повноту видалення NO₂⁻-іонів перевіряють реакцією з калію йодидом у кислому середовищі:



3. Виявлення NO_3^- -іона

На розчин, одержаний за п. 2, діють феруму (II) сульфатом у присутності концентрованої сульфатної кислоти. Поява бурого кільця свідчить про присутність NO_3^- -іонів:



Проведенню реакції заважають I^- , Br^- -іони, через те що вони окиснюються концентрованою H_2SO_4 до I_2 і Br_2 . Тому ці аніони попередньо видаляють дією хлорної води в присутності HCl при нагріванні до повного їх видалення.

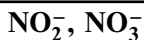
Аналіз суміші NO_2^- , NO_3^- -іонів здійснюють відповідно до схеми 1.14.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Чому до виявлення аніонів приступають після виявлення катіонів? Содова витяжка, її приготування.
2. Принцип класифікації аніонів по групах. Групові реагенти і умови їх використання.
3. Обґрунтуйте послідовність осадження із розчину Cl^- , Br^- , I^- -іонів при дії групового реагенту на II групу аніонів.
4. Проби на аніони-відновники.
5. Проби на аніони-окисники.
6. Відношення аніонів нестійких і летких кислот до дії мінеральних кислот.
7. Поясніть, чому аніони, які містять сульфур, заважають виявленню один одного. Приведіть рівняння реакцій розділення і виявлення іонів у цій суміші.
8. Поясніть необхідність проведення систематичного ходу аналізу галогенід-іонів при їх спільній присутності.
9. Обґрунтуйте відділення осаду AgCl від AgBr і AgI при дії 12 %-вого розчину $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.
10. Поясніть, чому бромід- та йодид-іони окиснюються хлорною водою і в якій послідовності?
11. Виявлення нітрит- та нітрат-іонів при їх спільній присутності. Які аніони заважають відкриттю цих іонів та чому? Приведіть рівняння реакцій.
12. Які аніони і якими реакціями відкривають у сухій пробі?
13. Якими реакціями можна розділити AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} -іони?

Схема 1.14

Схема систематичного ходу аналізу суміші нітрогеновмісних аніонів



№ етапу	Етапи дослідження
1	<p>Виявлення NO_2^--іонів в окремій порції підкисленого вихідного розчину дією кристалічного антипірину:</p> $\text{NO}_2^- \xrightarrow[\text{H}^+]{\text{антипирин}} \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{NO} \\ \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N} \quad \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{N} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ <p>Смарагдово-зелене забарвлення</p>
2	<p>Видалення NO_2^--іонів з окремої порції вихідного розчину дією кристалічного NH_4Cl при нагріванні:</p> $\text{NO}_2^- \xrightarrow[\Delta]{\text{NH}_4\text{Cl}} \text{N}_2 \uparrow$
3	<p>Виявлення NO_3^--іонів з розчину 2 дією FeSO_4 в присутності концентрованої H_2SO_4:</p> $\text{NO}_3^- \xrightarrow{\text{FeSO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4} [\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$ <p>буре кільце</p> <p>Якщо в розчині присутні Br^--або I^--іони, їх попередньо видаляють дією хлорної води в присутності розчину HCl при нагріванні:</p> $\text{Br}^- \xrightarrow[\text{HCl}]{\text{Cl}_2, \Delta} \text{Br}_2 \uparrow$ $\text{I}^- \xrightarrow[\text{HCl}]{\text{Cl}_2, \Delta} \text{I}_2 \uparrow$

14. Запропонуйте реакції виявлення аніонів органічних кислот: саліцилат-, бензоат-, цитрат-, тартрат-іонів.

15. Запропонуйте реакції виявлення: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -, CO_3^{2-} -, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - аніонів.

16. Запропонуйте реакції виявлення: $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ -, SiO_3^{2-} -, F^- -аніонів.

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

Запропонуйте хід аналізу розчинів, які містять іони:

- 1) AsO_4^{3-} , NO_2^- , NO_3^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$;
- 2) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , F^- , Br^- , CH_3COO^- ;
- 3) SO_4^{2-} , Cl^- , I^- , NO_3^- .

Ситуаційні задачі розв'язують згідно з ходом аналізу суміші аніонів.

ПРАКТИЧНА РОБОТА

РЕАКЦІЇ АНІОНІВ І АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Реакції з груповими реагентами

1. Дія розчину барію хлориду

До 2—3 крапель розчину солей, що містять аніони I аналітичної групи, додають по 2—3 краплі розчину 0,5 моль/дм³ BaCl_2 .

Зазначте колір осадів, що утворилися.

Досліджують відношення осадів до розчину 2 моль/дм³ HCl .

2. Дія розчину аргентуму нітрату

До 2—3 крапель розчину солей, що містять аніони I аналітичної групи, додають 2—3 краплі розчину аргентуму нітрату.

Зазначте колір осадів, що утворилися.

Досліджують відношення аргентуму арсенату і аргентуму арсеніту до розчину 2 моль/дм³ нітратної кислоти і надлишку розчину 2 моль/дм³ амоніаку.

Реакція сульфат-іона

Дія солей стронцію

До 2—3 крапель розчину натрію сульфату додають 2—3 краплі розчину стронцію хлориду.

Зазначте колір осаду, що утворився.

Реакції сульфід-іона

1. Дія мінеральних кислот

До 3—5 крапель розчину натрію сульфіді додають 2—3 краплі розчину 2 моль/дм³ HCl . Для виявлення сульфурі (IV) оксиду використовують йодокрохмальний папір.

Зазначте аналітичний ефект.

2. Дія окисників

До 2—3 крапель розчину натрію сульфіту додають 1—2 краплі розчину дийоду.

Зазначте аналітичний ефект.

Реакції тіосульфат-іона**1. Дія мінеральних кислот**

До 2—3 крапель розчину натрію тіосульфату додають 2—3 краплі розчину 2 моль/дм³ хлоридної кислоти.

Зазначте аналітичний ефект.

2. Дія окисників

До 2—3 крапель розчину натрію тіосульфату додають 2—3 краплі розчину дийоду.

Зазначте аналітичний ефект.

Реакції карбонат-іона**Дія мінеральних кислот**

До 10—15 крапель розчину натрію карбонату додають 10 крапель розчину 2 моль/дм³ HCl. Пробірку закривають пробкою з газовідвідною трубкою і пропускають газ, що виділяється, крізь вапняну воду.

Зазначте аналітичний ефект.

Реакція силікат-іона**Дія солей амонію**

До 5—6 крапель розчину натрію силікату додають декілька кристалів амонію хлориду і нагрівають на водяній бані.

Зазначте аналітичний ефект.

Реакції фосфат-іона**1. Дія магnezіальної суміші**

До 2—3 крапель розчину натрію гідрогенфосфату додають по 2 краплі розчинів амонію хлориду і розчину амоніаку, 1—2 краплі розчину магнію хлориду.

Зазначте колір осаду, що утворився.

2. Дія молібденової рідини

До 2—3 крапель розчину натрію гідрогенфосфату додають 8—10 крапель молібденової рідини і нагрівають на водяній бані приблизно до 50 °С.

Зазначте колір осаду, що утворився.

3. Дія молібдено-ванадієвого реактиву

(Див. ДФУ, с. 73).

Реакції арсенат-іона

Солі арсену — ОТПУТА!

Досліджують дію реагентів, які використовували при визначенні фосфат-іонів.

1. Дія йодид-іонів

До 2—3 крапель розчину натрію арсенату додають 2—3 краплі концентрованої HCl , 5—6 крапель розчину калію йодиду, 5 крапель хлороформу і струшують.

Зазначте аналітичний ефект.

2. Дія магnezіальної суміші

(Див. ДФУ, с. 68).

Реакція арсеніт-іона

Дія розчину дийоду

До 2—3 крапель нейтралізованого ацетатною кислотою розчину натрію арсеніту додають 2—3 краплі насиченого розчину натрію гідрогенкарбонату і краплями розведений розчин дийоду.

Зазначте аналітичний ефект.

Реакції хромат- і дихромат-іонів

Дія йодид-іонів

До 3—5 крапель розчину хромат- або дихромат-іонів, підкисленого розчином 1 моль/дм³ сульфатної кислоти, додають 5 крапель хлороформу і 2 краплі розчину калію йодиду.

Зазначте аналітичний ефект.

Реакції оксалат-іона

Дія розчину калію перманганату

До 2—3 крапель розчину натрію оксалату додають 2 краплі розчину 2 моль/дм³ сульфатної кислоти, нагрівають і додають краплями розведений розчин калію перманганату.

Зазначте аналітичний ефект.

Реакції, які виконуються сухим способом

Реакції тетраборат- і метаборат-іонів

Забарвлення полум'я

У фарфоровій чашці змішують декілька кристалів натрію тетраборату і кальцію флуориду, суміш змочують 3—4 краплями

концентрованої сульфатної кислоти. Невелику частку суміші в петлі ніхромової дротинки вносять у полум'я газового пальника.

Зазначте аналітичний ефект.

У тигель поміщають декілька кристалів натрію тетраборату, додають 3—4 краплі концентрованої сульфатної кислоти, 5—6 крапель етилового спирту, добре перемішують і запалюють.

Зазначте аналітичний ефект.

Реакція флуорид-іона

1. Утворення силіцію (IV) флуориду

Кілька кристалів кальцію флуориду і піску (SiO_2) змішують з 3—5 краплями концентрованої сульфатної кислоти. Суміш вносять у суху пробірку і закривають пробкою з вставленою в неї металічною петлею, що містить краплю дистильованої води.

Зазначте аналітичний ефект.

2. Дія розчину кальцію хлориду

(Див. ДФУ, с. 422).

3. Дія розчину алізарину і цирконілу тартрату

(Див. ДФУ, с. 422).

РЕАКЦІЇ АНІОНІВ II АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Реакції з груповим реагентом

Дія розчину аргентуму нітрату

До 2—3 крапель розчинів солей, що містять хлорид-, бромід-, йодид- і сульфід-іони, додають по 2—3 краплі розчину AgNO_3 , підкисленого розчином 2 моль/дм³ нітратної кислоти.

Зазначте аналітичний ефект.

Досліджують відношення осадів, що утворилися, до 12 %-вого розчину амонію карбонату та розчину 2 моль/дм³ амоніаку.

Реакція хлорид-іона

Дія дикалію дихромату

(Див. ДФУ, с. 73).

Реакція бромід-іона

Дія хлорної води

До 2—3 крапель розчину натрію броміду додають 2—3 краплі розчину 1 моль/дм³ сульфатної кислоти, 5 крапель хлороформу і приливають краплями при безперервному струшуванні свіжоприготовлену хлорну воду.

Зазначте аналітичний ефект.

Реакції йодид-іона

1. Дія хлорної води

До 2—3 крапель розчину калію йодиду додають 2—3 краплі розчину 1 моль/дм³ сульфатної кислоти, 5 крапель хлороформу і доливають краплями при безперервному струшуванні свіжоприготовлену хлорну воду.

Зазначте аналітичний ефект.

2. Дія нітрит-іонів

До 2—3 крапель розчину калію йодиду додають 2 краплі розчину 1 моль/дм³ сульфатної кислоти, 5 крапель хлороформу та 3—4 краплі розчину натрію нітриту.

Зазначте аналітичний ефект.

3. Дія дикалію дихромату

(Див. ДФУ, с. 70).

Реакції сульфід-іона

1. Дія розчину натрію нітропрусиду

До 2—3 крапель розчину натрію сульфіді додають 2 краплі розчину 0,5 моль/дм³ натрію гідрогенкарбонату і 1—2 краплі розчину натрію нітропрусиду.

Зазначте аналітичний ефект.

2. Дія розчину дийоду

До 2—3 крапель розчину дийоду додають 5—6 крапель розчину амонію сульфіді.

Зазначте аналітичний ефект.

РЕАКЦІЇ АНІОНІВ ІІІ АНАЛІТИЧНОЇ ГРУПИ

Реакція нітрат-іона

1. Дія розчину феруму (II) сульфату

До 3—5 крапель розчину натрію нітрату додають 5—8 крапель розчину FeSO₄, перемішують та обережно по стінці пробірки додають 2—3 краплі концентрованої сульфатної кислоти.

Зазначте аналітичний ефект.

2. Дія нітробензену

(Див. ДФУ, с. 71).

Реакції нітрит-іона

1. Дія антипірину

У фарфоровій чашці розчиняють кілька кристалів антипірину в 2 краплях розведеної HCl та додають 2 краплі розчину натрію нітриту.

Зазначте аналітичний ефект.

2. Дія кислот

До 5—6 крапель розчину натрію нітриту додають 3—4 краплі розчину 1 моль/дм³ сульфатної кислоти.

Зазначте аналітичний ефект.

3. Дія калію перманганату

До 2—3 крапель розведеного розчину калію перманганату, підкисленого 2—3 краплями розчину 1 моль/дм³ сульфатної кислоти, додають при струшуванні 2—5 крапель розчину натрію нітриту.

Зазначте аналітичний ефект.

4. Дія йодид-іонів

До 2—3 крапель розчину натрію нітриту додають 1—2 краплі розчину 1 моль/дм³ сульфатної кислоти та 5 крапель хлороформу, 2—3 краплі розчину калію йодиду і енергійно струшують.

Зазначте аналітичний ефект.

5. Дія розчину феруму (II) сульфату

До 3—5 крапель розчину натрію нітриту додають 5 крапель розчину феруму (II) сульфату, перемішують та додають 3—5 крапель розчину 1 моль/дм³ сульфатної кислоти.

Зазначте аналітичний ефект.

6. Дія амонію хлориду

До 3—5 крапель розчину натрію нітриту додають кілька кристалів амонію хлориду та нагрівають на водяній бані.

Зазначте аналітичний ефект.

Реакції ацетат-іона**1. Дія сульфатної кислоти**

До 5—6 крапель розчину натрію ацетату додають 2—3 краплі розчину 1 моль/дм³ сульфатної кислоти і обережно нагрівають.

Зазначте аналітичний ефект.

2. Реакція утворення етилацетату

У пробірці змішують кілька кристалів натрію ацетату з 3—4 краплями концентрованої сульфатної кислоти і 5—8 краплями етилового спирту. Суміш нагрівають протягом 1—2 хв на водяній бані і виливають у склянку з холодною водою.

Зазначте аналітичний ефект.

3. Дія розчинів лантану (III) нітрату $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ і дийоду

(Див. ДФУ, с. 68).

4. Дія розчину феруму (III) хлориду

(Див. ДФУ, с. 68).

РЕАКЦІЇ АНІОНІВ ОРГАНІЧНИХ КИСЛОТ**Реакції тартрат-іона****1. Дія розчину калію хлориду**

До 3—4 крапель розчину натрію гідрогентартрату додають 10 крапель етилового спирту, 3—4 краплі розчину калію хлориду. Зазначте колір осаду, що утворився.

Досліджують відношення осаду до дії мінеральних кислот та лугів.

2. Дія резорцинолу

До 4—5 крапель розчину натрію гідрогентартрату додають 20 крапель концентрованої сульфатної кислоти, кристалічний резорцинол і нагрівають на водяній бані.

Зазначте аналітичний ефект.

3. Дія резорцинолу та калію броміду

(Див. ДФУ, с. 72).

4. Дія феруму (II) сульфату в присутності H_2O_2

(Див. ДФУ, с. 72).

Реакції цитрат-іона**1. Дія кальцію хлориду**

До 2—3 крапель розчину натрію цитрату додають 2—3 краплі розчину кальцію хлориду і кип'ятять на водяній бані.

Зазначте колір осаду, що утворився.

Досліджують відношення осаду до 2 моль/дм³ HCl.

2. Дія ацетатного ангідриду

До 2—3 крапель розчину натрію цитрату додають 4—5 крапель ацетатного ангідриду і нагрівають на водяній бані.

Зазначте аналітичний ефект.

Реакція бензоат-іона**1. Дія розчину феруму (III) хлориду**

До 10—15 крапель розчину натрію бензоату додають 1—2 краплі розчину феруму (III) хлориду.

Зазначте колір осаду, що утворився.

2. Дія концентрованої сульфатної кислоти

(Див. ДФУ, с. 69).

3. Дія мінеральних кислот

(Див. ДФУ, с. 69).

Реакції саліцилат-іона

Дія розчину феруму (III) хлориду

До 5—6 крапель розчину натрію саліцилату додають 2—3 краплі розчину феруму (III) хлориду.

Зазначте аналітичний ефект.

Досліджують відношення отриманого розчину до розчинів ацетатної та хлоридної кислот.

ХІД АНАЛІЗУ СУМІШІ АНІОНІВ I—III АНАЛІТИЧНИХ ГРУП

1. Попередні спостереження та випробування

(Див. с. 35).

2. Проба на аніони I аналітичної групи

До 5—10 крапель попередньо нейтралізованого розчину ($\text{pH} \approx 7$) додають 2—3 краплі розчину BaCl_2 . Утворення осаду свідчить про присутність аніонів I групи. Його відокремлюють центрифугуванням і додають 5—10 крапель розчину 2 моль/дм³ HCl . Якщо осад повністю не розчиняється, то присутні сульфат-іони і, можливо, тіосульфат-іони (осад сірки). Негативна реакція на аніони I групи ще не свідчить про відсутність флуорид-, тетраборат-, тіосульфат-іонів. Ці аніони виявляють дробними реакціями.

3. Проба на аніони II аналітичної групи

До 2 крапель досліджуваного розчину додають 2—3 краплі розчину аргентуму нітрату, підкисленого розведеною HNO_3 . Утворення осаду свідчить про присутність аніонів II аналітичної групи.

4. Проби на аніони-відновники

4.1. Дія розчину дийоду в слаболужному середовищі

До 2—3 крапель розчину, який досліджують, додають 2 краплі насиченого розчину натрію гідрогенкарбонату та краплями розведений розчин дийоду. Знебарвлення розчину свідчить про присутність арсеніт-іонів.

4.2. Дія розчину дийоду в слабокислому середовищі

До 3 крапель досліджуваного розчину, підкисленого розчином 1 моль/дм³ сульфатної кислоти, додають краплями розведений розчин дийоду.

Знебарвлення розчину свідчить про можливу присутність тіосульфат-, сульфіт- і сульфід-іонів.

5. Проби на аніони-окисники

5.1. Дія калію йодиду в концентрованій HCl

До 2—3 крапель досліджуваного розчину додають 2—3 краплі концентрованої HCl , 5 крапель хлороформу і 2—3 краплі розчину

калію йодиду. Червоно-фіолетове забарвлення хлороформного шару свідчить про присутність арсенат-іонів.

5.2. Дія розчину калію йодиду в слабкокислому середовищі

До 2—3 крапель досліджуваного розчину додають 2—3 краплі розчину 1 моль/дм³ сульфатної кислоти, 5 крапель хлороформу і 2—3 краплі розчину калію йодиду. Червоно-фіолетове забарвлення хлороформного шару свідчить про присутність аніонів-окисників.

6. Проба на аніони нестійких кислот

До 2—3 крапель досліджуваного розчину додають 2—3 краплі розчину 1 моль/дм³ сульфатної кислоти. Пробірку струшують. Виділення газів (CO₂, NO₂, SO₂) свідчить про можливу присутність карбонат-, нітрит-, сульфит, тіосульфат-іонів.

7. Виявлення та відділення оксалат-іонів

До 2—3 крапель досліджуваного розчину, підкисленого 2—3 краплями розчину 2 моль/дм³ CH₃COOH, додають 3—4 краплі розчину кальцію хлориду. Одержану суміш центрифугують і перевіряють повноту осадження. Осад CaC₂O₄ відділяють, промивають дистильованою водою і розчиняють у розчині 1 моль/дм³ сульфатної кислоти. Розчин нагрівають на водяній бані і додають 2—3 краплі розведеного розчину калію перманганату. Знебарвлення розчину вказує на присутність оксалат-іонів

8. Аналіз хлорид-, бромід-, йодид-іонів при їх сумісній присутності

До 3—4 крапель досліджуваного розчину, який підкислюють розчином 2 моль/дм³ нітратної кислоти, додають 3—4 краплі розчину аргентуму нітрату. Суміш центрифугують, перевіряють повноту осадження. Осади (AgCl, AgBr, AgI) відділяють, промивають дистильованою водою, обробляють 12 %-вим розчином амонію карбонату. Суміш центрифугують. У пробірку відбирають по 3—5 крапель центрифугату і додають 3—4 краплі розведеної нітратної кислоти. Утворення сирнистого осаду свідчить про присутність Cl⁻-іонів.

9. Виявлення йодид- і бромід-іонів

До 3—5 крапель досліджуваного розчину додають 2—3 краплі розчину 1 моль/дм³ сульфатної кислоти, 10 крапель хлороформу і приливають краплями при безперервному струшуванні свіжоприготовлену хлорну воду.

Забарвлення хлороформного шару в червоно-фіолетовий колір свідчить про присутність I⁻-іонів. Для виявлення Br⁻-іонів до розчину продовжують додавати хлорну воду. Якщо Br⁻-іони присутні, колір забарвлення хлороформного шару змінюється на оранжевий.

10. Аналіз нітрит- і нітрат-іонів

Виявлення нітрит-іонів. У фарфоровій чашці розчиняють кілька кристалів антипірину у 2 краплях розведеної HCl і додають 2 краплі досліджуваного розчину.

Смарагдово-зелене забарвлення свідчить про присутність NO_2^- -іонів.

11. Видалення іонів, які заважають виявленню нітрат-іонів

11.1. Видалення нітрит-іонів

До 8—10 крапель досліджуваного розчину додають кілька кристалів амонію хлориду. Суміш нагрівають на водяній бані до повного припинення виділення бульбашок нітрогену. Якщо нітрит-іони повністю видалені, дія розчину KI в кислому середовищі не призводить до знебарвлення розчину.

11.2. Видалення бромід- і йодид-іонів

До 2—4 крапель розчину, одержаного за п. 11.1, якщо він містить бромід- і йодид-іони, додають 2—3 краплі розчину 2 моль/дм³ HCl і краплями хлорну воду. Суміш нагрівають на водяній бані до повного знебарвлення.

12. Виявлення нітрат-іонів

До 3—4 крапель розчину, який одержано за п. 11.2, додають 6—8 крапель розчину феруму (II) сульфату і обережно, по стінці пробірки, 3—4 краплі концентрованої сульфатної кислоти. Утворення бурого кільця свідчить про присутність NO_3^- -іонів.

13. Аналіз сульфід-, сульфит-, тиосульфат-, сульфат-іонів

13.1. Виявлення сульфід-іонів

До 2—3 крапель досліджуваного розчину додають 2 краплі розчину 0,5 моль/дм³ натрію гідрокарбонату і 1—2 краплі розчину натрію нітропрусиду. Червоно-фіолетове забарвлення свідчить про присутність S^{2-} -іонів.

13.2. Видалення сульфід-іонів

Якщо сульфід-іони виявлені, то до 5 крапель досліджуваного розчину додають 5 крапель розчину кадмію карбонату, суміш збовтують, центрифугують і перевіряють повноту осадження.

13.3. Відділення сульфит- і сульфат-іонів

До 5—7 крапель центрифугату, який одержано за п. 13.2, додають розчин стронцію нітрату.

Суміш центрифугують, перевіряють повноту осадження. Осад промивають дистильованою водою до негативної реакції на сульфід-іони (проби з розчином Pb^{2+} -іонів).

13.4. Виявлення сульфит- і сульфат-іонів

До осаду, який одержано за п. 13.3, додають 3—5 крапель розчину 2 моль/дм³ HCl , а потім 2—3 краплі розчину діюду. Непов-

на розчинність осаду BaSO_4 в розчині HCl свідчить про присутність SO_4^{2-} -іонів, а знебарвлення розчину — про наявність SO_3^{2-} -іонів.

13.5. Виявлення тіосульфат-іонів

У дві пробірки відбирають по 2—3 краплі центрифугату, який одержано за п. 13.3. В одну додають 3—4 краплі розчину 2 моль/дм³ HCl , у другу — розчин діюду. Якщо в першій пробірці утворюється осад S , а в другій — забарвлення розчину зникає, то присутні $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -іони.

14. Виявлення флуорид-, тетраборат-, ацетат-іонів сухим способом

До 15—20 крапель досліджуваного розчину додають 3—5 крапель розчину 2 моль/дм³ натрію гідроксиду і випарюють на водяній бані. Сухий залишок використовують для виявлення флуорид-, тетраборат-, і ацетат-іонів характерними реакціями.

15. Виявлення інших аніонів

Силікат-, хромат- (дихромат-), карбонат-іони виявляють з відповідного розчину дробними реакціями в будь-якій послідовності.

АНАЛІЗ СУМІШІ НЕВІДОМОГО СКЛАДУ

Аналіз суміші невідомого складу виконують за такими етапами: попередні спостереження та випробування, переведення суміші в розчин, аналіз катіонів, аналіз аніонів.

ПОПЕРЕДНІ СПОСТЕРЕЖЕННЯ ТА ВИПРОБУВАННЯ

Спочатку суміш ретельно розглядають за допомогою лупи, а потім мікроскопа, якщо необхідно. При цьому слід звернути увагу на колір, форму та величину частинок, що входять до складу суміші. Наприклад, якщо в суміші присутні кристали зеленого кольору, то, можливо, вона містить солі ніколу або хрому тощо. Таким чином, це дозволяє не лише встановити неоднорідність зразка, але й одержати уяву про ймовірне число компонентів у суміші.

Склад проби, яка досліджується, має відповідати середньому складу всієї маси суміші, що аналізується. Невелику частину суміші, яка відповідає за своїм хімічним складом і властивостями всій масі суміші, що аналізується, називають середньою пробою. Для її одержання суміш ретельно перемішують та розтирають у ступці, просівають крізь сито, знову перемішують і відбирають середню пробу. Для аналізу відбирають невелику порцію середньої проби.

Залежно від фізичного стану суміші, що аналізується, виконують різні попередні дослідження.

Кожну операцію попередніх випробувань виконують з невеликою частиною сухої проби, розміром приблизно із зернятка проса.

Перед проведенням попередніх випробувань необхідно встановити, чи не містить досліджувана речовина вибухових комбінацій окисників з відновниками. Для цього невелику частину проби поміщають у тигель і нагрівають у полум'ї газового пальника у витяжній шафі. Якщо при цьому не виникає спалахів, а при розтиранні крупинок суміші в ступці не чути потріскування, то її можна аналізувати, без загрози вибуху.

Найчастіше проводять такі випробування: пробу на забарвлення полум'я, нагрівання в тугоплавкій пробірці, пробу на окисники, одержання перлин, пробу з концентрованою H_2SO_4 тощо.

ПРОБА НА ЗАБАРВЛЕННЯ ПОЛУМ'Я

При внесенні в безбарвне полум'я газового пальника летких сполук полум'я забарвлюється. Наприклад, солі барію забарвлюють полум'я в зелено-жовтий колір.

НАГРІВАННЯ В ТУГОПЛАВКІЙ ПРОБІРЦІ

При цьому досліджувана проба може повністю сублимуватися, що вказує на відсутність солей ртуті, амонію, карбонатів. При частковій сублимації можна зробити висновок, що суміш лише частково складається з летких продуктів. Якщо проба не сублимується, то леткі сполуки відсутні.

Виділення газів свідчить про присутність нестійких сполук, наприклад карбонатів, нітратів, нітритів тощо.

ПРОБА НА ОКИСНИКИ

Трохи досліджуваної суміші змішують з вугіллям і на шпательі носять у полум'я пальника. Спалах суміші означає, що в ній присутні нітрати, хлорати, перманганати тощо.

ОДЕРЖАННЯ ПЕРЛИН

Забарвлення перлин бури вказує на присутність у пробі певних елементів, наприклад: синє — кобальт тощо.

Але реакції забарвлення перлин не завжди надійні, тому що їх колір змінюється в залежності від температури, при якій їх одер-

жують, концентрації речовин, що визначаються. Крім того, якщо в суміші присутні декілька елементів, що утворюють забарвлені перлини, то їх колір може бути неоднаковий, що ускладнює визначення.

ПРОБА З КОНЦЕНТРОВАНОЮ СУЛЬФАТНОЮ КИСЛОТОЮ

При дії концентрованої H_2SO_4 можливо виділення газів та парів. Наприклад, поява фіолетових парів свідчить про присутність йодидів, бурих — нітратів та нітритів, жовто-бурих — бромідів тощо.

ПЕРЕВЕДЕННЯ СУМІШІ В РОЗЧИН

Окремі невеликі порції середньої проби розчиняють у воді при температурі $20\text{--}25\text{ }^\circ\text{C}$ і при нагріванні. У цьому розчині визначають рН середовища, потім послідовно розчиняють у $3\text{ моль/дм}^3\text{ HCl}$, потім $12\text{ моль/дм}^3\text{ HCl}$, $2\text{ моль/дм}^3\text{ HNO}_3$.

Якщо розчинність настільки мала, що її не можна визначити візуально, то краплю насиченого розчину відбирають на годинникове скло і випарюють повністю розчинник. Наявність сухого залишку на склі і його маса характеризують розчинність у цьому розчиннику.

Якщо аналізують суміш, компоненти якої розрізняються за розчинністю, використовують послідовно кілька розчинників, наприклад: обробляють об'єкт водою, а залишок розчиняють у $3\text{ моль/дм}^3\text{ HCl}$. Одержані два розчини змішують і, якщо при цьому не утворюється осад, то таким чином готують весь вихідний розчин для аналізу.

Нерозчинний осад, який залишається після використання всіх розчинників, частіше всього містить: деякі солі аргентуму — AgCl , AgBr , AgI , AgCN — білого або жовтого кольору; деякі флуориди — CaF_2 , або оксиди — SiO_2 , Al_2O_3 — білого кольору тощо.

У загальному випадку, коли не можна зробити ніяких припущень про склад нерозчинного залишку, роблять так: промивають частину залишку до повного видалення Cl^- -іонів, висушують його, змішують у платиновому тиглі у відношенні $1:4$ з Na_2CO_3 і добре прожарюють у полум'ї газового пальника до розплавлення суміші, поки розплав стане однорідним. Ще гарячим його виливають на нікелеву пластину, а тигель після охолодження переносять у чашку з водою, в яку кидають сплавлену масу з нікелевої пластини. Вимивання проводять до повного очищення тигля.

Після переведення суміші, що аналізують, у розчин його розподіляють на три частини: для аналізу катіонів, для аналізу аніонів і резервний розчин.

Таблиця 1.10

Реакції катіонів II–VI аналітичних груп при приготуванні содової витяжки

Аналітична група	Рівняння реакції
II	$2\text{Ag}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{CO}_3\downarrow \xrightarrow{\Delta} \text{Ag}_2\text{O}\downarrow + \text{CO}_2\uparrow$
	$2\text{Pb}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{PbOH})_2\text{CO}_3\downarrow + \text{CO}_2\uparrow$
	$\text{Hg}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{CO}_3\downarrow \rightleftharpoons \text{HgO}\downarrow + \text{Hg}\downarrow + \text{CO}_2\uparrow$
III	$\text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{BaCO}_3\downarrow$
	$\text{Sr}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{SrCO}_3\downarrow$
	$\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3\downarrow$
IV	$2\text{Al}^{3+} + 3\text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{CO}_2\uparrow$
	$\text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{OH}^- \longrightarrow [\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$
	$2\text{Cr}^{3+} + 3\text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{CO}_2\uparrow$
	$\text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{OH}^- \longrightarrow [\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$
	$\text{Sn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})_2\downarrow + \text{CO}_2\uparrow$
	$\text{Sn}(\text{OH})_2\downarrow + 4\text{OH}^- \longrightarrow [\text{Sn}(\text{OH})_6]^{4-}$
	$[\text{SnCl}_6]^{2-} + 2\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})_4\downarrow + 2\text{CO}_2\uparrow + 6\text{Cl}^-$
	$\text{Sn}(\text{OH})_4\downarrow + 2\text{OH}^- \longrightarrow [\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$
	$\text{Zn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow + \text{CO}_2\uparrow$
$\text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{OH}^- \longrightarrow [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	
V	$\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{FeCO}_3\downarrow$ швидко буріє на повітрі з утворенням $\text{Fe}(\text{OH})_3$ за рівнянням: $4\text{FeCO}_3\downarrow + 6\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \longrightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + 4\text{CO}_2\uparrow$
	$2\text{Fe}^{3+} + 3\text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{CO}_2\uparrow$
	$\text{Mn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{MnCO}_3\downarrow$
	$2\text{Mg}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{MgOH})_2\text{CO}_3\downarrow + \text{CO}_2\uparrow$
	$2\text{Bi}^{3+} + 3\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{BiOHCO}_3\downarrow + \text{CO}_2\uparrow$
	$2[\text{SbCl}_6]^{3-} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons 2\text{Sb}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{CO}_2\uparrow + 12\text{Cl}^-$
	$[\text{SbCl}_6]^- + 3\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSbO}_3\downarrow + 6\text{Cl}^- + 2\text{CO}_2\uparrow + \text{HCO}_3^-$
	$2\text{Co}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{CoOH})_2\text{CO}_3\downarrow + \text{CO}_2\uparrow$
VI	$\text{Ni}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{NiCO}_3\downarrow$
	$2\text{Cu}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{CuOH})_2\text{CO}_3\downarrow + \text{CO}_2\uparrow$
	$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{HgOH})_2\text{CO}_3\downarrow + \text{CO}_2\uparrow$
	$(\text{HgOH})_2\text{CO}_3\downarrow \rightleftharpoons 2\text{HgO}\downarrow + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$

АНАЛІЗ КАТІОНІВ

Аналіз суміші катіонів I—VI аналітичних груп здійснюють відповідно до схеми систематичного ходу аналізу суміші катіонів I—VI аналітичних груп.

АНАЛІЗ АНІОНІВ

Перед визначенням аніонів з розчину, який аналізують, необхідно попередньо видалити катіони II—VI аналітичних груп. Для цього готують содову витяжку. Реакції катіонів II—VI аналітичних груп, що відбуваються при цьому, наведені в табл. 1.10.

Подальше визначення аніонів виконують згідно з ходом аналізу суміші аніонів.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Попередні дослідження при аналізі суміші невідомого складу.
2. Середня проба та її приготування.
3. Як упевнитися в частковій розчинності речовини у воді?
4. Чому у випадку часткової розчинності речовини у воді окремий аналіз розчину і нерозчинного залишку являється більш доцільним?
5. Чому аналіз невідомої суміші слід починати з визначення катіонів?
6. Якісний аналіз катіонів і аніонів.
7. Навіщо готують содову витяжку в аналізі аніонів?
8. Катіони яких аналітичних груп осаджуються при приготуванні содової витяжки, а які залишаються в розчині?

СИТУАЦІЙНІ ЗАДАЧІ

Запропонуйте хід аналізу таких сумішей:

1. Калію арсеніт, стануму (II) хлорид.
2. Амонійферуму (III) сульфат, натрію хлорид.
3. Калію бромід, купруму (II) нітрат.
4. Калію хлорид, натрію бромід.
5. Натрію сульфід, калію сульфат.
6. Феруму (III) нітрат, кальцію хлорид.
7. Амонію хлорид, натрію бензоат.
8. Купруму (II) нітрат, магнію хлорид.
9. Цинку хлорид, купруму (II) сульфат.
10. Феруму (II) хлорид, амонію сульфат.
11. Калію йодид, натрію тіосульфат.
12. Плюмбуму (II) ацетат, аргентуму нітрат.

13. Барію хлорид, натрію бромід.
14. Натрію тетраборат, магнію хлорид.
15. Кислота боратна, калійамонію сульфат.
16. Амонію оксалат, калію хлорид.
17. Амонію хлорид, натрію йодид.
18. Феруму (II) нітрат, барію хлорид.
19. Калію йодид, кальцію хлорид.
20. Аргентуму нітрат, амонію ацетат.
21. Феруму (III) хлорид, дикалію дихромат.
22. Натрію цитрат, калію арсеніт.
23. Мангану (II) сульфат, натрію саліцилат.

ПРАКТИЧНА РОБОТА

1. Попередні спостереження та приготування середньої проби

Перед проведенням хімічного аналізу об'єкт аналізу уважно розглядають за допомогою лупи. Визначають однорідність суміші, колір, форму і величину частинок. Готують середню пробу. Для цього суміш ретельно перемішують, розтирають у ступці, просівають крізь сито, перемішують і відбирають пробу, масою $\approx 0,5$ г. Її розділяють на чотири частини: для проведення попередніх випробувань, для аналізу катіонів, аналізу аніонів, для перевірки результатів аналізу.

2. Попередні дослідження

2.1. Проба на присутність вибуховонебезпечних сполук

Невелику частину сухої проби розміром приблизно із зернятка проса поміщають у тигель і нагрівають у полум'ї газового пальника у витяжній шафі. Якщо спалахів не виникає, то вибуховонебезпечні сполуки в пробі відсутні.

2.2. Проба на забарвлення полум'я

Очищеною розжареною ніхромовою петлею підхоплюють частину проби, вносять у безбарвну частину полум'я і відзначають його колір.

2.3. Нагрівання в тугоплавкій пробірці

Пробу масою $\approx 0,1$ г поміщують у пробірку, повільно нагрівають у полум'ї газового пальника і уважно спостерігають за перетворенням зразка.

Зазначте аналітичний ефект.

2.4. Проба на окисники

Невелику частину проби розміром із зернятка проса змішують з вугіллям і на шпателі вносять у полум'я пальника.

Зазначте аналітичний ефект.

2.5. Одержання перлин

Прожарюють вушко платинової або ніхромової дротинки до червоного кольору, торкаються нею до твердого натрію тетраборату і прожарюють у полум'ї газового пальника, доки маса не перестає пінитися. Охолоджують одержану склоподібну масу, на неї кладуть суміш і знову прожарюють. Після охолодження відзначають колір перлини у світлі, що проходить.

2.6. Проба з концентрованою сульфатною кислотою

Невелику частину проби розміром із зернятко проса поміщують у пробірку, додають 4—5 крапель концентрованої H_2SO_4 . Зазначте аналітичний ефект.

3. Переведення суміші в розчин

Окремі невеликі порції подрібненої суміші намагаються розчинити послідовно:

- у воді при 20—25 °С;
- гарячій воді;
- розведеній 2 моль/дм³ HCl ;
- концентрованій HCl ;
- 2 моль/дм³ нітратної кислоти.

У першому розчині визначають рН середовища. Якщо суміш не розчиняється в першому розчиннику, послідовно переходять до наступного. Якщо суміш, яку досліджують, не повністю розчиняється в кислотах, то це можуть бути хлориди катіонів II групи, сульфати катіонів III групи, PbSO_4 , деякі оксиди (SiO_2 , $n\text{MnO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ тощо). У цьому випадку застосовують спеціальні методи, наприклад, сплавлення залишку з Na_2CO_3 .

Після переведення суміші в розчин, його розподіляють на три частини: для аналізу катіонів, для аналізу аніонів, резервний розчин.

4. Аналіз катіонів

Аналіз катіонів виконують згідно із систематичним ходом аналізу суміші катіонів I—VI аналітичних груп.

5. Аналіз аніонів

Розрізняють два випадки:

- досліджувана суміш містить катіони тільки I групи;
- у суміші присутні також катіони II—VI груп.

У першому випадку суміш безпосередньо аналізують за схемою аналізу суміші аніонів, у другому — необхідно спочатку відокремити катіони II—VI груп. Для цього готують спеціальний розчин — содову витяжку, але спочатку виконують дробне визначення карбонат-іонів.

5.1. Приготування содової витяжки

У тиглі змішують 0,1 г досліджуваної речовини з 0,4 г Na_2CO_3 і додають 2,5–3 cm^3 дистильованої води. Суміш кип'яють 5 хв, додають у міру випарювання воду, далі вміст тигля переносять у конічну пробірку і центрифугують. Об'єм центрифугату має складати приблизно 3 cm^3 . При цьому в осад переходять катіони II, III, V, VI груп (у вигляді гідроксидів, карбонатів, основних солей), у розчині — аніони, що входять до складу суміші, яку аналізують, а також гідроксоаніони, оксоаніони IV та катіони I аналітичних груп.

5.2. Аналіз аніонів

В окремих порціях одержаного центрифугату визначають NO_2^- та NO_3^- -іони. Іншу порцію центрифугату нейтралізують розведеною HNO_3 . Нейтралізацію проводять дуже обережно, кислоту додають краплями при безперервному перемішуванні. Надлишку кислоти слід запобігати, бо при цьому деякі аніони можуть бути загублені, крім того, амфотерні гідроксиди, які утворилися спочатку, будуть розчинятись і переходити в розчин у вигляді відповідних катіонів, якщо при цьому утворюється осад, його відокремлюють центрифугуванням і відкидають.

У центрифугаті визначають аніони згідно з ходом аналізу суміші аніонів.

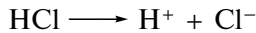
ЗАДАЧІ З ТЕОРЕТИЧНИХ ОСНОВ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

ПРОТОЛІТИЧНІ РІВНОВАГИ В РОЗЧИНАХ КИСЛОТ ТА ОСНОВ

Приклади розв'язування задач

Задача. Розрахуйте рН розчину $0,05$ моль/дм³ хлоридної кислоти.

Розв'язання. Хлоридна кислота — сильний електроліт, тому у водних розчинах дисоціює повністю:



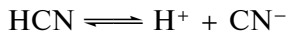
Отже, $[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = 0,05$ моль/дм³.

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 0,05 = -\lg 5 \cdot 10^{-2} = 1,31.$$

Відповідь: рН = 1,31.

Задача. Розрахуйте $[\text{H}^+]$, рН в $0,4$ %-вому розчині ціанатної кислоти.

Розв'язання. Ціанатна кислота — слабкий електроліт, тому у водних розчинах вона дисоціює не повністю відповідно рівнянню:



Вираз для константи дисоціації:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} \quad K_a = 5,0 \cdot 10^{-10} \quad (1)$$

Позначимо $[\text{H}^+] = X$, тоді за рівнянням дисоціації: $[\text{H}^+] = [\text{CN}^-] = X$.

Рівноважна концентрація молекул дорівнює початковій концентрації кислоти c за відрахуванням концентрації дисоційованої частини X :

$$[\text{HCN}] = c - X.$$

Підставимо ці значення у формулу для константи дисоціації:

$$K_a = \frac{X^2}{c - X}. \quad (2)$$

Через те що HCN — слабкий електроліт, можна припустити $X \ll c$. Приймаємо $c - X$ за c , і рівняння (2) спрощується:

$$K_a = \frac{X^2}{c}. \quad (3)$$

Отже: $[H^+] = X = \sqrt{K_a c}, \quad (4)$

де c — молярна концентрація електроліту.

Для переведення масової відсоткової частки w , % в c користується формулою:

$$c = \frac{1000 \cdot w \cdot \rho}{M \cdot 100} = \frac{10 \cdot 0,4 \cdot 1}{27,02} = 1,43 \cdot 10^{-1} \text{ моль/дм}^3,$$

де w — концентрація HCN, %;

M — молярна маса HCN;

ρ — густина розчину HCN, г/см³.

Приймаємо $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ унаслідок малої концентрації розчину HCN.

За формулою (4) розраховуємо $[H^+]$:

$$[H^+] = X = \sqrt{1,48 \cdot 10^{-1} \cdot 5,0 \cdot 10^{-10}} = 8,06 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3.$$

Тому що $8,06 \cdot 10^{-6} \ll 1,48 \cdot 10^{-1}$, то зроблене раніше спрощення рівняння (2) правомірно.

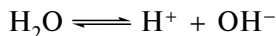
$$\text{pH} = -\lg [H^+] = -\lg (8,06 \cdot 10^{-6}) = 5,06.$$

В і д п о в і д ь: pH = 5,06.

Задача. Розрахуйте $[H^+]$ і $[OH^-]$ в розчині, pH якого дорівнює 9,15.

Р о з в ' я з а н н я. Згідно з визначенням $\text{pH} = -\lg [H^+]$, тоді: $[H^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-9,15} = 7,08 \cdot 10^{-10} \text{ моль/дм}^3$.

З іонного добутку H_2O



$$K_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14},$$

розраховуємо $[OH^-]$:

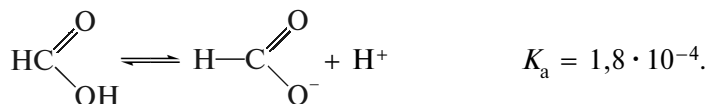
$$[OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{7,08 \cdot 10^{-10}};$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{7,08 \cdot 10^{-10}} = 1,41 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

В і д п о в і д ь: $[H^+] = 7,08 \cdot 10^{-10} \text{ моль/дм}^3$; $[OH^-] = 1,41 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$.

Задача. Розрахуйте ступінь дисоціації (%) і частку, яку становлять недисоційовані молекули в розчині $0,2$ моль/дм³ форміатної кислоти.

Розв'язання. Форміатна кислота — слабкий електроліт, який дисоціює за рівнянням:



Розрахунок ступеня дисоціації форміатної кислоти проводимо за законом розведення Оствальда:

$$K_a = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}. \quad (1)$$

Через те що форміатна кислота — слабкий електроліт, її ступінь дисоціації малий, то можна припустити, що $\alpha \ll 1$.

Тоді $1 - \alpha \approx 1$; $K_a = c \cdot \alpha^2$, (2)

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}. \quad (3)$$

Підставимо числові значення величин K_a та C до формули (3):

$$\alpha = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-4}}{0,2}} = 0,03 \quad (\text{частки}).$$

Через те що $0,03 \ll 1$, спрощення формули (1) правомірне. Якщо виразити α у відсотках, (α частки) $\cdot 100$ %

$$\alpha, \% = 0,03 \cdot 100 \% = 3 \%.$$

Частка недисоційованої форміатної кислоти дорівнює:

$$a = 1 - \alpha = 1 - 0,03 = 0,97 \text{ або } a = 97 \%.$$

Відповідь: $\alpha = 3$ %, $a = 97$ %.

ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. Розрахуйте $[\text{OH}^-]$, рОН, рН в розчині $0,05$ моль/дм³ ціанатної кислоти.
2. Розрахуйте молярну концентрацію розчину ацетатної кислоти, який має рН = 3,54.

3. Розрахуйте рН, ступінь дисоціації і частку (%) недисоційованих молекул у розчині 0,3 моль/дм³ нітритної кислоти.
4. Розрахуйте [ОН⁻], [Н⁺], рН і рОН в 0,8 %-вому розчині пірідину.
5. Розрахуйте [Н⁺], рН в 0,7 %-вих розчинах НСІО₄ і НСІО.
6. Розрахуйте [ОН⁻], рОН і рН в 0,5 %-вих розчинах натрію гідроксиду і амоніаку.
7. При якій концентрації сульфанілова кислота дисоційована на 3 %? Визначте рН цього розчину.
8. Розрахуйте константу, ступінь дисоціації і частку недисоційованих молекул у розчині 0,01 моль/дм³ уротропину, якщо рН його дорівнює 8.
9. Розрахуйте рН, ступінь дисоціації і частку недисоційованих молекул (%) у розчині 0,05 моль/дм³ бензойної кислоти.
10. Розрахуйте [ОН⁻], рОН і рН в 0,3 %-вому розчині гідразин-гідрату.

РІВНОВАГИ В БУФЕРНИХ РОЗЧИНАХ

Приклади розв'язування задач

Задача. Розрахуйте рН ацетатної буферної суміші, яка містить у 1 дм³ розчину 0,2 моль кожного з компонентів. Як зміниться рН при додаванні до 1 дм³ суміші: 0,01 моль НСІ; 0,01 моль NaOH.

Розв'язання. До складу ацетатної буферної суміші входить ацетатна кислота і натрію ацетат. Ацетатна кислота — слабкий електроліт і дисоціює за рівнянням:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}; \quad \text{p}K_a = 4,76. \quad (2)$$

Натрію ацетат — сильний електроліт, дисоціює повністю:



У присутності однойменних іонів рівновага (1) дуже зміщена ліворуч, тобто концентрацію молекул кислоти можна прийняти рівною її початковій концентрації:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = c_{\text{кислоти}}$$

Унаслідок того що ацетатна кислота — слабкий електроліт, то майже всі CH_3COO^- -іони утворюються внаслідок дисоціації солі:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = c_{\text{солі}}$$

За рівнянням (2) розрахуємо $[\text{H}^+]$:

$$[\text{H}^+] = K_a \cdot \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (4)$$

Прологарифмуємо рівняння (4) і замінимо знаки на протилежні:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = \text{p}K_a - \lg \frac{c_{\text{кисл.}}}{c_{\text{солі}}}; \quad (5)$$

$$c_{\text{кисл.}} = c_{\text{солі}} = 0,2 \text{ моль/дм}^3;$$

$$\text{pH} = 4,76 - \lg \frac{0,2}{0,2} = 4,76.$$

Якщо до 1 дм³ суміші додати 0,01 моль HCl, то внаслідок реакції між HCl і CH₃COONa концентрація ацетатної кислоти зросте до 0,21 моль/дм³, а концентрація CH₃COO⁻-іонів знизиться до 0,19 моль/дм³.

$$\text{Тоді: } \text{pH} = 4,76 - \lg \frac{0,21}{0,19} = 4,72.$$

Якщо до 1 дм³ суміші додати 0,01 моль NaOH, то внаслідок взаємодії NaOH і CH₃COOH концентрація [CH₃COO⁻]-іонів зросте до 0,21 моль/дм³, а концентрація ацетатної кислоти знизиться до 0,19 моль/дм³.

$$\text{Тоді: } \text{pH} = 4,76 - \lg \frac{0,19}{0,21} = 4,80.$$

В і д п о в і д ь: pH = 4,76; pH = 4,72; pH = 4,80.

У випадку буферних розчинів, у склад яких входить слабка основа та її сіль, розрахунок pH проводять за рівнянням:

$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн.}} + \lg \frac{c_{\text{осн.}}}{c_{\text{солі}}}.$$

ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. Розрахуйте pH ацетатної буферної суміші, яка містить у 1 дм³ розчину 0,1 моль/дм³ CH₃COONa, 0,1 моль/дм³ CH₃COOH. Як зміниться pH цього розчину при додаванні 0,02 моль/дм³ HCl?
2. Бензоатна буферна суміш містить 0,35 моль/дм³ C₆H₅COOH і 0,35 моль/дм³ C₆H₅COONa в 1 дм³ розчину. Розрахуйте pH буферного розчину.

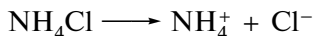
3. До 25 см³ 0,1 моль/дм³ розчину CH₃COOH додають 25 см³ 0,1 моль/дм³ розчину CH₃COONa. Розрахуйте рН одержаного розчину. Як зміниться рН цього розчину при додаванні 0,01 моль/дм³ NaOH?
4. Розрахуйте рН амоніачної буферної суміші, яка містить по 0,5 моль/дм³ NH₃ · H₂O і NH₄Cl в 1 дм³ розчину. Як зміниться рН цього розчину при додаванні 0,2 моль/дм³ NaOH?
5. Розрахуйте рН розчину, який містить 0,5 моль/дм³ форміатної кислоти і 0,5 моль/дм³ натрію форміату в 1 дм³.
6. Яким повинно бути співвідношення між компонентами в ацетатному буферному розчині, рН якого дорівнює 5,0?

РІВНОВАГИ В РОЗЧИНАХ СОЛЕЙ, ЯКІ ГІДРОЛІЗУЮТЬ

Приклади розв'язування задач

Задача. Розрахуйте константу гідролізу і рН розчину 0,1 моль/дм³ амонію хлориду.

Розв'язання. NH₄Cl — сіль, яка утворена катіоном слабкої основи і аніоном сильної кислоти.



Гідроліз відбувається за катіоном:



$$K_p = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad (2)$$

Концентрацію молекул води можна вважати практично постійною, тому, якщо помножити обидві частини рівняння (2) на [H₂O], одержимо:

$$K_p [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{NH}_4^+]} = K_r. \quad (3)$$

З рівняння іонного добутку води:

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OH}^-]}. \quad (4)$$

Підставимо значення для [H⁺] в рівняння (3), одержимо:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{OH}^-] \cdot [\text{NH}_4^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}} \quad (5)$$

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{1,76 \cdot 10^{-5}} = 5,68 \cdot 10^{-10}.$$

$$K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 1,76 \cdot 10^{-5}, \text{p}K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 4,76.$$

Розрахуємо ступінь гідролізу солі:

$$h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{c_{\text{NH}_4\text{Cl}}}} = \sqrt{\frac{5,68 \cdot 10^{-10}}{10^{-1}}} = 7,4 \cdot 10^{-5}. \quad (6)$$

З рівняння (1):

$$[\text{H}^+] = [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}],$$

тоді рівняння (3) має вигляд:

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}}. \quad (7)$$

Отже:

$$[\text{H}^+]^2 = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}} \cdot c_{\text{NH}_4\text{Cl}}; \quad (8)$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}} \cdot c_{\text{NH}_4\text{Cl}}}. \quad (9)$$

Прологарифмуємо рівняння (9) і змінимо знаки на протилежні:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \text{p}c_{\text{NH}_4\text{Cl}}. \quad (10)$$

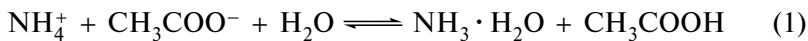
Підставимо числові значення величин у рівняння (10):

$$\text{pH} = 7,00 - 2,38 + 0,5 = 5,12.$$

Відповідь: $K_{\Gamma} = 5,68 \cdot 10^{-10}$, $\text{pH} = 5,12$.

Задача. Розрахуйте константу гідролізу, ступінь гідролізу і pH розчину $0,02$ моль/дм³ амонію ацетату.

Розв'язання. $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ — сіль, яка утворена катіоном слабої основи і аніоном слабої кислоти, тому вона гідролізує за катіоном і аніоном:



$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]} \quad (2)$$

Згідно з виразами констант дисоціації кислоти і основи:

$$\frac{[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{OH}^-]}{K_{\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}}}$$

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$$

Підставимо отримані співвідношення в рівняння (2):

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot K_{\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}}}$$

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot K_{\text{NH}_4\text{OH}}} \quad (3)$$

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 1,76 \cdot 10^{-5}} = 3,2 \cdot 10^{-5}.$$

Унаслідок гідролізу 1 моль солі утворює 1 моль кислоти і 1 моль основи. Концентрація солі, яка гідролізувалась, дорівнює $c(\text{CH}_3\text{COONH}_4) \cdot h$.

Отже:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = c(\text{CH}_3\text{COONH}_4) \cdot h. \quad (4)$$

Тоді концентрація солі, яка залишилась не гідролізованою:

$$c(\text{CH}_3\text{COONH}_4) - c(\text{CH}_3\text{COONH}_4) \cdot h =$$

$$= c(\text{CH}_3\text{COONH}_4) \cdot (1 - h). \quad (5)$$

Враховуючи, що сіль практично повністю дисоціює:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{NH}_4^+] = c(\text{CH}_3\text{COONH}_4) \cdot (1 - h). \quad (6)$$

Підставимо ці значення концентрацій у рівняння (2):

$$K_r = \frac{c(\text{CH}_3\text{COONH}_4) \cdot h \cdot c(\text{CH}_3\text{COONH}_4) \cdot h}{c(\text{CH}_3\text{COONH}_4) \cdot (1 - h) \cdot c(\text{CH}_3\text{COONH}_4) \cdot (1 - h)} \quad (7)$$

$$\frac{h^2}{(1 - h)^2} = K_r. \quad (8)$$

Для розрахунку h добуваємо квадратний корінь із рівняння (8):

$$\sqrt{\frac{h^2}{(1 - h)^2}} = \sqrt{K_r}, \quad \sqrt{K_r} = \frac{h}{1 - h}. \quad (9)$$

Якщо врахувати, що $h \ll 1$, то рівняння (9) спрощується:

$$h = \sqrt{K_r}. \quad (10)$$

$$h = \sqrt{3,2 \cdot 10^{-5}} = 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ (частки) або } 0,57 \text{ \%}.$$

Через те що $h = 5,7 \cdot 10^{-3} \ll 1$, то припущення справедливе, а застосування рівняння (10) правомірне.

З огляду на те, що ступінь гідролізу малий, можна прийняти, що рівноважні концентрації іонів солі при гідролізі практично не змінюються і рівні концентрації солі:

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{NH}_4^+] = c_{\text{солі}} \quad (11)$$

підставимо ці величини в рівняння (2):

$$K_r = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]^2}{c_{\text{солі}}^2} \quad (12)$$

Згідно з виразом константи дисоціації CH_3COOH :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \quad (13)$$

З рівнянь (11) та (13) одержимо:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{[\text{H}^+] \cdot c_{\text{солі}}}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \quad (14)$$

Підставимо значення $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ до рівняння (14):

$$K_r = \frac{[\text{H}^+] \cdot c_{\text{соли}}^2}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}^2 \cdot c_{\text{соли}}^2} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \quad (15)$$

Значення K_r із рівняння (3) підставимо в рівняння (15):

$$\frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}} \cdot K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{\text{CH}_3\text{COOH}}^2} \quad (16)$$

Спростуємо рівняння (16) і розв'яжемо відносно $[\text{H}^+]$:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot K_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}}} \quad (17)$$

Логарифмуємо рівняння (17), змінюємо знаки на протилежні і обчислюємо рН:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{CH}_3\text{COOH}} - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \quad (18)$$

Підставляємо числові значення величин у вираз (18) і обчислюємо рН:

$$\text{pH} = 7 + 2,38 - 2,38 = 7,0.$$

В і д п о в і д ь: $K_r = 3,2 \cdot 10^{-5}$; $h = 0,57 \%$; $\text{pH} = 7,00$.

ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

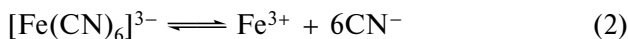
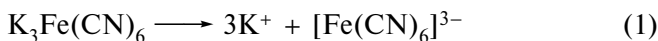
1. Напишіть рівняння реакції гідролізу натрію флуориду. Визначте константу і ступінь гідролізу, а також рН розчину, який містить 32,5 г натрію флуориду в 500 см³ розчину.
2. Напишіть рівняння реакції гідролізу натрію нітриту. Розрахуйте константу і ступінь гідролізу, а також рН розчину, який містить 24,5 г цієї солі в 500 см³ розчину.
3. Напишіть рівняння реакції гідролізу натрію бензоату. Розрахуйте рН, константу і ступінь гідролізу в його розчині 0,2 моль/дм³.
4. Напишіть рівняння реакції гідролізу калію ціаніду. Розрахуйте рН, константу і ступінь гідролізу в розчині, який містить 0,05 моль цієї солі в 200 см³ розчину.
5. Напишіть рівняння реакції гідролізу амонію нітрату. Розрахуйте рН, константу і ступінь гідролізу в його розчині 0,03 моль/дм³.

6. Порівняйте ступені гідролізу і величини рН в розчинах CH_3COONa і $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, які містять по 23,5 г в 100 см^3 розчинів.
7. Як зміниться ступінь гідролізу, якщо до розчину $0,1 \text{ моль/дм}^3$ амонію хлориду додають $20,0 \text{ см}^3$ розчину $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$?
8. Розрахуйте ступені гідролізу і величини рН в розчинах $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ CH}_3\text{COONH}_4$ і NH_4Cl .
9. Напишіть рівняння реакції гідролізу калію формиату. Розрахуйте рН, константу і ступінь гідролізу в його $0,4 \text{ моль/дм}^3$ розчині.
10. Напишіть рівняння реакції гідролізу NaClO . Розрахуйте рН, константу і ступінь гідролізу в розчині, який містить 5,2 г цієї солі в 500 см^3 розчину.

РІВНОВАГИ В РОЗЧИНАХ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

Приклади розв'язування задач

Задача. Визначте $[\text{Fe}^{3+}]$ і $[\text{CN}^-]$ у розчині $1 \text{ моль/дм}^3 \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Розв'язання. Дисоціація солі відбувається за рівняннями:



Запишемо вираз для константи нестійкості комплексного іону $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$:

$$K_{\text{нест}} = \frac{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{CN}^-]^6}{[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}]}; \quad (3)$$

$$K_{\text{нест}} = \frac{1}{K_{\text{стійкості}}};$$

$$\lg K_{\text{стійкості}} = 43,9, \quad K_{\text{стійкості}} = 10^{43,9} = 7,9 \cdot 10^{43},$$

$$K_{\text{нест}} = \frac{1}{7,9 \cdot 10^{43}} = 1,6 \cdot 10^{-44}.$$

Позначимо $[\text{Fe}^{3+}] = X \text{ моль/дм}^3$.

Тоді з рівняння (2) $[\text{CN}^-] = 6X \text{ моль/дм}^3$, а $[[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}] = (c - X) \text{ моль/дм}^3$. Підставимо ці значення в рівняння (3).

Тоді рівняння (3) приймає вигляд:

$$K_{\text{нест}} = \frac{X \cdot (6X)^6}{c - X}. \quad (4)$$

Припустимо, що $c \gg X$, тоді $c - X \approx c$.

Тоді рівняння (4) спрощується:

$$K_{\text{нест}} = \frac{X \cdot (6X)^6}{c} = \frac{46656 \cdot X^7}{c}. \quad (5)$$

$$\text{Отже: } X = \sqrt[7]{\frac{K_{\text{нест}} \cdot c}{46656}} = \sqrt[7]{\frac{1,6 \cdot 10^{44} \cdot 1}{46656}} = 8,6 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3.$$

Тому що $1M \gg 8,6 \cdot 10^{-7}M$, припущення $c \gg X$ правомірне.

$$X = [\text{Fe}^{3+}] = 8,6 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3,$$

$$[\text{CN}^-] = 6X = 5,2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3.$$

В і д п о в і д ь: $[\text{Fe}^{3+}] = 8,6 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3$, $[\text{CN}^-] = 5,2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$.

ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. Розрахуйте $[\text{Cu}^{2+}]$ і $[\text{NH}_3]$ в 1 моль/дм³ розчині $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$.
2. Розрахуйте $[\text{Co}^{2+}]$ і $[\text{NH}_3]$ в 0,2 моль/дм³ розчині $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$.
3. Розрахуйте $[\text{Hg}^{2+}]$, $[\text{I}^-]$, $[\text{K}^+]$ в 0,05 моль/дм³ розчині $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$.
4. Розрахуйте $[\text{Fe}^{3+}]$, $[\text{CN}^-]$, $[\text{K}^+]$ в 0,1 моль/дм³ розчині $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.
5. Розрахуйте $[\text{Bi}^{3+}]$, $[\text{I}^-]$, $[\text{K}^+]$ в 0,4 моль/дм³ розчині $\text{K}[\text{BiI}_4]$.

РІВНОВАГИ В ГЕТЕРОГЕННИХ СИСТЕМАХ

Приклади розв'язування задач

Задача. Визначте K_S^0 барію сульфату, якщо в 100 см³ його насиченого розчину міститься $2,45 \cdot 10^{-4}$ г солі.

Р о з в ' я з а н н я. У насиченому розчині барію сульфату тверда фаза знаходиться в рівновазі з Ba^{2+} - і SO_4^{2-} -іонами:



За рівнянням (1) розчинність S , моль/дм³:

$$S = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$$

Формула, яка зв'язує S і K_S^0 , має вигляд:

$$K_S^0(\text{BaSO}_4) = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = S \cdot S = S^2 \quad (2)$$

Виразимо концентрацію насиченого розчину в моль/дм³. Якщо в 100 см³ розчину міститься $2,45 \cdot 10^{-4}$ г солі, то в 1 дм³ її буде в 10 разів більше, тобто $2,45 \cdot 10^{-3}$ г.

Розрахуємо розчинність S , моль/дм³:

$$S = \frac{w \cdot 10 \text{ (г/дм}^3\text{)}}{M}, \quad (3)$$

де M — молярна маса, г/моль.

$M(\text{BaSO}_4) = 233,9$ г/моль.

$$S = \frac{2,45 \cdot 10^{-3}}{233,9} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

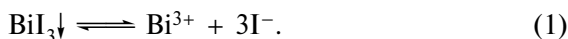
Підставимо значення S у формулу (2):

$$K_S(\text{BaSO}_4) = (1,05 \cdot 10^{-5})^2 = 1,1 \cdot 10^{-10}.$$

В і д п о в і д ь: $K_S(\text{BaSO}_4) = 1,1 \cdot 10^{-10}$.

Задача. За значенням K_S^0 розрахуйте розчинність BiI_3 (г/дм³) у воді і розчині 0,01 моль/дм³ KI.

Р о з в ' я з а н н я. У насиченому розчині бісмуту (III) йодиду встановлюється рівновага:



Припустимо, що в 1 дм³ насиченого розчину міститься S моль BiI_3 .

За рівнянням (1) рівноважні концентрації Bi^{3+} - і I^- -іонів:

$$[\text{Bi}^{3+}] = S, [\text{I}^-] = 3S. \quad (2)$$

Добуток розчинності $K_S^0(\text{BiI}_3)$:

$$K_S^0(\text{BiI}_3) = [\text{Bi}^{3+}] \cdot [\text{I}^-]^3 \quad K_S^0(\text{BiI}_3) = 8,1 \cdot 10^{-19}. \quad (3)$$

Підставимо значення рівноважних концентрацій $[\text{Bi}^{3+}] \cdot [\text{I}^-]$ із рівнянь (2) в (3) і одержимо:

$$K_S^0(\text{BiI}_3) = S \cdot (3S)^3 = 27S^4.$$

Отже, S дорівнює:

$$S = \sqrt[4]{\frac{K_S^0(\text{BiI}_3)}{27}} \quad (4)$$

$$S = \sqrt[4]{\frac{8,1 \cdot 10^{-19}}{27}} = 1,32 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

Розчинність $P(\text{BiI}_3)$, г/дм³, дорівнює:

$$P(\text{BiI}_3) = S \cdot M(\text{BiI}_3) = 1,32 \cdot 589,68 \cdot 10^{-5} = 7,78 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^3.$$

Для визначення розчинності BiI_3 в розчині KI , який має концентрацію $c_{\text{KI}} = 0,01$ моль/дм³, необхідно врахувати зміщення рівноваги (1) ліворуч. Позначимо кількість BiI_3 в 1 дм³ його насиченого розчину — S .

Величина рівноважної концентрації йодид-іонів $[\text{I}^-]$ обумовлена дисоціацією сильного електроліта KI і розчинністю осаду BiI_3 :

$$[\text{I}^-] = c_{\text{KI}} + 3S. \quad (5)$$

Тоді рівняння (3) перетворюється:

$$K_S^0(\text{BiI}_3) = S \cdot (c_{\text{KI}} + 3S)^3. \quad (6)$$

Припустимо, що $c_{\text{KI}} \gg 3S(\text{BiI}_3)$, тобто $c_{\text{KI}} \gg 3,96 \cdot 10^{-5}$, тоді $c_{\text{KI}} + 3S \approx c_{\text{KI}}$.

Рівняння (6) спрощується:

$$K_S^0(\text{BiI}_3) = S \cdot c_{\text{KI}}^3. \quad (7)$$

Отже

$$S = \frac{K_S^0(\text{BiI}_3)}{c_{\text{KI}}^3}. \quad (8)$$

Підставимо в рівняння (8) числові значення і одержимо:

$$S = \frac{8,1 \cdot 10^{-19}}{(0,01)^3} = 8,1 \cdot 10^{-13} \text{ моль/дм}^3;$$

$$P = 589,68 \cdot 8,1 \cdot 10^{-13} = 4,77 \cdot 10^{-10} \text{ г/дм}^3.$$

В і д п о в і д ь. Розчинність — P у воді — $7,78 \cdot 10^{-3}$ г/дм³, а в розчині 0,01 моль/дм³ KI — $4,77 \cdot 10^{-10}$ г/дм³.

Задача. За величиною добутку розчинності BiI_3 розрахуйте, яка маса осаду BiI_3 буде втрачена за рахунок розчинності при промиванні його 250 см³ дистильованої води.

Р о з в ' я з а н н я. Розрахуємо розчинність $S(\text{BiI}_3)$ (моль/дм³) і $P(\text{BiI}_3)$ (г/дм³) у воді (див. попередню задачу).

За даними попередньої задачі, розчинність BiI_3 у воді $P = 7,78 \cdot 10^{-3}$ г/дм³.

Для промивання осаду використовують 250 см³ води, тоді маса BiI_3 , втрачена за рахунок розчинності, дорівнює:

$$X = 7,78 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{250}{1000} = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ г.}$$

В і д п о в і д ь. За рахунок розчинності при промиванні буде втрачено $1,9 \cdot 10^{-3}$ г осаду.

ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

1. Розрахуйте K_S^0 феруму (II) сульфїду, якщо в 100 см^3 його насиченого розчину міститься $1,97 \cdot 10^{-8}$ г солї.
2. Розрахуйте K_S^0 мангану (II) сульфїду, якщо концентрація його насиченого розчину дорівнює $1,38 \cdot 10^{-3}$ г/дм³.
3. Розрахуйте K_S^0 плюмбуму (II) фосфату, якщо концентрація його насиченого розчину дорівнює $1,04 \cdot 10^{-8}$ г/ дм³.
4. Розрахуйте K_S^0 барїю арсенату, якщо концентрація його насиченого розчину дорівнює $1,04 \cdot 10^{-8}$ г/ дм³.
5. Розрахуйте K_S^0 плюмбуму (II) фосфату, якщо в 250 см^3 його насиченого розчину міститься $3,03 \cdot 10^{-7}$ г солї.
6. За величиною K_S^0 барїю сульфату розрахуйте, яка маса осаду BaSO_4 буде втрачена за рахунок розчинності при промиванні його 100 см^3 води.
7. Осад барїю сульфату промивають декілька разів окремими порціями дистильованої води. Скориставшись $K_S^0(\text{BaSO}_4)$, розрахуйте, скільки разів можливо промивати осад, щоб маса осаду, втраченого за рахунок розчинності, не перевищувала $0,0002$ г. Об'єм окремої порції води для промивання осаду 20 см^3 .
8. Який об'єм води необхідно використовувати для промивання осаду $\text{Mn}(\text{OH})_4$, якщо маса втраченого осаду за рахунок розчинності не повинна перевищувати $0,0001$ г. Розрахунки проведїть, користуючись значенням $K_S^0(\text{Mn}(\text{OH})_4)$.

Частина II

КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

ПРЕДМЕТ І ЗАДАЧІ КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ

Кількісний аналіз — це сукупність експериментальних методів, що дозволяють визначати в зразку досліджуваного матеріалу кількісний вміст (концентрацію) окремих складових частин та домішок.

Метою кількісного аналізу є визначення кількісних співвідношень хімічних сполук, іонів та елементів, які входять до складу зразків досліджуваних речовин.

Кількісний аналіз вирішує різні питання сучасної науки та виробництва. З його допомогою визначаються оптимальні умови проведення різних хіміко-технологічних процесів, контролюється якість сировини, ступінь чистоти продукції, що випускається, у тому числі і лікарських препаратів, встановлюється вміст компонентів у сумішах, зв'язок між хімічним складом і фізичними властивостями речовини.

КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТОДІВ КІЛЬКІСНОГО АНАЛІЗУ

Методи кількісного аналізу розподіляють на три групи:

- хімічні методи;
- фізичні методи;
- фізико-хімічні методи.

Хімічні методи побудовані на використанні різних типів хімічних реакцій, які кількісно відбуваються в розчинах, розплавах, твердих тілах або газах. Ці методи поділяються:

— на *гравіметричні* (вагові) методи аналізу, які полягають у точному вимірюванні маси компонента, що аналізують, у досліджуваній речовині;

— *титриметричні* (об'ємні) методи аналізу, в яких кількісний склад досліджуваної проби визначають шляхом точного вимірювання об'єму розчину реагенту відомої концентрації (титранту),

що взаємодіє в еквівалентних кількостях з речовиною, яку визначають;

— *газовий аналіз*, заснований на вимірюванні об'єму газу, що утворюється або поглинається внаслідок хімічної реакції.

Хімічні методи аналізу часто називають *класичними методами*. Це найбільш розроблені методи аналізу, які продовжують розвиватися. Вони точні, прості у виконанні, не вимагають спеціальної апаратури. Але їх застосування іноді пов'язане з деякими труднощами (виділення компонентів складних сумішей тощо) та порівняно невеликою межею чутливості.

Фізичні методи аналізу побудовані на вимірюванні величин фізичних параметрів досліджуваних речовин або їх розчинів, які є функцією їх кількісного складу. До них належать методи, що ґрунтуються на вимірюванні величин показника заломлення (рефрактометрія), оптичного обертання (поляриметрія), інтенсивності флуоресценції (флуориметрія) та ін. Фізичні методи характеризуються експресністю, низькою межею визначення, об'єктивністю результатів, можливістю автоматизації процесу. Але вони не завжди специфічні, тому що на фізичну величину впливає не тільки концентрація досліджуваної речовини, але й присутність інших речовин та домішок. Їх застосування часто потребує використання складної апаратури.

Фізико-хімічні методи кількісного аналізу побудовані на вимірюванні величин фізичних параметрів досліджуваної системи, які з'являються або змінюються в результаті проведення хімічних реакцій. Ці методи характеризуються низькою межею виявлення та швидкістю виконання.

Фізичні і фізико-хімічні методи називають *інструментальними* методами, тому що вони потребують застосування певних приладів.

ГРАВІМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

Гравіметричний метод кількісного аналізу (ваговий аналіз) ґрунтується на точному вимірюванні маси досліджуваної речовини або компонента суміші, які виділено в хімічно чистому вигляді або у вигляді хімічних сполук точно відомого складу.

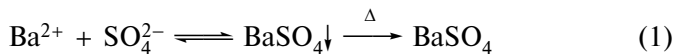
Гравіметричний аналіз умовно поділяють на три групи методів: методи осадження, відгонки та виділення.

Методи осадження

У методах осадження компонент, що визначається, кількісно осаджують хімічними способами у вигляді малорозчинної хімічної сполуки сталого складу.

Наважку досліджуваної речовини розчиняють у відповідному розчиннику, після чого кількісно осаджують певний компонент у вигляді малорозчинної сполуки. Осад має назву «осаджена форма». Його піддають аналітичній обробці, тобто відокремлюють фільтруванням, промивають, підсушують, прожарюють, а потім зважують на аналітичних терезах. Такий осад називають гравіметричною, або ваговою формою.

Осаджена форма може як співпадати (1), так і відрізнятись (2) від гравіметричної форми за хімічною формулою:

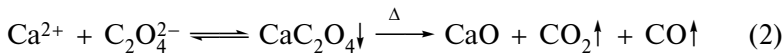


Ba^{2+} — досліджуваний компонент;

SO_4^{2-} — осадник;

$\text{BaSO}_4\downarrow$ — осаджена форма;

BaSO_4 — гравіметрична форма.



Ca^{2+} — досліджуваний компонент;

$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ — осадник;

$\text{CaC}_2\text{O}_4\downarrow$ — осаджена форма;

CaO — гравіметрична форма.

Гравіметрична і осаджена форми повинні відповідати певним вимогам:

— осаджена форма має бути малорозчинною (у разі бінарних електролітів повноти осадження досягають при $K_S^0 = 10^{-8}$); осад повинен бути крупнозернистим; осаджена форма має кількісно переходити в гравіметричну форму;

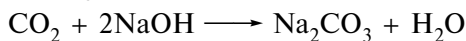
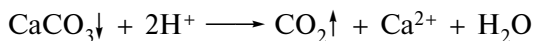
— склад гравіметричної форми повинен точно відповідати її хімічній формулі, гравіметрична форма має бути хімічно стійкою, а вміст досліджуваного компонента в ній повинен бути якомога меншим, що знижує помилку визначення. Тому молекулярна маса гравіметричної форми має бути якомога більшою.

Гравіметричні методи осадження дозволяють кількісно визначати практично всі найбільш важливі катіони та аніони неорганічної природи, а також ряд органічних сполук, у тому числі і лікар-

ських. Так, гравіметричним методом осадження визначають лактозу в молочних продуктах, саліцилати в лікарських речовинах, нікотин в отрутохімікатах, холестерол у сироватці крові тощо.

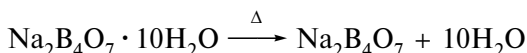
Методи відгонки

У гравіметричних методах відгонки досліджуваній компонент відокремлюють з проби, яку аналізують, і кількісно відганяють у вигляді леткої сполуки. Метод відгонки називають прямим, якщо масу відігнутого продукту вимірюють безпосередньо. У тих випадках, коли масу знаходять за різницею мас проби до і після відгонки, метод називають непрямим. Прикладом першого методу може служити визначення CO_2 після розкладу наважки кальцію карбонату і поглинання CO_2 трубкою з натрію гідроксидом:



Масу CO_2 обчислюють за збільшенням маси попередньо зваженої на аналітичних терезах поглинальної трубки.

Непрямий метод відгонки дозволяє визначити масу залишку після повного виділення певного компонента. Наприклад, визначення вмісту кристалізаційної води в натрію тетрабораті проводять за схемою:



Непрямий метод відгонки найчастіше застосовують при визначенні вологи в препаратах, іноді для визначення вмісту карбонатів, сульфідів та сульфітів після обробки проб кислотою і проводять способом висушування з подальшим прожарюванням.

Методи виділення

У гравіметричних методах виділення досліджувану речовину або компонент суміші кількісно виділяють у вільному стані і зважують на аналітичних терезах.

Метод виділення застосовують, наприклад, для встановлення доброякісності лікарських препаратів шляхом визначення в них вмісту речовини. Прожарюванням наважки препарату, який попередньо зважили на аналітичних терезах в платиновому або фарфоровому тиглі, встановлюють загальну золу. Після обробки цього залишку хлоридною кислотою визначають золу, нерозчинну

в хлоридній кислоті. Крім цього, визначають також сульфатну золу, одержану після нагрівання і прожарювання наважки проби, яку попередньо обробили концентрованою сульфатною кислотою.

Терези і техніка зважування

У гравіметричному методі аналізу використовують терези як основний прилад.

Зважування з точністю до $\pm 0,01$ г проводять на аптечних (ручних) або технохімічних терезах.

Зважування з точністю до $\pm 0,0001$ — $0,0002$ г здійснюють на аналітичних терезах.

При зважуванні на *технохімічних* або *технічних терезах* досліджуваний предмет поміщають на ліву шальку аретованих терезів, а врівноважуючі важки — на праву. Процес зважування закінчують при встановленні стрілки терезів у середньому положенні після вільного загасання коливань коромисла.

При зважуванні на *аптечних терезах* центральне кільце тримають великим і вказівним пальцями лівої руки, ліктем спираються на лабораторний стіл. Місце предметів, які зважують, на тій або іншій шальці терезів суворо обговорюють. Загасання коливань коромисла при зважуванні на аптечних терезах може бути прискорено легким доторканням dna шальок терезів до поверхні столу.

Аналітичні терези встановлюють в окремих відведених лабораторних приміщеннях (вагових кімнатах) на спеціальних монолітних полицях — підставках. Для запобігання впливу коливань повітря, пилу та вологи терези захищають спеціальними скляними футлярами.

При роботі з аналітичними терезами треба додержуватися таких вимог і правил:

- перед кожним зважуванням перевіряють стан терезів і встановлюють нульову точку;
- речовини, що зважують, поміщають у спеціальну тару (бюкс, часове скло, тигель, пробірку);
- температуру речовин, що підлягають зважуванню, доводять до температури терезів у ваговій кімнаті протягом 20 хв;
- терези не слід навантажувати понад встановлене граничне навантаження.

Обладнання і техніка виконання основних операцій

Гравіметричне визначення того чи іншого компонента досліджуваної речовини проводять шляхом виконання ряду практичних операцій, перелік та послідовність яких залежить від методу

гравіметричного аналізу. Так, в гравіметричному методі осадження розрізняють такі операції: відбір проби досліджуваної речовини, взяття наважки, розчинення у відповідному розчиннику, осадження, аналітичну обробку осаду, зважування гравіметричної форми, розрахунок вмісту досліджуваної речовини.

У гравіметричних методах відгонки виділяють такі операції: відбір проби досліджуваної речовини, взяття наважки, проведення процесу відгонки, зважування або продукту відгонки (метод прямої відгонки), або маси речовини, що аналізується, після проведення відгонки; розрахунок вмісту компонента, який аналізується.

Розглянемо загальні операції, притаманні всім методам гравіметричного аналізу.

Проба, що поступає на аналіз, повинна відображати середній склад аналізованих матеріалів.

Відбір середньої проби переслідує мету одержання відносно невеликої кількості вихідної речовини, в якій кількісний вміст усіх компонентів повинен дорівнювати їх кількісному вмісту в усій масі досліджуваної речовини.

Для правильного відбору такої проби існують спеціальні методики, що дозволяють звести до мінімуму можливі помилки цієї операції.

Взяття наважки. При розрахунках маси наважки необхідно враховувати той фактор, щоб маса гравіметричної форми (або досліджуваного компонента) була б достатньою для зважування на аналітичних терезах з відповідною точністю та придатною для практичної роботи. Розрахунки маси наважки, а також вмісту досліджуваної речовини або компонента будуть розглянуті далі. Взяття точної наважки середньої проби здійснюють на аналітичних терезах.

Розчинення наважки здійснюють з урахуванням розчинності досліджуваної речовини у відповідному розчиннику.

Проведення гравіметричного аналізу методом осадження вимагає вибору осадника. Осадник вибирають таким чином, щоб осад, що утворюється, були або крупнозернистими, або щільно аморфними. У разі можливого вибору осадника перевагу надають тому, від надлишку якого легше звільнитися.

Операцію *осадження* проводять у хімічних склянках — досліджувану речовину осаджують з гарячого розведеного розчину. Осадник обережно додають по стінці склянки, безперервно перемішують розчин скляною паличкою, спостерігають за тим, щоб розчин не розбризкувався, а паличка оберталась, не торкаючись дна і стінок склянки. Після закінчення операції осадження перевіряють повноту осадження додаванням 3—5 крапель осадника. Кристалічні осадки залишають на деякий час разом з паличкою в склянці для дозрівання осаду, а аморфні осадки фільтрують і промивають.

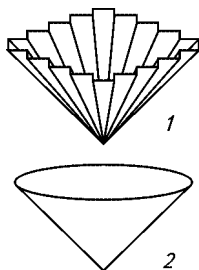


Рис. 2.1. Беззолні паперові фільтри:

- 1 — складчастий;
2 — гладкий

Для фільтрування більшості осадів зручні фільтри середньої щільності — біла стрічка, для окремих аморфних осадів — червона або чорна стрічка, для мікрокристалічних — синя стрічка.

Для виконання операції фільтрування використовують: паперовий фільтр, скляну лійку, скляну паличку, склянку, штатив з кільцем.

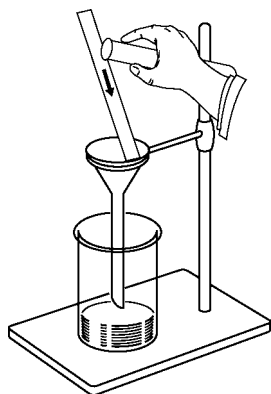


Рис. 2.2. Фільтрування через гладкий фільтр

Потім виймають паличку із склянки з осадом і обережно зливають по ній рідину, не збовтуючи осад (рис. 2.2). Рівень рідини у фільтрі повинен бути при цьому на 5 мм нижче від краю фільтра.

Фільтрування продовжують, доки не зіллють усю рідину, яка знаходиться в склянці над осадом. Після цього декілька разів промивають осад декантацією і переносять його кількісно на фільтр. Промивання осадку на фільтрі здійснюють до повного видалення домішок.

Вибір промивної рідини залежить від властивостей осадку та його подальшої обробки. Найбільш типові промивні рідини: дистильована вода, розбавлений розчин будь-якого електроліту (розчин летких кислот або солей амонію), розчин речовини, що при-

Фільтрування і промивання осадів істотно впливають на точність результатів гравіметричного аналізу. При фільтруванні використовують беззолні фільтри (рис. 2.1), які після спалення дають масу золи, меншу за помилку зважування на аналітичних терезах, внаслідок чого цією масою можна знехтувати.

Беззолні фільтри мають різну щільність, необхідну для роботи з кристалічними і аморфними осадками, і позначаються кольором паперової стрічки, що оперізує пачку фільтрів (червона стрічка — для грубозернистих і аморфних осадів, біла стрічка — для осадів середньої зернистості, синя стрічка — для дрібнозернистих осадів).

гнічує гідроліз осаду. Операцію промивання проводять, як правило, спочатку декантацією, а потім на фільтрі. Для цього використовують промивальниці, що дозволяють направлено вносити в склянку або на фільтр необхідну порцію промивної рідини (рис. 2.3).

У гравіметричному методі аналізу при роботі з осадами використовують техніку висушування, прожарювання та озолення.

При висушуванні осадів фільтр з осадом переносять у тигель і висушують у сушильній шафі при температурі 95–100 °С.

При роботі за методом відгонки осади поміщають у сушильну шафу в скляних бюксах зі знятою кришкою; або на фільтрі в лійці, що накрита змоченим дистильованою водою листком фільтрувального паперу (рис. 2.4).

Озолення осадів проводять у фарфорових або платинових тиглях у полум'ї пальника або в електричній муфельній печі, слідкуючи за тим, щоб папір або речовина не горіли, а тліли.

Прожарювання осадів у тиглях проводять при температурі близько 500 °С у муфельній печі. Тиглі і бюкси з осадами переносять лише за допомогою тигельних щипців. Охолодження, зберігання та перенесення висушених і прожарених осадів здійснюють за допомогою ексикаторів (рис. 2.5).

Особливості аналітичних операцій у гравіметрії залежать не тільки від методу гравіметричного аналізу, а ще й від природи досліджуваного об'єкта.

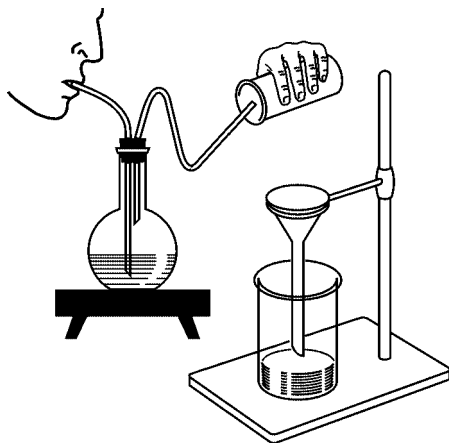


Рис. 2.3. Робота з промивальницею

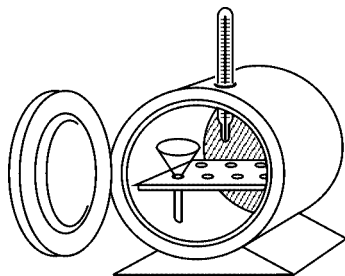


Рис. 2.4. Висушування осаду в сушильній шафі

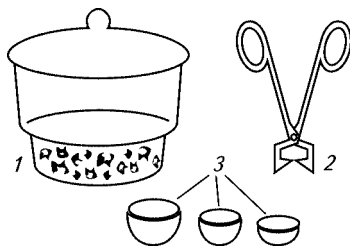


Рис. 2.5. Обладнання в гравіметричному аналізі:

- 1 — ексикатор;
- 2 — тигельні щипці;
- 3 — тиглі

РОЗРАХУНКИ В МЕТОДАХ ГРАВИМЕТРИЧНОГО АНАЛІЗУ

Розрахунок маси наважки досліджуваної речовини

При розрахунках наважки досліджуваної речовини в гравіметричному методі аналізу виходять з того, що маса одержаної гравіметричної форми при зважуванні на аналітичних терезах не повинна перевищувати відносної помилки методу ($\pm 0,2 \%$). Враховуючи специфіку аналітичної обробки осадів, у гравіметрії експериментальним шляхом визначені придатні для роботи маси наважок: для кристалічних осадів — 0,1 г, для аморфних — 0,05 г.

У загальному вигляді розрахунок маси наважки проводять за формулами:

— при осадженні кристалічних осадів

$$m_n = \frac{0,1 \cdot F \cdot 100}{w},$$

— при осадженні аморфних осадів

$$m_n = \frac{0,05 \cdot F \cdot 100}{w},$$

де m_n — маса наважки досліджуваної речовини, г;

F — гравіметричний (аналітичний) фактор, який дорівнює співвідношенню молярної маси сполуки, що визначають, до молярної маси гравіметричної форми;

w — приблизна масова відсоткова частка досліджуваної речовини, %;

0,05 та 0,1 — мінімальні маси гравіметричної форми, які можна зважити на аналітичних терезах з достатньою точністю ($\pm 0,2 \%$), г.

Розрахунок об'єму розчину осадника

У загальному вигляді при розрахунках об'єму розчину осадника користуються формулою:

$$V_{oc} = \frac{1,5 \cdot m_n \cdot F \cdot 100}{\rho \cdot w},$$

де V_{oc} — об'єм розчину осадника, см³;

1,5 — практично знайдений коефіцієнт надлишку осадника відносно теоретично розрахованого;

w — концентрація розчину осадника, %;

ρ — густина розчину осадника, г/см³;

F — гравіметричний фактор;

m_n — маса наважки досліджуваної речовини, г.

Розрахунки результатів визначень:

— за методом осадження

$$w, \% = \frac{m_{\text{гр.ф}} \cdot F \cdot 100}{m_{\text{н}}},$$

- де w — вміст досліджуваної речовини, %;
 $m_{\text{гр.ф}}$ — маса гравіметричної форми, г;
 F — гравіметричний фактор;
 $m_{\text{н}}$ — маса наважки досліджуваної речовини, г;
 — методом прямої відгонки

$$w, \% = \frac{m_{\text{гр.ф}} \cdot 100}{m_{\text{н}}},$$

- де w — вміст досліджуваної речовини, %;
 $m_{\text{н}}$ — маса наважки досліджуваної речовини, г;
 $m_{\text{гр.ф}}$ — маса гравіметричної форми, яку визначають за збільшенням маси поглинального приладу, г;
 — методом непрямої відгонки

$$w, \% = \frac{(m_{\text{н}} - m_{\text{гр.ф}}) \cdot 100}{m_{\text{н}}},$$

- де w — вміст досліджуваної речовини, %;
 $m_{\text{н}}$ — маса наважки досліджуваної речовини, г;
 $m_{\text{гр.ф}}$ — маса висушеної або прожареної досліджуваної речовини після видалення летких компонентів, г;
 — методом виділення

$$w, \% = \frac{m_{\text{гр.ф}} \cdot 100}{m_{\text{н}}},$$

- де w — вміст досліджуваної речовини, %;
 $m_{\text{н}}$ — маса наважки сполуки, до складу якої входить досліджувана речовина, г;
 $m_{\text{гр.ф}}$ — маса гравіметричної форми досліджуваної речовини, г.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДО АУДИТОРНОЇ ТА ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Для кожного з названих іонів наведіть гравіметричне визначення методом осадження: Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} (HPO_4^{2-} ; оксихінолін), Pb^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 8-оксихінолін), SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} . При цьому необхідно відповісти на такі запитання:

- 1) Напишіть рівняння реакцій осадження досліджуваного іона і перетворення осаджуваної форми в гравіметричну.
 - 2) Обчисліть мінімальну масу, яку можна зважити на терезах з точністю $\pm 0,2\%$, якщо ціна їх поділки складає 5 мг.
 - 3) Напишіть потрібної величини наважки і масу гравіметричної форми, якщо вони були зважені на аналітичних терезах. Складіть із цих чисел формулу для обчислення масової частки досліджуваного іона в розчині, що аналізується, та поясніть її.
 - 4) Обчисліть результат та запишіть його в значущих цифрах.
 2. Обчисліть об'єм осадника ($0,2 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) для гравіметричного визначення Ca^{2+} -іона в $0,1825 \text{ г CaCl}_2$.
 3. Як розраховують масу наважки в гравіметричному методі осадження?
 4. Скільки разів необхідно промити осад BaSO_4 рівними порціями промивної рідини по 10 см^3 , щоб вміст домішок зменшився в 70 разів, якщо при кожному промиванні осад утримує $3,5 \text{ см}^3$ промивної рідини?
 5. В якому випадку осад буде краще промитий: якщо промивати його 2 рази порціями по 50 см^3 промивної рідини або 5 разів порціями по 20 см^3 цієї рідини?
 6. Під час проведення гравіметричного визначення глюкози на вміст вологи були одержані такі результати зважування бюкса з наважкою масою

1. $m_{\text{H}} = 7,3142 \text{ г};$	4. $m_{\text{H}} = 6,9061 \text{ г};$
2. $m_{\text{H}} = 7,2518 \text{ г};$	5. $m_{\text{H}} = 6,9067 \text{ г};$
3. $m_{\text{H}} = 6,9084 \text{ г};$	6. $m_{\text{H}} = 6,9063 \text{ г}.$
- Чи треба проводити подальше висушування наважки? Якщо не треба, то чому? Які результати треба взяти в такому випадку для розрахунків?
7. Обчисліть масову відсоткову частку гігроскопічної вологи в каоліні, якщо наважка речовини $0,5037 \text{ г}$ після прожарювання зменшилась до $0,4528 \text{ г}$.
 8. Для визначення вологи наважку коренів кульбаби $5,1123 \text{ г}$ висушують у бюксі до сталої маси $0,4284 \text{ г}$. Обчисліть вологість лікарської сировини у відсотках.
 9. Обчисліть втрату на розчинність при промиванні $0,4811 \text{ г}$ осадку Ag_2CrO_4 250 см^3 води.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ _____

Лабораторна робота № 1 ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ СУЛЬФАТ-ІОНІВ У МАГНІЮ (II) СУЛЬФАТІ ГРАВІМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ ОСАДЖЕННЯ

РЕАКТИВИ

Кислота хлоридна, 10% -вий розчин;
барію (II) хлорид, 1 моль/дм^3 розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Взяття наважки. Попередньо розраховану наважку досліджуваної речовини зважують на аптечних терезах, переносять у пробірку та зважують на аналітичних терезах. Наважку обережно переносять у підготовлену хімічну склянку, а порожню пробірку знову зважують на аналітичних терезах. Масу наважки m_n визначають за різницею двох зважувань:

$$m_n = m_1 - m_2,$$

де m_1 — маса пробірки з досліджуваною речовиною, г;

m_2 — маса пробірки, г;

m_n — маса наважки, г.

Осадження. Наважку препарату розчиняють в 30 см³ дистильованої води, додають 2 см³ 10%-ого розчину хлоридної кислоти.

У конічну колбу відмірюють розраховану кількість (3—5 см³) розчину 1 моль/дм³ барію (II) хлориду і 50 см³ дистильованої води. Склянку і колбу з розчинами одночасно нагрівають на водяній бані до 50—60 °С. Потім до розчину MgSO₄ повільно, краплями, при безперервному перемішуванні скляною паличкою додають розчин барію (II) хлориду. Коли рідина над осадом повітлішає, перевіряють повноту осадження. Для цього до розчину з осадом додають декілька крапель розчину барію (II) хлориду. Якщо в місці падіння крапель не утворюється каламуть, то повнота осадження досягнута.

Склянку з осадом і скляною паличкою накривають фільтрувальним папером, щоб запобігти попаданню пилу, і залишають для дозрівання осаду до наступного заняття.

Доведення тигля до сталого значення маси. Чистий сухий фарфоровий тигель за допомогою тигельних щипців поміщають у муфельну піч на 15—20 хв при температурі 800 °С. Відкривають муфельну піч, достають тигельними щипцями і переносять в ексикатор. Кришку ексикатора залишають відкритою протягом 1—2 хв, потім закривають і зсувають час від часу вбік, щоб надлишок гарячого повітря мав змогу вийти з ексикатора. Переносять ексикатор (кришку фіксують руками) у вагову кімнату. Після охолодження протягом 20—30 хв тигель зважують.

Усі операції по доведенню маси тигля до сталого значення повторюють до одержання двох відтворюваних результатів зважувань ($\Delta m \leq \pm 0,0005$ г).

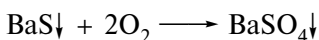
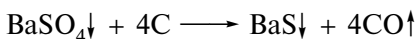
Фільтрування і промивання осаду. Після дозрівання осаду барію (II) сульфату декілька разів промивають декантацією з використанням дистильованої води, кількісно переносять на фільтр

«синя стрічка» і промивають знову до повного відділення хлорид-іонів.

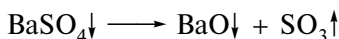
Вимірюють об'єм промивної рідини і розраховують втрати осаду при промиванні внаслідок розчинності.

Висушування фільтра з осадом, озолення фільтра. Фільтр з осадом разом із лійкою підсушують у сушильній шафі (105 °С) так, щоб папір не був пересушений. Виймають фільтр з лійки за допомогою голки, згортають його і переносять у тигель, доведений до сталого значення маси. Тигель поміщають на фарфоровий трикутник. Фільтр опалюють при повільному нагріванні тигля на невеликому полум'ї пальника. Якщо фільтр спалахне, то пальник негайно відставляють (полум'я не гасити, тому що можливі втрати осаду). Можна проводити озолення у відкритій муфельній печі.

Доведення тигля з осадом до сталого значення маси. Тигель з осадом після того, як фільтр перестане диміти, переносять за допомогою тигельних щипців у муфельну піч та прожарюють при температурі 800—900 °С. При цьому відбувається окиснення барію (II) сульфідів, який є продуктом часткового відновлення барію (II) сульфату карбоном, який утворився при згоранні фільтра у відповідності з рівняннями хімічних реакцій:



Температура в муфельній печі не повинна перевищувати 800—900 °С, тому що підвищення температури може призвести до розкладання барію (II) сульфату:



Доведення тигля з осадом до сталого значення маси проводять до одержання відтворюваних результатів зважувань.

Розраховують масову відсоткову частку сульфат-іонів у препараті MgSO_4 .

Лабораторна робота № 2
ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ
ФЕРУМ(II)-ІОНІВ У СОЛІ МОРА
ГРАВІМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ ОСАДЖЕННЯ

РЕАКТИВИ

Амонію хлорид, х. ч.;
кислота нітратна, концентрована;
розчин амоніаку, 12 %-вий водний.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Взяття наважки. Розраховану точну наважку солі Мора розчиняють в 20—25 см³ дистильованої води в хімічній склянці, додають 3 г амонію хлориду. Розчин нагрівають майже до кипіння. Додають краплями при перемішуванні 1—2 см³ концентрованої HNO₃ і продовжують нагрівати ще 3—5 хв. Потім при перемішуванні приливають розчин NH₃ · H₂O до появи запаху амоніаку та 100—150 см³ гарячої води. Через 5 хв фільтрують осад і промивають його. Використовують фільтри середньої щільності марки «біла стрічка».

Вимірюють об'єм промивної рідини в склянці і розраховують втрати осаду на розчинність.

Висушують фільтр з осадом і переносять у тигель, доведений до сталого значення маси, спалюють фільтр (див. лабораторну роботу № 1).

Доведення тигля з осадом до сталого значення маси. Прожарювання тигля з осадом здійснюють у муфельній печі при температурі 800—900 °С впродовж 10—15 хв (при тривалому прожарюванні відбувається часткове відновлення ферум(III)-іонів карбоном до Fe₃O₄).

Подальші операції аналогічні описаним у лабораторній роботі № 1.

Розраховують масову відсоткову частку ферум(II)-іонів у солі Мора.

Лабораторна робота № 3
ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ ВОЛОГИ
МЕТОДОМ НЕПРЯМОЇ ВІДГОНКИ

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Доведення бюкса до сталого значення маси. Скляний або металічний бюкс зважують на аналітичних терезах, поміщають його в сушильну шафу, нагріту до 150 °С на 30 хв. Потім бюкс тигельними щипцями переносять в ексікатор. Трохи відкривають кришку ексікатора (шляхом зсування вбік) і дають постояти при кімнатній температурі 3 хв. Після цього ексікатор закривають і обережно переносять у вагову кімнату, де видержують протягом 30 хв.

Виймають бюкс з ексікатора, поміщають його на ліву шальку аналітичних терезів і зважують.

Повторюють процес висушування бюкса в сушильній шафі до одержання відтворюваних результатів зважувань. Після доведення бюкса до сталого значення маси поміщають його в ексікатор.

Взяття наважки досліджуваної речовини та її висушування. На аптечних терезах зважують розраховану наважку досліджуваної речовини (мальтози, лактози, глюкози, анальгін) і переносять її, по можливості, найбільш повно в бюкс, доведений до сталого значення маси.

Бюкс з наважкою зважують на аналітичних терезах та поміщають у сушильну шафу на 2 год. Повторюють усі операції з доведення бюкса з наважкою до сталого значення маси, видержуючи його в сушильній шафі по 15 хв до одержання відтворюваних результатів зважувань ($\Delta m \leq \pm 0,0005$ г).

Розраховують масову відсоткову частку вологи в досліджуваній речовині.

Лабораторна робота № 4 ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ ВОЛОГИ В КАОЛІНІ МЕТОДОМ НЕПРЯМОЇ ВІДГОНКИ

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Доведення тигля до сталого значення маси. (Див. лабораторну роботу № 1).

Взяття наважки препарату та її прожарювання. Розраховану наважку каоліну зважують на аптечних терезах і переносять у тигель, доведений до сталого значення маси. Тигель з наважкою зважують на аналітичних терезах і за допомогою тигельних щипців поміщають у муфельну піч на 20 хв.

Повторюють усі операції з доведення тигля з каоліном до сталого значення маси, видержуючи його в муфельній печі при температурі 400—500 °С по 10 хв, до одержання відтворюваних результатів зважувань.

Розраховують масову відсоткову частку вологи в каоліні.

Лабораторна робота № 5 ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ ЗАГАЛЬНОЇ ЗОЛИ В ЛІКАРСЬКИЙ РОСЛИННИЙ СИРОВИНІ МЕТОДОМ ВИДІЛЕННЯ

РЕАКТИВИ

Амонію нітрат, насичений розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Доведення тигля до сталого значення маси. (Див. лабораторну роботу № 1).

Взяття наважки сировини. Розраховану наважку рослинної сировини зважують на аптечних, потім на аналітичних терезах. Переносять наважку в тигель, доведений до сталого значення маси.

Спалювання речовини. Тигель поміщають на фарфоровий трикутник і обережно нагрівають на невеликому полум'ї пальника. Після повного згорання частин вугілля полум'я збільшують.

У разі неповного згорання частин вугілля залишок охолоджують, змочують водою або насиченим розчином амонію нітрату, випаровують на водяній бані і знову прожарюють.

Прожарювання золи в тиглі. Доведення тигля із золю до сталого значення маси. Тигель з осадом після згорання речовини поміщають в ексікатор, а потім переносять за допомогою тигельних щипців у муфельну піч і прожарюють впродовж 20 хв при температурі близько 500 °С, періодично спостерігаючи за тим, щоб не відбувалося спікання золи зі стінками тигля.

Доведення тигля із золю до сталого значення маси здійснюють за описом, наведеним в лабораторній роботі № 4.

Розраховують масову відсоткову частку загальної золи в рослинній сировині.

Лабораторна робота № 6
ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ ЗОЛИ,
НЕРОЗЧИННОЇ В ХЛОРИДНІЙ КИСЛОТІ,
У ПРЕПАРАТІ МЕТОДОМ ВИДІЛЕННЯ

РЕАКТИВИ

Кислота хлоридна, 10 %-вий розчин;
аргентуму (I) нітрат, 0,5 моль/дм³ розчин;
розчин амоніаку, концентрований.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Доведення тигля до сталого значення маси. (Див. лабораторну роботу № 1).

Взяття наважки і спалювання речовини. Розраховану наважку препарату (вугілля активоване) беруть і спалюють, як описано в лабораторній роботі № 5.

Обробка сухого залишку. До сухого залишку, одержаного в тиглі після спалювання, додають 15 см³ 10 %-вого розчину хлоридної кислоти. Тигель накривають годинниковим склом і нагрівають 10 хв на киплячій водяній бані у витяжній шафі.

Після цього до вмісту тигля додають 5 см³ гарячої дистильованої води, змиваючи годинникове скло. Потім рідину з тигля кількісно переносять на підготовлений фільтр марки «біла стрічка».

Промивають залишок на фільтрі порціями гарячої води по 10 см³ до негативної реакції на хлорид-іони. Втратами на розчинність нехтують.

Висушування фільтра з осадом. Спалювання фільтра і прожарювання золи в тиглі. Доведення тигля із золю до сталого значення маси. Фільтр з протитим осадом переносять у той же тигель і висушують у сушильній шафі при температурі близько 105 °С.

Після висушування фільтра тигель за допомогою тигельних щипців переносять у муфельну піч, спалюють фільтр, а потім прожарюють при температурі 500 °С приблизно 20 хв. Доведення тигля із золю до сталого значення маси здійснюють, як описано в лабораторній роботі № 4.

Розраховують масову відсоткову частку золи, нерозчинної в хлоридній кислоті.

Лабораторна робота № 7 ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ СУЛЬФАТНОЇ ЗОЛИ В ПРЕПАРАТІ МЕТОДОМ ВИДІЛЕННЯ

РЕАКТИВИ

Кислота сульфатна, концентрована.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Доведення тигля до сталого значення маси. (Див. лабораторну роботу № 1).

Взяття наважки речовини. Розраховану наважку речовини (глюкоза, фталазол, новокаїн, фенолфталеїн) беруть, як описано в лабораторній роботі № 5.

Обробка наважки та прожарювання. До точної наважки препарату у фарфоровому тиглі, доведеному до сталого значення маси, обережно приливають 1 см³ концентрованої сульфатної кислоти. Тигель із вмістом нагрівають на водяній бані у витяжній шафі до виділення парів сульфатної кислоти.

Прожарювання сульфатної золи в тиглі. Доведення тигля із сульфатною золю до сталого значення маси. Тигель із сульфатною золю переносять за допомогою тигельних щипців з водяної бані в муфельну піч і прожарюють при температурі 500 °С впродовж 20 хв.

Доведення тигля із сульфатною золю до сталого значення маси здійснюють, як описано в лабораторній роботі № 4.

Розраховують масову відсоткову частку сульфатної золи в препараті.

ТИТРИМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Титриметричні (об'ємні) методи кількісного аналізу побудовані на точному вимірюванні об'єму розчину реагенту (титранту), який вступає в хімічну реакцію з досліджуваною речовиною. Концентрація титранту повинна бути точно відомою.

У процесі титрування до розчину досліджуваної речовини невеликими порціями додають розчин титранту. У міру додавання нової порції титранту концентрація досліджуваної речовини зменшується, а продуктів реакції — збільшується.

Момент, коли титрант додано в кількості, еквівалентній досліджуваній речовині, називається *точкою еквівалентності*.

На практиці частіше фіксують точку закінчення реакції або кінцеву точку титрування, яка певною мірою наближається до точки еквівалентності.

У хімічних методах аналізу її визначають візуально за аналітичним ефектом (зміна кольору, помутніння розчину тощо). Часто для визначення точки еквівалентності в реакційну суміш додають допоміжні речовини — індикатори. У фізико-хімічних методах аналізу кінцеву точку титрування визначають за різким змінюванням вимірюваної фізичної величини (рН, електропровідності тощо) у процесі титрування.

Хімічні реакції, що застосовуються в титриметричному аналізі, повинні відповідати таким вимогам:

— реакція повинна перебігати з достатньою швидкістю і бути практично незворотною;

— взаємодія між досліджуваною речовиною і титрантом має відбуватись стехіометрично, з чітким фіксуванням кінцевої точки титрування;

— у розчині не повинно бути речовин, що заважають перебігу основної реакції або фіксуванню кінцевої точки титрування.

Переваги титриметричних методів аналізу: швидкість визначення, простота обладнання, висока точність, можливість автоматизації процесу аналізу.

Титриметричні методи класифікуються за типом реакції, яка покладена в основу методу, та за способом титрування.

Класифікація титриметричних методів аналізу за типом хімічних реакцій

1. Методи кислотно-основного титрування

Ці методи ґрунтуються на використанні реакції нейтралізації. Їх застосовують для визначення кислот, основ та солей, які внаслідок гідролізу утворюють кислоту або лужну реакцію середовища.

2. Методи осаджувального титрування

У цих методах досліджувана речовина при взаємодії з титрантом виділяється з розчину у вигляді малорозчинної сполуки.

3. Методи комплексиметричного титрування

Методи комплексиметричного титрування ґрунтуються на утворенні комплексів титранту з досліджуваною речовиною.

4. Методи окисно-відновного титрування (оксред-методи)

Вони побудовані на окисно-відновних реакціях, що відбуваються між певною речовиною і титрантом.

Класифікація титриметричних методів за способом титрування

1. Пряме титрування

Спосіб прямого титрування полягає в тому, що до певного об'єму розчину речовини, що визначають, додають краплями титрант у присутності індикатора до досягнення кінцевої точки титрування.

2. Зворотне титрування (титрування за залишком)

До розчину досліджуваної речовини додають точно виміряний надлишок допоміжного титранту, який взаємодіє з речовиною. Після завершення реакції надлишок титранту, що не прореагував, визначають прямим титруванням іншим титрантом. Метод використовують у випадках, коли реакція перебігає повільно, досліджувана речовина летка або неможна підібрати індикатор для прямого титрування.

Наприклад, концентрацію розчину амоніаку визначають зворотним титруванням через його леткість. До відповідного об'єму розчину амоніаку додають надлишок титрованого розчину хлоридної кислоти, залишок якої потім відтитровують розчином натрію гідроксиду.

3. Непряме (замісникове) титрування

До розчину досліджуваної речовини додають допоміжний реагент, з яким вона утворює нову сполуку (замісник) у кількості, еквівалентній досліджуваній речовині. Концентрацію замісника визначають прямим титруванням. Цей метод використовують тоді, коли досліджувана речовина не реагує з титрантом або реагує нестехіометрично.

Наприклад, дикалій дихромат взаємодіє з титрантом $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ нестехіометрично. Тому до розчину досліджуваної речовини ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) додають реагент — KI , з якого вивільнюється еквівалентна кількість дийоду, який потім відтитровують стандартним розчином натрію тіосульфату.

Техніка та точність аналізу

У титриметричному аналізі основними операціями є зважування наважки досліджуваної речовини та відмірювання об'ємів титрантів. Зазвичай відносна помилка титриметричного аналізу складає $\pm 0,2\%$. Тому з неменшою точністю повинні виконуватись і зазначені вище операції. Абсолютна помилка відмірювання об'ємів за допомогою макробюреток (25,00; 50,00 см³) з ціною ділення 0,1 см³ складає $\pm 0,04$ см³. Виходячи з цього, розраховують мінімальний об'єм X , який можна відміряти з помилкою, не більшою $\pm 0,2\%$:

$$X = \frac{\Delta X}{A} \cdot 100,$$

де ΔX — абсолютна помилка відмірювання, см³;
 A — відносна помилка відмірювання, %;

$$X = \frac{\pm 0,04}{\pm 0,2} \cdot 100 = 20 \text{ см}^3.$$

Цей об'єм далі позначений як V_{\min} .

Приготування титрантів

Основним розчином у титриметричному аналізі є стандартний (титрований) розчин — титрант, за допомогою якого визначають вміст речовини в досліджуваній пробі.

Приготування розчинів титрантів вимагає додержання особливих правил, ретельності та акуратності в роботі.

Спосіб приготування титранту залежить від властивостей вихідної речовини, з якої готують стандартний розчин. Існує декілька способів приготування титрованих розчинів.

Приготування первинних стандартних розчинів. Найбільш простим є такий спосіб: на аналітичних терезах беруть точну наважку речовини, розчиняють її в мірній колбі і розводять до мітки дистильованою водою. Приготовлений цим способом розчин називають первинним стандартним розчином, або розчином з приготовленим титром. Первинні стандартні розчини готують тільки із стандартних речовин, що відповідають таким вимогам:

- речовина повинна легко одержуватися в хімічно чистому вигляді, мати відомий склад, який точно відповідає хімічній формулі;
- бути стійкою при зберіганні, як у сухому вигляді, так і в розчині;

— речовина повинна добре розчинятися у воді (або в іншому розчиннику);

— мати по можливості велику молярну масу, що зменшує помилки при зважуванні наважки.

Таким способом можна приготувати титровані розчини з хімічно чистих речовин: $K_2Cr_2O_7$, $KBrO_3$, $H_2C_2O_4$, $Na_2V_4O_7$ тощо.

Приготування вторинних стандартних розчинів. Деякі речовини важко одержати в чистому вигляді внаслідок їх леткості, великої гігроскопічності, взаємодії з киснем повітря або здібності поглинати карбону (IV) оксид з повітря.

Наприклад, луги (NaOH, KOH), крім гігроскопічної вологи, містять домішки відповідних карбонатів (Na_2CO_3 , K_2CO_3) унаслідок поглинання CO_2 з повітря. У цьому випадку готують розчин наближеної концентрації, декілька більшої, ніж необхідно за розрахунками. Концентрацію одержаного розчину встановлюють за допомогою стандартних речовин або іншого стандартного розчину.

Приготовлений таким чином розчин титранту називається вторинним стандартним розчином, або розчином з встановленим титром.

Установку точної концентрації вторинного стандартного розчину за стандартними речовинами проводять двома способами:

- окремих наважок;
- піпетування.

Спосіб окремих наважок. Розраховують наважку стандартної речовини за відповідною формулою. На аналітичних терезах зважують окремі, близькі за величиною, наважки стандартної речовини (на титрування кожної з них повинно витратитися близько 20 см^3 стандартного розчину), розчиняють їх у зручному для титрування об'ємі води ($20\text{—}25\text{ см}^3$) і титрують розчином, який стандартизують. Спосіб окремих наважок більш точний, але потребує великих витрат часу.

Спосіб піпетування. Розраховану наважку стандартної речовини зважують на аналітичних терезах, кількісно переносять у мірну колбу, розчиняють у дистильованій воді і доводять об'єм розчину водою до поділки. Аліквотну частину приготовленого таким чином розчину піпеткою переносять у конічну колбу і титрують розчином, який стандартизують. Спосіб піпетування менш трудомісткий, але і менш точний.

Приготування титрантів з «фіксаналу». Для приготування титрованих розчинів часто використовують «фіксанали». Фіксанал, або стандарт-титр, являє собою заплавлену скляну ампулу, яка містить точно визначену кількість речовини в сухому вигляді або розчині. Найчастіше в ампулі міститься $0,1$ моль речовини. Для

приготування титрованого розчину ампулу розбивають, її вміст кількісно переносять у мірну колбу необхідного вмісту, розводять свіжоперевареною і охолодженою дистильованою водою, доводять об'єм розчину до мітки і ретельно перемішують.

Вимірювання об'ємів розчинів

Для точного вимірювання об'ємів розчинів застосовують спеціальний мірний посуд: бюретки, піпетки та мірні колби. Для приблизного вимірювання об'ємів використовують циліндри і мензурки.

Бюретка являє собою довгу циліндричну градуйовану трубку з краном або іншим затвором (рис. 2.6). За її допомогою вимірюють точний об'єм розчину, що витратили на титрування. Об'єм розчину визначається за різницею рівнів до і після титрування. У лабораторній практиці при роботі за макрометодом використовують бюретки місткістю 25,00; 50,00 см³. Градування бюретки починається зверху, де знаходиться початок відліку — нульова поділка. Велика поділка бюретки відповідає 1 см³, мале ділення — 0,1 см³. Під час відліку оцінюють і соті частки см³: відстань між сусідніми поділками подумки ділять на п'ять частин. Для точних відліків око має знаходитися на рівні меніску рідини. Якщо бюретка містить безбарвний або слабозабарвлений розчин, то відлік проводиться по нижній межі меніску, якщо забарвлений — по верхній (рис. 2.7). Результати відліків з точністю до сотих частин об'єму (см³) записують у лабораторний журнал.

Перед використанням бюретку необхідно ретельно вимити так, щоб при її промиванні вода рівномірно, без залишків крапель змочувала внутрішню поверхню бюретки. Вимиту дистильованою водою бюретку тричі ополіскують невеликою кількістю розчину титранту для видалення залишків води, які змі-

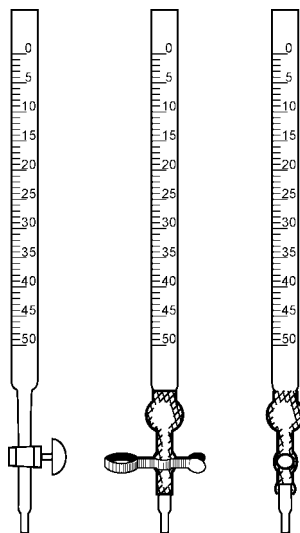


Рис. 2.6. Бюретки

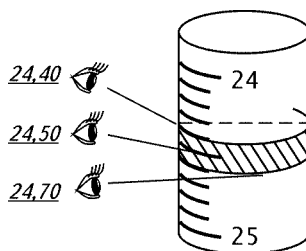


Рис. 2.7. Відлік об'єму розчину по бюретці (24,50 — вірне значення)

нують концентрацію розчину титранту за рахунок його розведення. Після цього бюретку закріплюють в штативі вертикально. Перед кожним титруванням бюретку заповнюють розчином до нульової поділки. Необхідно, щоб звужений кінець бюретки не містив бульбашок повітря і був повністю заповнений розчином. Для видалення повітря гумовий затвор перегинають, піднімають кінець бюретки вгору і стискають кульку або відкривають затискач — бульбашка повітря витискується розчином.

Наповнюють бюретку за допомогою скляної лійки. Рівень рідини встановлюють дещо вище нульової поділки, після чого лійку негайно виймають з бюретки. Поміщають рівень нульової відмітки на рівень ока і випускають рідину з бюретки, доки відповідна межа меніску не співпаде з нульовою поділкою.

При титруванні виливати рідину з бюретки треба повільно, а відлік проводити через 20—30 с після завершення титрування, що дає можливість усій рідині стекти зі стінок бюретки. Для запобігання розбризкуванню рідини, що титрують, або втратам робочого розчину кінець бюретки має бути опущений на 1—2 см в шийку колби для титрування. Для відліку показників поміщають позаду бюретки екран, виготовлений з твердого білого паперу або картону, нижня частина якого забарвлена чорною тушшю ($5 \times 5 \text{ см}^2$). На чорному фоні меніск виступає чіткіше. Відлік по бюретці проводять з точністю $\pm 0,02 \text{ см}^3$. Об'єм розчину, витраченого на титрування, не повинен бути дуже малим (не менше 20 см^3) і не повинен перевищувати місткість бюретки. Титрування про-

водять кілька разів до одержання відтворюваних результатів, тобто результатів паралельних визначень, кожен з яких відрізняється один від одного не більше ніж на $\pm 0,04 \text{ см}^3$ для безбарвних титрантів, та $\pm 0,05 \text{ см}^3$ — для забарвлених.

Піпетки. Це вузькі довгі трубки з розширенням посередині. На верхній вузькій частині трубки піпетки нанесена риска, що обмежує певний об'єм. На піпетці вказана місткість і температура, при якій проводилось калібрування. Застосовують також циліндричні піпетки, градуйовані таким же чином, як і бюретки (рис. 2.8).

Перед роботою чисту, промиту дистильованою водою піпетку тричі ополіскують тим розчином, об'єм якого будуть вимірювати. Потім беруть піпетку за верхню частину великим і середнім пальцями правої руки і відтягнутий кінець піпетки занурюють у розчин. Через верхній отвір піпетки обережно затягують рідину (у випадку отруйних та летких речовин необхідно користуватися гумовою грушею або шприцом).

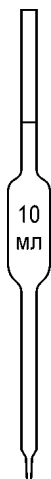


Рис. 2.8.
Піпетка

Занурювання піпетки проводиться достатньо глибоко, щоб у піпетку не потрапляли бульбашки повітря. Розчин затягують дещо вище від мітки, а потім верхній отвір піпетки швидко закривають вказівним пальцем. Утримують піпетку вертикально, злегка підіймають вказівний палець і дають рідині повільно стекти до тих пір, поки нижня межа меніску не сягне мітки. При цьому око має бути на рівні мітки.

Щільно закривають верхній отвір піпетки вказівним пальцем, щоб рідина не витікала, переносять піпетку в колбу для титрування. Віднімають палець від верху піпетки і дають рідині вільно витікати; коли вся рідина витече, доторкуються кінцем піпетки до стінки посуду і чекають 10—15 с, поки витечуть залишки. Рідину, що залишилася в носіку піпетки, не треба видувати або струшувати. Та крапля, що не вилілась, у розрахунок не береться, бо вона була урахована під час градування піпетки.

Мірні колби. Вони являють собою колби з довгими вузькими шийками. На шийках нанесена кругова риска, до якої треба заповнювати колбу. На колбі вказують її об'єм і температуру калібрування. Мірні колби розрізняються за місткістю: 5; 10; 25; 50; 100; 200; 250; 500; 1000; 2000 см³ (рис. 2.9.).

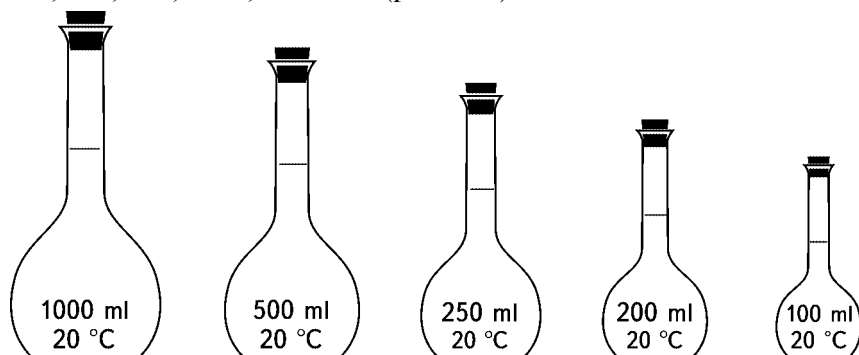


Рис. 2.9. Мірні колби

Перед застосуванням мірна колба має бути ретельно вимита і ополіснута відповідним розчинником.

Наповнення мірної колби рідиною проводиться за допомогою лійки. Коли рівень рідини буде на 0,5 см нижчим від мітки, лійку виймають і рідину додають крапельною піпеткою до тих пір, поки нижня межа меніску не буде торкатися мітки колби (око спостерігача повинно знаходитися на тому ж рівні). Потім колбу закривають пробкою і ретельно перемішують розчин, повільно перевертаючи її 15—20 разів.

Нагрівати мірні колби не рекомендують, тому що відбувається деформація скла, що призводить до зміни місткості мірної колби.

РОЗРАХУНКИ В ТИТРИМЕТРИЧНИХ МЕТОДАХ АНАЛІЗУ

Загальні положення титриметрії

Зазначимо основні терміни та поняття, що застосовують при розрахунках у кількісному аналізі.

Згідно з Міжнародною системою одиниць фізичних величин (СІ), *моль* — це кількість речовини, яка містить стільки реальних або умовних частинок, скільки атомів міститься в 0,012 кг ізотопу карбону-12. Таким чином, це фізична величина, яка характеризує число структурних елементів у даній речовині як системі. Тому, користуючись поняттям моль, необхідно вказувати, які саме реальні чи умовні частинки маються на увазі. Реальні частинки — це атоми, іони, електрони або молекули. Умовні частинки — це доли молекул, іонів тощо. Наприклад, $1/6$ молекули $K_2Cr_2O_7$; $1/2$ молекули $H_2C_2O_4$; $1/5$ молекули $KMnO_4$ та ін. Кількість речовини (ν) записують таким чином:

$$\begin{aligned} \nu(\text{NaOH}) &= 1 \text{ моль,} \\ \nu(1/6 K_2Cr_2O_7) &= 1 \text{ моль.} \end{aligned}$$

Молярна маса речовини X — маса 1 моля речовини, позначається літерою $M(X)$:

$$M(X) = \frac{m(X)}{\nu(X)},$$

де $m(X)$ — маса речовини X , г;

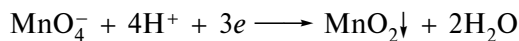
$\nu(X)$ — число молей речовини X .

Основною одиницею молярної маси речовини в системі СІ є кг/моль, однак на практиці частіше використовують розмірність г/моль. Наприклад, молярні маси Fe^{2+} -іона, HCl , $1/2$ молекули I_2 відповідно дорівнюють $M(Fe^{2+}) = 55,847$ г/моль; $M(HCl) = 36,461$ г/моль; $M(1/2 I_2) = 126,9096$ г/моль.

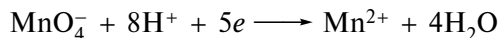
Еквівалентом називають деяку реальну чи умовну частинку (у. ч.), яка може приєднувати, вивільняти або будь-яким іншим способом взаємодіяти з одним атомом (іоном) гідрогену чи гідроксид-іоном або з атомом іншого одновалентного елемента або з одним електроном в окисно-відновних реакціях. Використовуючи термін «еквівалент», треба вказувати, до якої реакції він належить.

Фактор еквівалентності $f_{\text{екв}}(X)$ — це число, що показує, яка частка реальної частинки речовини X еквівалентна одному атому (іону) одновалентного елемента в цій реакції або одному елект-

рону в цій окисно-відновній реакції. Фактор еквівалентності не є сталою величиною і залежить від конкретної реакції за участю цієї речовини. Наприклад, у напівреакціях:

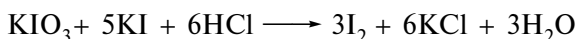


$$f_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4) = 1/3;$$

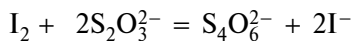


$$f_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4) = 1/5.$$

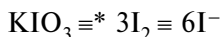
Слід зазначити, що при розрахунках $f_{\text{екв}}$ варто враховувати всі реакції, що відбуваються в процесі титрування. Наприклад, KIO_3 реагує з KI у кислому середовищі за рівнянням:



Дийод, який виділився за вказаною реакцією, відтитровують розчином натрію тіосульфату:



З порівняння рівнянь цих двох реакцій випливає:



З огляду на те, що $3\text{I}_2 + 6e = 6\text{I}^-$, $f_{\text{екв}}(\text{KIO}_3) = 1/6$.

Якщо обмежитись для розрахунка $f_{\text{екв}}(\text{KIO}_3)$ тільки першим рівнянням, то $f_{\text{екв}}(\text{KIO}_3) = 1/5$, що не вірно.

Таке значення $f_{\text{екв}}$ було б правильним, якби першу реакцію проводили потенціометрично з реєстрацією кількості дийоду, що виділяється.

Молярна маса речовини еквівалента $E_M(X)$ — маса одного моля еквівалентів цієї речовини, яка дорівнює добутку фактора еквівалентності $f_{\text{екв}}(X)$ і молярної маси цієї речовини:

$$E_M = f_{\text{екв}}(X) \cdot M(X).$$

Способи виразу концентрації розчинів**

Молярна концентрація розчиненої речовини ($c(X)$) — це кількість розчиненої речовини, що міститься в 1 дм^3 (1 л) розчину. Молярна концентрація розчиненої речовини X обчислюється як відношення кількості розчиненої речовини $\nu(X)$, що міститься в 1 дм^3 розчину (розмірність — моль/ дм^3 , або моль/л).

* Знак \equiv означає еквівалентність.

** У цьому посібнику для розчинів у всіх випадках наведена молярна концентрація речовини еквівалента. Рекомендується паралельно проводити розрахунки з використанням відповідної молярної концентрації розчину.

Основна одиниця молярної концентрації в системі одиниць СІ є моль/м³, а на практиці використовують моль/дм³, або моль/л. Відповідно до ДФУ молярну концентрацію розчинів виражають кількістю молів речовини з літерою *M*.

Молярну концентрацію речовини *X* в розчині позначають символом *c*(*X*) та визначають як відношення кількості речовини *v*(*X*) до об'єму *V* розчину:

$$c(X) = \frac{v(X)}{V} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V}.$$

Назви розчинів з різною молярною концентрацією розчиненої речовини:

$c = 1$ моль/дм³ = 1 *M* — одномолярний розчин;

$c = 0,1$ моль/дм³ = 0,1 *M* — децимолярний розчин;

$c = 0,01$ моль/дм³ = 0,01 *M* — сантимольярний розчин;

$c = 0,001$ моль/дм³ = 0,001 *M* — мілімолярний розчин.

Термін «молярність розчину» замість терміна «молярна концентрація» використовувати не рекомендується, хоча в ДФУ цей термін використовують.

Однакові об'єми розчинів різних речовин з рівною молярною концентрацією містять рівне число молекул, що полегшує розрахунки об'ємів розчинів, які вступають у реакцію.

На практиці також широко використовують *молярну еквівалентність речовини еквівалента в розчині*. Вона є відношенням кількості речовини еквівалента в розчині $v[f_{\text{екв}}(X)X] = v \cdot E_M$ до об'єму цього розчину (*V*):

$$c[f_{\text{екв}}(X)X] = \frac{v[f_{\text{екв}}(X)X]}{V} = \frac{v \cdot E_M}{V}.$$

Одиницею вимірювання молярної концентрації речовини еквівалента є моль/м³, а на практиці використовують моль/дм³, або моль/л.

Якщо розчин містить 1 моль речовини еквівалента в 1 дм³, то його називають нормальним. Замість позначення одиниці вимірювання моль/дм³, або моль/л, можна використовувати скорочення «Н» або «N».

Розчин з $c(f_{\text{екв}}(X)X) = 0,1N$ — називають децинормальним, 0,01N — сантинормальним, 0,001N — мілінормальним.

На склянках з розчинами, які марковані в одиницях нормальної концентрації, необхідно вказувати $f_{\text{екв}}$. Наприклад, 0,1N КІО₃ ($f_{\text{екв}} = 1/6$) або 0,1N (1/6КІО₃).

Преваги використання розчинів з нормальною концентрацією полягають у тому, що розчини з однаковими нормальними концентраціями реагують в однакових об'ємах.

Якщо нормальні концентрації відрізняються, то вірне рівняння:

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2.$$

Титр розчину — це виражена в грамах маса розчиненої речовини, що міститься в 1 см³ розчину. Титр $T(X)$ обчислюють як відношення маси розчиненої речовини $m(X)$ до об'єму розчину в см³ (розмірність г/см³, або г/мл):

$$T(X) = \frac{m(X)}{V}.$$

Титр титранту за визначуваною речовиною $T(Y/X)$ — виражена в грамах маса визначуваної речовини X , що еквівалентна 1 см³ титранту Y з теоретичною молярною концентрацією речовини еквівалента (розмірність — г/см³, або г/мл):

$$T(Y/X) = \frac{c_{\text{теор}} \cdot E_M}{1000},$$

де $c_{\text{теор}}$ — теоретична молярна концентрація речовини еквівалента титранту (Y), моль/дм³, або моль/л (наприклад, 0,01 моль/дм³);

E_M — молярна маса визначуваної речовини еквівалента, г/моль.

Масова частка розчиненої речовини ($w(X)$) — це відношення маси розчиненої речовини $m(X)$ до маси розчину m_p :

$$w(X) = \frac{m(X)}{m_p}.$$

Масову частку виражають у частках одиниці або у відсотках (% — сота частка одиниці), проміле (‰ — тисячна частка одиниці), ppm (млн⁻¹ — часток на мільйон), ppb (млрд⁻¹ — часток на мільярд).

Якщо масова частка натрію хлориду в розчині дорівнює 20 %, це означає, що розчин масою 100 г містить 20 г натрію хлориду. Якщо речовина містить 5 ppm домішки, це означає $5 : 10^6 = 5 \cdot 10^{-4}$ % домішки, або 5 мкг/г домішки. Якщо речовина містить 5 ppb домішки, це означає $5 : 10^9 = 5 \cdot 10^{-7}$ %, або 5 нг/г.

Розрахункові формули в титриметричному аналізі

Спосіб окремих наважок

1. Згідно молярної маси речовини еквівалента:

— масу наважки хімічно чистих речовин, що використовують для стандартизації титрантів, розраховують за формулою:

$$m_{\text{н. х. ч}} = \frac{c \cdot V_{\text{min}} \cdot E_M}{1000},$$

де V_{min} — об'єм титрованого розчину, приблизно 20 см³;

— масу наважки визначуваної речовини ($m_{\text{н}}$) розраховують за формулою:

$$m_{\text{н}} = \frac{c \cdot V_{\text{min}} \cdot E_M \cdot 100}{1000 \cdot \omega},$$

де V_{min} — об'єм титрованого розчину, приблизно 20 см³;

ω — масова частка визначуваної речовини у зразку;

— молярну концентрацію речовини еквівалента титранту розраховують за формулою:

$$c = \frac{m_{\text{н. х. ч}} \cdot 1000}{E_M \cdot V},$$

де V — об'єм титрованого розчину, який затрачено на титрування наважки, см³;

— масову частку визначуваної речовини в зразку, що аналізують, розраховують за формулами:

$$w, \% = \frac{c \cdot V \cdot E_M \cdot 100}{1000 \cdot m_{\text{н}}} \quad (\text{пряме і замісникове титрування}),$$

$$w, \% = \frac{(c_1 V_1 - c_2 V_2) \cdot E_M \cdot 100}{1000 \cdot m_{\text{н}}} \quad (\text{зворотне титрування}).$$

2. За величиною титру титранту за визначуваною речовиною:

— масову частку визначуваної речовини в досліджуваному зразку розраховують за формулами:

$$w, \% = \frac{T \cdot K \cdot V \cdot 100}{m_{\text{н}}} \quad (\text{пряме і замісникове титрування}),$$

$$w, \% = \frac{T_1 \cdot (K_1 V_1 - K_2 V_2) \cdot 100}{m_{\text{н}}} \quad (\text{зворотне титрування}),$$

- де T — титр титранту за визначуваною речовиною в прямому і замісниковому титруванні, г/см³;
 T_1 — титр титранту I за визначуваною речовиною, який безпосередньо взаємодіє з визначуваною речовиною при зворотному титруванні, г/см³;
 K, K_1, K_2 — поправкові коефіцієнти до молярної концентрації відповідних титрованих розчинів:

$$K = \frac{c_{\text{практ}}}{c_{\text{теор}}} = \frac{V_{\text{практ}}}{V_{\text{теор}}}.$$

Наприклад, якщо $c_{\text{практ}} = 0,1082$, то K буде дорівнювати $0,1082/0,1000 = 1,082$.

Спосіб піпетування

1. Згідно з молярною масою речовини еквівалента:

— масу *наважки хімічно чистих речовин* ($m_{\text{н. х. ч}}$), які використовують для стандартизації титрантів, розраховують за формулою:

$$m_{\text{н. х. ч}} = \frac{c \cdot V_{\text{мін}} \cdot E_M \cdot V_{\text{м. к}}}{1000 \cdot V_{\text{п}}},$$

- де $V_{\text{мін}}$ — об'єм титрованого розчину, приблизно 20 см³;
 $V_{\text{м. к}}$ — об'єм мірної колби, в якій розчинена наважка х. ч. речовини, см³;
 $V_{\text{п}}$ — об'єм піпетки, яку використовують для відмірювання аліквоти розчину, см³;
 — масу *наважки визначуваної речовини* ($m_{\text{н}}$) розраховують за формулою:

$$m_{\text{н}} = \frac{C \cdot V_{\text{мін}} \cdot E_M \cdot V_{\text{м. к}} \cdot 100}{1000 \cdot V_{\text{п}} \cdot w},$$

- де $V_{\text{мін}}$ — об'єм титрованого розчину, приблизно 20 см³;
 $V_{\text{м. к}}$ — об'єм мірної колби, в якій розчинена наважка визначуваної речовини, см³;
 $V_{\text{п}}$ — об'єм піпетки, яку використовують для вимірювання аліквоти розчину, см³;
 — *молярну концентрацію титранту* (C) розраховують за формулою:

$$c = \frac{m_{\text{н. х. ч}} \cdot V_{\text{п}} \cdot 1000}{E_M \cdot V_{\text{м. к}} \cdot V},$$

- де V — об'єм титрованого розчину, який витрачено на титрування аліквоти розчину стандартної речовини, см³;

— масову частку визначуваної речовини в досліджуваному зразку (w) розраховують за формулами:

$$w, \% = \frac{c \cdot V \cdot E_M \cdot V_{\text{м.к}} \cdot 100}{1000 \cdot m_{\text{н}} \cdot V_{\text{п}}} \quad (\text{пряме і замісникове титрування}),$$

де V — об'єм титрованого розчину, який використано на титрування, см^3 ;

$$w, \% = \frac{(c_1 V_1 - c_2 V_2) \cdot E_M \cdot V_{\text{м.к}} \cdot 100}{1000 \cdot m_{\text{н}} \cdot V_{\text{п}}} \quad (\text{зворотне титрування}),$$

де V_1 — об'єм титрованого розчину 1, який доданий в надлишку, см^3 ;

V_2 — об'єм титрованого розчину 2, який використано на титрування, см^3 .

2. За величиною титру титранту за речовиною, що визначається:

$$w, \% = \frac{T \cdot K \cdot V \cdot V_{\text{м.к}} \cdot 100}{m_{\text{н}} \cdot V_{\text{п}}} \quad (\text{пряме і замісникове титрування}),$$

$$w, \% = \frac{T_1(K_1 V_1 - K_2 V_2) \cdot V_{\text{м.к}} \cdot 100}{m_{\text{н}} \cdot V_{\text{п}}} \quad (\text{зворотне титрування}).$$

При встановленні молярної концентрації титранту за титрованим розчином відомої концентрації розрахунки ведуть за формулою:

$$c_2 = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_2},$$

де c_1 — молярна концентрація розчину, за яким встановлюють концентрацію, моль/ дм^3 ;

V_1 — об'єм розчину, за яким встановлюють концентрацію, см^3 ;

V_2 — об'єм розчину, молярну концентрацію якого визначають, см^3 .

При визначенні маси речовини в грамах в об'ємі мірної колби розрахунки ведуть за формулами:

1. За молярною масою речовини еквівалента:

$$g / V_{\text{м.к}} = \frac{c \cdot V \cdot E_M \cdot V_{\text{м.к}}}{1000 \cdot V_{\text{п}}} \quad (\text{пряме і замісникове титрування}),$$

$$\Gamma / V_{\text{м.к}} = \frac{(c_1 V_1 - c_2 V_2) \cdot E_M \cdot V_{\text{м.к}}}{1000 \cdot V_{\text{п}}} \quad (\text{зворотне титрування}).$$

2. За величиною титру титранту за визначуваною речовиною:

$$\Gamma / V_{\text{м.к}} = \frac{T \cdot V \cdot K \cdot V_{\text{м.к}}}{V_{\text{п}}} \quad (\text{пряме і замісникове титрування}),$$

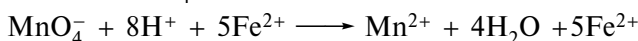
$$\Gamma / V_{\text{м.к}} = \frac{T(K_1 V_1 - K_2 V_2) \cdot V_{\text{м.к}}}{V_{\text{п}}} \quad (\text{зворотне титрування}).$$

Розрахунки в титриметричному аналізі при використанні титрованих розчинів з молярною концентрацією відрізняються від розрахунків, в яких використовується молярна концентрація речовини еквівалента.

У всіх розрахункових формулах, які наведені вище з використанням молярної концентрації речовини еквівалента, слід величину E_M замінити добутком $s \cdot M(X)$, де s — це стехіометричне відношення, яке визначають за рівнянням реакції, $M(X)$ — молярна маса визначуваної речовини X .

Стехіометричне відношення показує, яка кількість визначуваної речовини реагує з одним молем речовини титрованого розчину.

Наприклад, при титруванні розчину солі Fe^{2+} -іона титрованим розчином KMnO_4 процес описують рівнянням:



У даному випадку $s = 5/1 = 5$ (на один моль іонів MnO_4^- припадає 5 іонів Fe^{2+}). Масову частку Fe^{2+} -іонів у визначуваному зразку слід розраховувати за формулою:

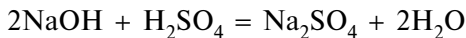
$$w, \% = \frac{c \cdot V \cdot 5 \cdot M(\text{Fe}^{2+}) \cdot 100}{1000 \cdot m_{\text{п}}}.$$

Для розрахунку титра титрованого розчину KMnO_4 за Fe^{2+} -іонами використовують формулу:

$$T = \frac{c \cdot 5 \cdot M(\text{Fe}^{2+})}{1000}.$$

Слід звернути увагу на те, що розчини з однаковою молярною концентрацією реагують в рівних об'ємах тільки в тому випадку, якщо стехіометричне відношення $s = 1$. Наприклад, це спостері-

гається при взаємодії розчинів $0,1$ моль/дм³ NaOH та HCl. При взаємодії розчинів $0,1$ моль/дм³ NaOH та H₂SO₄ процес описують рівнянням:



У цьому випадку на один об'єм розчину $0,1$ моль/дм³ H₂SO₄ буде витрачатися два об'єми розчину $0,1$ моль/дм³ NaOH (у випадку титрування розчину NaOH титрованим розчином H₂SO₄ $s = 2/1 = 2$, а у зворотному випадку $s = 1/2$).

У зв'язку з цим для аналітичних цілей готують розчин $0,1$ моль/дм³ NaOH та розчин $0,05$ моль/дм³ H₂SO₄. Ці розчини реагують у рівних об'ємах.

На вказаний фактор особливу увагу слід звертати при виконанні зворотного титрування, коли в розрахунках використовують різницю об'ємів двох титрованих розчинів. У цьому випадку слід користуватися розчинами, які реагують в однакових об'ємах, або ж враховувати стехіометричне відношення.

При стандартизації розчину NaOH за титрованим розчином H₂SO₄ також слід враховувати стехіометричне відношення. Користуватися для розрахунка молярної концентрації розчину NaOH (c_2) рівнянням $c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$ неправильно (c_1 і V_1 – молярна концентрація і об'єм титрованого розчину H₂SO₄ відповідно). У цьому випадку слід користуватися рівнянням $s \cdot c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$, де $s = \frac{c_2}{c_1} = \frac{2}{1} = 2$, відкіля $c_2 = \frac{s \cdot c_1 \cdot V_1}{V_2} = \frac{2 \cdot c_1 \cdot V_1}{V_2}$.

Слід також відзначити, що незважаючи на відмінності в числових значеннях концентрацій титрованих розчинів, які визначені через молярну концентрацію та молярну концентрацію речовини еквівалента, що застосовують в аналізі, титри цих розчинів співпадають. Наприклад, титри $0,1\text{M}(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4)$ та $0,05\text{M}(\text{H}_2\text{SO}_4)$ дорівнюють:

$$T_{0,1\text{M}(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{0,1000 \cdot 49,037}{1000} = 0,004904 \text{ г/см}^3,$$

$$T_{0,05\text{M}(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{0,0500 \cdot 98,07}{1000} = 0,004904 \text{ г/см}^3,$$

$$T_{0,02\text{M}(\text{KMnO}_4)} = T_{0,1\text{M}(1/5 \text{KMnO}_4)} = 0,0031608 \text{ г/см}^3.$$

Неважко показати, що між молярною концентрацією речовини еквівалента $c_{\text{екв}}$ в розчині і його молярною концентрацією існує зв'язок:

$$c = c_{\text{екв}} \cdot f_{\text{екв}}$$

Загальні правила оформлення лабораторного журналу

Кожну виконану роботу студент заносить до лабораторного журналу. Записи рекомендується робити в такій послідовності:

1. Дата виконання роботи.
2. Назва роботи.
3. Стислий опис сутності методу.
4. Далі зазначають: рівняння хімічної реакції в молекулярному вигляді, умовні частини, які беруть участь у реакції, їх молярні маси.
5. Розрахунок мінімальної маси наважки.
6. Стислий опис методики аналізу.
7. Таблиця одержаних результатів.
8. Розрахунки за молярною масою еквівалента та згідно з ДФУ.
9. Статистична обробка результатів аналізу.
10. Висновки.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ _____

Лабораторна робота № 1 КАЛІБРОВКА МІРНОГО ПОСУДУ

При калібруванні мірного посуду на заводах-виробниках можуть виникати помилки. Тому при роботі з мірним посудом необхідно перевірити правильність калібрування, тобто визначити його фактичну місткість.

При цьому треба мати на увазі, що калібрування здійснюють двома способами:

- калібрування «на виливання» (піпетки, бюретки);
- «на вливання» (мірні колби).

Тому перевірку калібрування проводять шляхом визначення маси води, яка вміщується в мірний посуд або виливається з нього. При цьому враховується ряд поправок:

- на зміну густини води зі зміною температури;
- зміну маси тіла у відповідності із законом Архімеда, при зважуванні на повітрі;
- зміну місткості колби зі зміною температури.

При перевірці місткості мірного посуду об'ємом 50 см³ зважування проводять на аналітичних терезах, але з точністю до 0,001 г. Якщо мірний посуд має більшу місткість, зважування проводять на технічних терезах з точністю до 0,02 г.

1.1. Перевірка місткості мірної колби на 100 см³

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Мірні колби калібровані на вливання, тобто на вміст у них певного об'єму рідини. Калібрування колб, місткістю 100 см³, проводять на технічних терезах. Для того щоб уникнути помилки зважування за рахунок нерівноплечості терезів, застосовують метод заміщення.

Вимірюють температуру дистильованої води, яка використовується для заповнення колби. (Вона не повинна відрізнятись від температури навколишнього повітря більше ніж на 1 °С). Ретельно вимиту суху колбу поміщають на ліву шальку технічних терезів, туди ж поміщають важок масою 100 г. Праву шальку врівноважують тарою (металічна дріб, сухий пісок або важки). Терези аретують та знімають важок масою 100 г. Колбу заповнюють дистильованою водою до поділки, витирають ззовні рушником і видаляють смужками фільтрованого паперу краплі води на внутрішній поверхні шийки колби. Потім знову поміщають на ліву шальку терезів заповнену водою колбу і врівноважують їх шляхом додавання важків на ліву чи на праву шальку.

При цьому можливі три варіанти:

1. Рівновага терезів не порушилась, тобто маса води в колбі важить 100,00 г:

$$m_{\text{факт}} = 100,00 \text{ г.}$$

2. Рівновага порушилась, важок масою m , г, необхідно додати на ліву шальку терезів. При цьому маса води в колбі важить менше ніж 100,00 г на масу доданого на ліву шальку терезів важка:

$$m_{\text{факт}} = 100,00 - m.$$

3. Рівновага порушилась, важок масою m , г, необхідно додати на праву шальку терезів, тобто маса води в колбі важить більше ніж 100,00 г на масу доданого на праву шальку терезів важка:

$$m_{\text{факт}} = 100,00 + m.$$

Потім визначають теоретичну масу води $m_{\text{теор}}$ з урахуванням різноманітних поправок (A , B , C) при даній температурі, тобто масу води, що вміщується в скляну мірну колбу, місткість якої при стандартній температурі (20 °С) дорівнює 1000 см³.

$$m_{\text{теор}} = 1000,00 - (A + B + C),$$

$m_{\text{теор}}$ для цієї температури води знаходять у довідковій літературі. Фактичний об'єм мірної колби знаходять за формулою:

$$V_{\text{факт}} = \frac{V_{\text{теор}} \cdot m_{\text{теор}}}{m_{\text{факт}}}.$$

Визначення об'єму мірної колби проводять декілька разів до одержання відтворюваних результатів, при цьому результати зважувань не повинні відрізнятись більше ніж на $\pm 0,1$ г.

1.2. Перевірка місткості піпетки (на 10,00—25,00 см³)

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Вимірюють температуру дистильованої води, яку використовують для калібрування піпетки. Зважують на аналітичних терезах з точністю до 0,001 г сухий бюкс, закритий кришкою. Ретельно вимиту піпетку двічі ополіскують дистильованою водою, заповнюють нею піпетку до мітки і виливають воду у зважений бюкс, додержуючись правил роботи з піпетками. Бюкс закривають кришкою і зважують. Знаходять масу води, яка міститься в бюксі. Місткість піпетки обчислюють так, як і місткість мірної колби.

Дослід повторюють до одержання відтворюваних результатів, які не повинні відрізнятись більше ніж на $\pm 0,001$ г.

1.3. Перевірка місткості бюретки

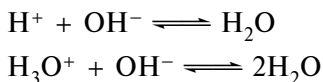
МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Вимірюють температуру дистильованої води, яку використовують для калібрування бюретки. Визначають на аналітичних терезах з точністю до 0,001 г масу сухого бюкса, закритого кришкою. Ретельно вимивають бюретку, двічі ополіскують дистильованою водою і заповнюють нею бюретку до мітки. У бюкс послідовно виливають воду з бюретки в інтервалах 0—5,00 см³, 0—10,00 см³, 0—15,00 см³ тощо, кожного разу наповнюючи бюретку до нульової поділки, та зважують бюкс з водою. Місткість бюретки обчислюють так, як і у випадку мірних колб.

Дослід повторюють до одержання відтворюваних результатів. Результати зважувань не повинні відрізнятись більше ніж на $\pm 0,001$ г. Потім складають таблицю поправок до об'єму бюретки.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЕ ТИТРУВАННЯ (МЕТОД НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ)

В основу методу кислотно-основного титрування покладено реакцію нейтралізації:



Стандартними розчинами (титрантами) методу є розчини 0,1 моль/дм³ HCl, H₂SO₄, NaOH, KOH. Речовини, з яких готують ці розчини, не стандартні, тому що луги поглинають з повітря CO₂ і містять домішки відповідних карбонатів, а розчини концентрованих кислот — легкі речовини, тому з них готують вторинні стандартні розчини. Точну концентрацію (молярність) титрантів встановлюють за стандартними речовинами або при титруванні розчинами відомої концентрації.

Стандартизацію розчинів кислот проводять:

— за стандартними речовинами: натрію тетраборатом Na₂B₄O₇ · 10H₂O або натрію карбонатом Na₂CO₃;

— стандартними розчинами лугів NaOH та KOH.

Стандартизацію розчинів лугів проводять:

— за стандартними речовинами: оксалатною кислотою H₂C₂O₄, бурштиною кислотою H₂C₄H₄O₄;

— стандартними розчинами HCl, H₂SO₄.

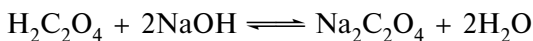
Залежно від досліджуваного об'єкта використовують різні способи кислотно-основного титрування: пряме, зворотне, замісникове.

Визначення кінцевої точки титрування

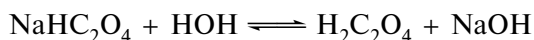
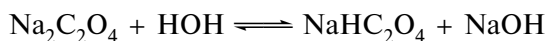
Кінцеву точку титрування в методі нейтралізації визначають за допомогою кислотно-основних (pH) індикаторів, а також без індикатору — за змінюванням pH середовища (потенціометрично) або електропровідності розчину (кондуктометрично).

Вибір pH-індикаторів проводять двома способами: за продуктами реакції та за кривими титрування.

Вибір індикатору за продуктами реакції проводять з урахуванням pH середовища розчину в кінцевій точці титрування. Якщо pH середовища більше 7, то придатний індикатор, інтервал переходу якого знаходиться в лужній ділянці значень pH. Наприклад:

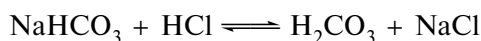


Продукт реакції натрію оксалату гідролізує і створює лужне середовище:



Тому для цього визначення використовують фенолфталеїн (інтервал переходу 8,2–10,0 рН).

Якщо продукт реакції в кінцевій точці титрування створює кисле середовище (рН < 7), то придатний індикатор, інтервал переходу якого знаходиться в кислотній ділянці значень рН. Наприклад:



Для визначення кінцевої точки титрування можна скористатися метиловим оранжевим (інтервал переходу 3,1–4,0 рН).

Найбільш точним є вибір індикатору за кривими титрування. Для цього будують криву титрування, яка графічно відображає змінювання рН розчину в процесі титрування.

Для титрування придатні індикатори, інтервал переходу яких повністю або частково знаходиться в межах стрибка титрування, тобто індикатори, рТ яких входить у межі стрибка титрування.

Методом кислотно-основного титрування можна визначити:

- сильні кислоти та основи;
- слабкі кислоти та основи (K_i не менше ніж $5 \cdot 10^{-7}$);
- солі, які утворені слабкою основою з $K_B \leq 5 \cdot 10^{-7}$ або слабкою кислотою з $K_A \leq 5 \cdot 10^{-7}$;
- органічні сполуки з кислими або основними властивостями.

Цим методом можна визначити не тільки індивідуальні речовини, а також суміш різних за силою кислот (основ), суміш солей, які гідролізують, а також суміші солей і кислот (основ).

Титрування багатоосновних кислот (основ), суміші кислот (основ), суміші солей, які гідролізують, проводять із врахуванням ступінчастої іонізації або ступінчастого постадійного гідролізу солей, багатоосновних кислот (основ), сили кислот K_A і сили основ K_B , що дає можливість диференційного титрування з фіксуванням декількох точок еквівалентності.

Багатоосновні кислоти (основи) можна розглядати як суміші кислот (основ) різної сили внаслідок їх ступінчастої іонізації. Якщо кислоти (основи) значно відрізняються за силою і відношення

констант іонізації $\frac{K_1}{K_2} \geq 10^4$, то кожна з кислот (основ) буде титруватись окремо. Спочатку — найбільш сильна, потім — найбільш слабка. Таким чином, на кривій титрування спостерігають два стрибки титрування. Якщо $\frac{K_1}{K_2} \leq 10^4$, то обидві кислоти (основи) будуть відтитровуватись одночасно, і крива титрування буде мати один стрибок титрування.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1 ПРИГОТУВАННЯ РОЗЧИНІВ 0,1 моль/дм³ НАТРІЮ ГІДРОКСИДУ ТА ХЛОРИДНОЇ КИСЛОТИ

$$E_M(\text{NaOH}) = M(\text{NaOH}) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1;$$

$$E_M(\text{HCl}) = M(\text{HCl}) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1.$$

РЕАКТИВИ

Натрію гідроксид, х. ч.;
кислота хлоридна, концентрована.

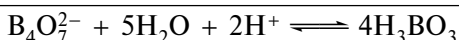
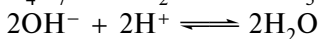
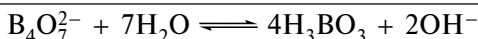
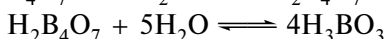
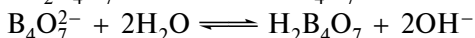
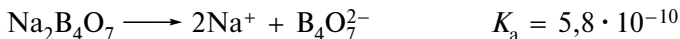
МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Приготування розчину 0,1 моль/дм³ натрію гідроксиду. Розраховану для приготування певного об'єму наважку натрію гідроксиду зважують у фарфоровій чашці або скляному бюксі на технічних терезах, переносять у мірну склянку, розчиняють у воді, доводять об'єм розчину до мітки, ретельно перемішують, переливають у посуд для зберігання розчину.

Приготування розчину 0,1 моль/дм³ хлоридної кислоти. Вимірюють ареометром густину концентрованої хлоридної кислоти. Визначають концентрацію цього розчину в моль/дм³ та розраховують об'єм концентрованої кислоти, необхідний для приготування певного об'єму 0,1 моль/дм³ розчину. Відміряють мірним циліндром розрахований об'єм концентрованої кислоти, поміщають у мірну склянку з невеликим об'ємом дистильованої води, доводять об'єм розчину до мітки дистильованою водою, ретельно перемішують, переливають у посуд для зберігання розчину.

Лабораторна робота № 2
СТАНДАРТИЗАЦІЯ РОЗЧИНУ ХЛОРИДНОЇ КИСЛОТИ
ЗА НАТРІЮ ТЕТРАБОРАТОМ

В основу цього визначення покладено такі рівняння реакцій:



$$E_M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1/2.$$

РЕАКТИВИ

Натрію тетраборат, х. ч.;

кислота хлоридна, 0,1 моль/дм³ розчин;

метиловий оранжевий, 0,1 %-вий розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Розраховану точну наважку натрію тетраборату переносять через суху лійку в мірну колбу. Залишки речовини змивають з лійки в мірну колбу невеликими порціями теплої води (70—80 °С). Воду додають приблизно до половини вмісту мірної колби. Розчин охолоджують до кімнатної температури, доводять водою об'єм розчину до мітки і ретельно перемішують.

Для титрування відбирають мірною піпеткою в конічну колбу аліквотну частину приготовленого розчину, додають 1—2 краплі метилового оранжевого і титрують розчином хлоридної кислоти до переходу жовтого забарвлення в оранжеве від однієї краплі титранту. Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують молярну концентрацію речовини еквівалента хлоридної кислоти в розчині і поправковий коефіцієнт *K*.

Лабораторна робота № 3
ВИЗНАЧЕННЯ МОЛЯРНОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ РЕЧОВИНИ
ЕКВІВАЛЕНТА НАТРІЮ ГІДРОКСИДУ В РОЗЧИНІ
ЗА СТАНДАРТНИМ РОЗЧИНОМ ХЛОРИДНОЇ КИСЛОТИ

В основу цього визначення покладено таке рівняння реакції:



РЕАКТИВИ

Кислота хлоридна, розчин 0,1 моль/дм³;
метиловий оранжевий, 0,1 %-вий розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

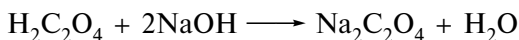
Точно виміряний бюреткою об'єм розчину хлоридної кислоти в межах від 20,00 до 25,00 см³ поміщають у конічну колбу, додають 1—2 краплі розчину метилового оранжевого і титрують розчином натрію гідроксиду до переходу червоного забарвлення розчину в жовте. Щоб уникнути помилки, при титруванні беруть різні об'єми кислоти в зазначених межах.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів. Для оцінки відтворюваності результати всіх титрувань перераховують на 20,00 см³ розчину кислоти.

Розраховують молярну концентрацію речовини еквівалента натрію гідроксиду в розчині і поправковий коефіцієнт K .

Лабораторна робота № 4
ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ
ОКСАЛАТНОЇ КИСЛОТИ

В основу цього визначення покладено таке рівняння реакції:



$$E_M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1/2.$$

РЕАКТИВИ

Натрію гідроксид, розчин 0,1 моль/дм³;
фенолфталеїн, 0,1 %-вий розчин у 60 %-вому етанолі.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

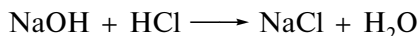
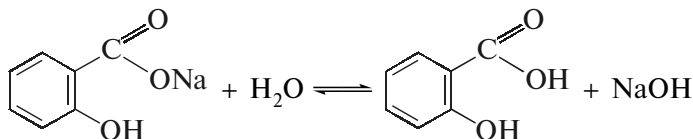
Розраховану точну наважку оксалатної кислоти переносять через суху лійку в мірну колбу місткістю 100 см³, розчиняють у дистильованій воді, що не містить CO₂, доводять об'єм розчину водою до мітки і ретельно перемішують.

Для титрування відбирають мірною піпеткою в конічну колбу аліквотну частину розчину оксалатної кислоти, додають 8—10 крапель розчину фенолфталеїну і титрують розчином 0,1 моль/дм³ NaOH до рожевого забарвлення, яке утримується приблизно 30 с. Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують масову відсоткову частку оксалатної кислоти.

Лабораторна робота № 5
ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСТОКОВОЇ ЧАСТКИ
НАТРІЮ САЛІЦИЛАТУ

В основу цього визначення покладено такі рівняння реакцій:



$$E_M(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}) = M(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1.$$

РЕАКТИВИ

Кислота хлоридна, розчин 0,1 моль/дм³;
діетиловий етер, х. ч.;
метиловий оранжевий, 0,1 %-вий розчин;
метиленовий синій, 0,1 %-вий розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Точну наважку натрію саліцилату розчиняють в 10 см³ води, додають приблизно 25 см³ діетилового етеру*, 2 краплі розчину метилового оранжевого і одну краплю розчину метиленового синього**. Титрують стандартним розчином хлоридної кислоти до переходу зеленого забарвлення водного шару у фіолетове.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують масову відсоткову частку натрію саліцилату.

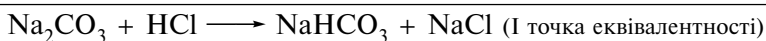
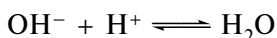
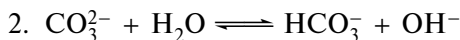
Лабораторна робота № 6
ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСТОКОВОЇ ЧАСТКИ
НАТРІЮ ГІДРОКСИДУ ТА НАТРІЮ КАРБОНАТУ В СУМІШІ

В основу цього визначення покладено такі рівняння реакцій:



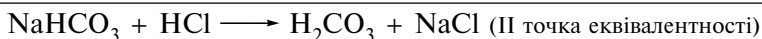
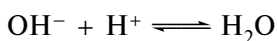
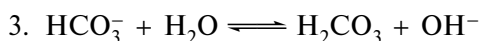
* Діетиловий етер екстрагує нерозчинну у воді саліцилову кислоту, яка утворюється в процесі титрування і може впливати на забарвлення індикатора.

** Метиленовий синій створює фон для більш чіткої зміни забарвлення метилового оранжевого.



$$\text{pH} = 11,8$$

$$\text{pH} = 8,3$$



$$\text{pH} = 8,3$$

$$\text{pH} = 3,8$$

$$E_M(\text{NaOH}) = M(\text{NaOH}) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1.$$

$$E_M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1/2.$$

РЕАКТИВИ

Кислота хлоридна, 0,1 моль/дм³ розчин;
 фенолфталеїн, 0,1 %-вий розчин у 60 %-вому етанолі;
 метиловий оранжевий, 0,1 %-вий розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Розраховану точну наважку суміші поміщають у конічну колбу для титрування, розчиняють у зручному для титрування об'ємі води, додають 8—10 крапель розчину фенолфталеїну і титрують хлоридною кислотою до знебарвлення розчину. Потім до цього розчину додають 1—2 краплі розчину метилового оранжевого і продовжують титрування до переходу жовтого забарвлення в оранжеве.

V_1 — об'єм HCl, що витрачено на титрування з фенолфталеїном (титрується NaOH + 1/2Na₂CO₃), см³;

V_2 — об'єм HCl, що витрачено на титрування з фенолфталеїном та метиловим оранжевим (титрується NaOH + Na₂CO₃), см³;

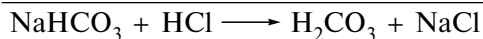
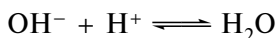
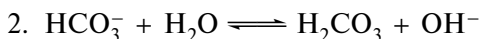
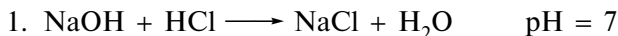
V_3 — об'єм HCl, що витрачено на титрування Na₂CO₃, $V_3 = 2(V_2 - V_1)$, см³;

V_4 — об'єм HCl, що витрачено на титрування NaOH, $V_4 = V_2 - V_3$, см³.

Розраховують масові відсоткові частки натрію гідроксиду і натрію карбонату в суміші за відповідними розрахунковими формулами.

Лабораторна робота № 7
ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСТОКОВОЇ ЧАСТКИ
НАТРІЮ ГІДРОКСИДУ ТА НАТРІЮ ГІДРОГЕНКАРБОНАТУ
В СУМІШІ

В основу цього визначення покладено такі рівняння реакцій:



pH = 8,3

pH = 3,8

$$E_M(\text{NaOH}) = M(\text{NaOH}) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1.$$

$$E_M(\text{NaHCO}_3) = M(\text{NaHCO}_3) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1.$$

РЕАКТИВИ

Кислота хлоридна, 0,1 моль/дм³ розчин;
 фенолфталеїн, 0,1 %-вий розчин у 60 %-вому етанолі;
 метиловий оранжевий, 0,1 %-вий розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Розраховану точну наважку суміші розчиняють у воді в конічній колбі для титрування, додають 8—10 крапель розчину фенолфталеїну і титрують хлоридною кислотою до знебарвлення розчину, потім до цього розчину додають 1—2 краплі розчину метилового оранжевого і продовжують титрувати до переходу жовтого забарвлення в оранжеве.

V_1 — об'єм HCl, що витрачено на титрування з фенолфталеїном (титрується NaOH), см³;

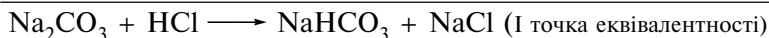
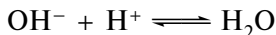
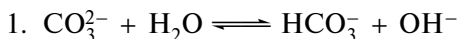
V_2 — об'єм HCl, що витрачено на титрування з фенолфталеїном та метиловим оранжевим (титрується NaOH + NaHCO₃), см³;

$V_3 = V_2 - V_1$ — об'єм HCl, що витрачено на титрування NaHCO₃, см³.

Розраховують масові відсоткові частки натрію гідроксиду і натрію гідрогенкарбонату в суміші за відповідними розрахунковими формулами.

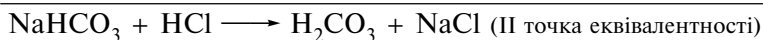
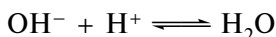
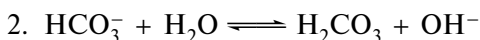
Лабораторна робота № 8
ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСТОКОВОЇ ЧАСТКИ НАТРІЮ
КАРБОНАТУ ТА НАТРІЮ ГІДРОГЕНКАРБОНАТУ В СУМІШІ

В основу цього визначення покладено такі рівняння реакцій:



pH = 11,8

pH = 8,3



pH = 8,3

pH = 3,8

$$E_M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1/2.$$

$$E_M(\text{NaHCO}_3) = M(\text{NaHCO}_3) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1.$$

РЕАКТИВИ

Кислота хлоридна, 0,1 моль/дм³ розчин;
 фенолфталеїн, 0,1 %-вий розчин у 60 %-вому етанолі;
 метиловий оранжевий, 0,1 %-вий розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Розраховану точну наважку суміші поміщають у конічну колбу, розчиняють у зручному для титрування об'ємі води, додають 8—10 крапель розчину фенолфталеїну і титрують розчином хлоридної кислоти до знебарвлення. Потім до цього розчину додають 1—2 краплі розчину метилового оранжевого і продовжують титрувати до переходу жовтого забарвлення в оранжеве.

V_1 — об'єм HCl, що витрачено на титрування з фенолфталеїном (титрується $1/2\text{Na}_2\text{CO}_3$), см³;

V_2 — об'єм HCl, що витрачено на титрування з фенолфталеїном та метиловим оранжевим (титрується $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$), см³;

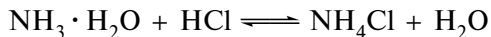
$V_3 = 2V_1$ — об'єм HCl, що витрачено на титрування Na_2CO_3 , см³;

$V_4 = V_2 - V_3$ — об'єм HCl, що витрачено на титрування NaHCO_3 , см³.

Розраховують масові відсоткові частки натрію карбонату і натрію гідрогенкарбонату в суміші за відповідними розрахунковими формулами.

Лабораторна робота № 9
ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВО-ОБ'ЄМНОЇ ЧАСТКИ АМОНІАКУ
В РОЗЧИНІ (ЗВОРОТНЕ ТИТРУВАННЯ)

В основу цього визначення покладено такі рівняння реакцій:



$$E_M(\text{NH}_3) = M(\text{NH}_3) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1.$$

РЕАКТИВИ

Кислота хлоридна, розчин 0,1 моль/дм³;
натрію гідроксид, розчин 0,1 моль/дм³;
метиловий оранжевий, 0,1 %-вий розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

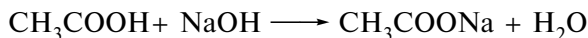
У конічну колбу відміряють бюреткою 35,00—40,00 см³ стандартного розчину хлоридної кислоти, мірною піпеткою додають 15,00 см³ досліджуваного розчину амоніаку, 1—2 краплі розчину метилового оранжевого. Залишок кислоти, який не вступив у реакцію з амоніаком, відтитрують стандартним розчином натрію гідроксиду до переходу червоного забарвлення в жовте.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують масово-об'ємну частку амоніаку в розчині.

Лабораторна робота № 10
ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВО-ОБ'ЄМНОЇ ЧАСТКИ АЦЕТАТНОЇ
КИСЛОТИ В РОЗЧИНІ (ЗВОРОТНЕ ТИТРУВАННЯ)

В основі цього визначення лежать такі рівняння реакцій:



$$E_M(\text{CH}_3\text{COOH}) = M(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1.$$

РЕАКТИВИ

Кислота хлоридна, розчин 0,1 моль/дм³;
натрію гідроксид, розчин 0,1 моль/дм³;
фенолфталеїн, 0,1 %-вий розчин у 60 %-вому етанолі.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

У конічну колбу відміряють бюреткою 35,00—40,00 см³ стандартного розчину натрію гідроксиду, мірною піпеткою додають

15,00 см³ досліджуваного розчину ацетатної кислоти, 8—10 крапель розчину фенолфталеїну. Залишок луку, що не вступив у реакцію з ацетатною кислотою, відтитровують стандартним розчином хлоридної кислоти до переходу рожевого забарвлення в безбарвне.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують масово-об'ємну частку ацетатної кислоти в розчині.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДО АУДИТОРНОЇ ТА ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Суть та класифікація титриметричних методів аналізу.
2. Вимоги до реакцій у титриметричних методах аналізу.
3. Стандартні речовини і вимоги до них. Стандартні розчини, їх приготування і стандартизація.
4. Кислотно-основні індикатори. Показник титрування та інтервал переходу індикатору, зв'язок між ними.
5. Правила вибору індикатору за продуктами реакції та за кривими титрування.
6. Пряме і зворотне титрування, випадки їх застосування.
7. Можливість визначення солей, які гідролізують, методом кислотно-основного титрування.
8. Можливість визначення сумішей кислот, основ методом кислотно-основного титрування.
9. Який об'єм концентрованої HCl необхідно взяти для приготування 1 дм³ розчину 0,1 моль/дм³ HCl ($\rho = 1,19$ г/см³).
В і д п о в і д ь: 8,0 см³.
10. Розрахувати об'єм розчину 0,0924 моль/дм³ NaOH, який витрачається на титрування 20,00 см³ розчину 0,1012 моль/дм³ HCl.
В і д п о в і д ь: 21,90 см³.
11. Визначити масову відсоткову частку H₂C₂O₄ · 2H₂O в забрудненому препараті, якщо на титрування наважки 0,1582 г витрачено 21,37 см³ розчину 0,1093 моль/дм³ КОН.
В і д п о в і д ь: $w(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 87,53$ %.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЕ ТИТРУВАННЯ В НЕВОДНИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Кислотно-основне титрування в неводних середовищах значно розширює діапазон аналітичних визначень у порівнянні з водними розчинами. Метод кислотно-основного титру-

вання в неводних розчинниках застосовують для кількісного визначення сполук, що являють собою кислоти, основи або солі, титрування яких у воді утруднене або неможливе, внаслідок слабких кислотно-основних властивостей або малої розчинності.

Неводні розчинники змінюють кислотно-основні властивості сполук. Залежно від розчинника одна і та ж сполука може мати властивості кислоти, основи або зовсім не виявляти кислотно-основних властивостей.

Можливості виконання кислотно-основного титрування і його точність визначаються величинами констант титрування K_T . Для титрування індивідуальних сполук слід вибирати розчинники, в середовищі яких константи титрування $K_T = \frac{K_i}{K_A}$ (для кислот) та $K_T = \frac{K_i}{K_B}$ (для основ) найменші.

Для титрування суміші кислот або основ надають перевагу розчинникам з високими диференціювальними властивостями, в середовищі яких константи титрування $K_T = \frac{K_{A_1}}{K_{A_2}}$ та $K_T = \frac{K_{B_1}}{K_{B_2}}$ відповідно найменші (K_i — константа автопротолізу — іонний добуток середовища; K_A — константа іонізації кислоти; K_B — константа іонізації основи; 1–2 — індекси, що позначають послідовність нейтралізації).

Константи автопротолізу деяких неводних розчинників, які найчастіше використовують в кислотно-основному титруванні, наведені в табл. 2.4.

Таблиця 2.4

Константи автопротолізу K_i деяких розчинників при 25 °С

Розчинник	Формульне вираження іонного добутку	K_i	Діелектрична проникність
Вода	$\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{OH}^-$	$1,0 \cdot 10^{-14}$	78,5
Ацетатна кислота	$\text{CH}_3\text{COOH}_2^+ \cdot \text{CH}_3\text{COO}^-$	$2,5 \cdot 10^{-15}$	6,2
Метанол	$\text{CH}_3\text{OH}_2^+ \cdot \text{CH}_3\text{O}^-$	$2,0 \cdot 10^{-17}$	32,6
Етанол	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+ \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$	$8,0 \cdot 10^{-20}$	24,3
Гідразин	$\text{N}_2\text{H}_5^+ \cdot \text{N}_2\text{H}_3^-$	$2,0 \cdot 10^{-25}$	2,43

При заміні води на неводний розчинник змінюється не тільки константа автопротолізу, але й константи іонізації кислот і основ,

тобто неводні розчинники диференційно впливають на силу кислот і основ.

Для оптимального вибору неводного розчинника необхідно їх класифікувати за рядом подібних властивостей — фізичних або хімічних.

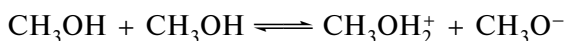
У наш час існують різноманітні класифікації неводних розчинників за різними ознаками: за величинами діелектричної проникності, за здатністю молекул розчинників утворювати водневі зв'язки, за здатністю до специфічної взаємодії розчинника з речовиною, за характером нівелюючої — диференційної дії на силу електролітів, за класами хімічних сполук або функціональних груп. Але для кислотно-основних реакцій найбільшу зацікавленість викликає класифікація за кислотно-основними властивостями розчинника.

Згідно з цією класифікацією розчинники поділяють на дві групи:

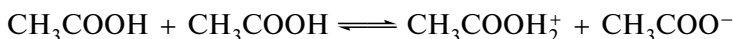
- протолітичні розчинники;
- апротонні розчинники.

Протолітичні розчинники — це хімічні сполуки органічної або неорганічної природи, що виявляють як кислотні, так і основні властивості. Вони поділяються на амфіпротні, протогенні (кислі) та протофільні (основні).

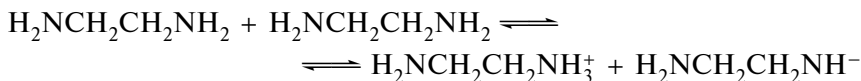
Типовим прикладом *амфіпротних* розчинників є більшість спиртів, наприклад: етанол і метанол, амфотерний характер їх виявляється в тому, що при взаємодії двох молекул розчинника одна з них виступає як кислота, а інша — як основа:



Льодяна ацетатна кислота хоч і зазнає аналогічної реакції автопротолізу, але в порівнянні з водою є більш кислим розчинником:



Тому всі основи, розчинені в ній, є більш сильними, ніж у воді. Такі розчинники, як рідкий амоніак, гідразин, диметилформамід, етилендіамін, також виявляють амфотерні властивості і підлягають автопротолізу, наприклад, для етилендіаміну:



У порівнянні з водою, ці розчинники є більш основними, тому слабкі кислоти, розчинені в них, є більш сильними, ніж у воді.

Протогенні розчинники — це хімічні сполуки кислого характеру, молекулам яких притаманна здатність віддавати свої прото-

ни. До них належать безводні кислоти — форміатна, ацетатна, пропіонова, сульфатна; ацетатний ангідрид.

Протофільні розчинники — це хімічні сполуки основного характеру з вираженою протонною спорідненістю. До них належать диметилформамід, піридин, етилендіамін.

А протонні розчинники не виявляють помітно виражених кислотних або основних властивостей і не зазнають помітного автопротолізу. До таких розчинників належать бензен, хлороформ, CCl_4 , пентан та ін.

За характером впливу розчинника на відносну силу кислот, основ та солей за їх здатністю змінювати співвідношення в силі електролітів усі розчинники поділяють на дві групи:

— *диференціюючі* (ацетон, діоксан, метиловий спирт, диметилсульфоксид) — в їх розчинах проявляється значна різниця в силі електролітів (кислот, основ і солей);

— *нівелюючі* — в їх розчинах сили різних кислот (або основ) зрівнюються або в них зберігаються співвідношення в силі електролітів, притаманні для їх водних розчинів. Наприклад, ацетатна кислота відносно сильних основ; вода, спирти.

Розглянуті властивості неводних розчинників дозволяють сформулювати такі правила їх вибору при кислотно-основному титруванні:

— константа автопротолізу розчинника повинна бути як найменшою;

— для титрування слабких основ найкращим є розчинник з вираженими протогенними властивостями, тобто кислий розчинник;

— для титрування слабких кислот кращим є розчинник з вираженими протофільними властивостями, тобто основний розчинник;

— діелектрична проникність розчинника має бути як найвищою.

Для титрування дуже слабких основ як розчинник звичайно беруть ацетатну кислоту.

Для титрування дуже слабких кислот знаходять застосування деякі амфіпротні основні розчинники. Кращим з них є етилендіамін, успішно використовується також диметилформамід, але він є слабшим, ніж етилендіамін.

Широко застосовують в кислотно-основному титруванні також метанол і етанол. Вони є нейтральними розчинниками, подібно воді, але з меншою константою автопротолізу. Їх використовують при титруванні моно- і дикарбонових кислот, амінів і діамінів, солей мінеральних і органічних кислот.

Апротонні розчинники, що мають надзвичайно низькі значення констант автопротолізу, дозволяють досягти в них найбільшого значення K_T . Однак, маючи низькі значення діелектричної проникності, вони важко розчиняють більшість кислот і основ, що обмежує сферу їх застосування.

Визначення кінцевої точки титрування в неводних розчинниках

Більшість кислотно-основних індикаторів, що застосовують при титруванні у водних середовищах, можуть бути використані і для визначення кінцевої точки титрування в неводних розчинниках. Однак поведінка таких індикаторів у неводному середовищі сильно відрізняється від водних розчинів і тому не може бути передбачена заздалегідь. Тому вибір кислотно-основних індикаторів для неводних середовищ проводиться емпірично.

Перехід забарвлення індикаторів у водному і неводному середовищах відрізняється. Наприклад, при титруванні основ в ацетатній кислоті як індикатор може бути використаний метиловий фіолетовий, який змінює забарвлення в точці еквівалентності від фіолетового до блакитного або синьо-зеленого.

Найкращими способами фіксації точки еквівалентності є інструментальні методи: потенціометричний, кондуктометричний тощо.

Стандартні розчини для титрування в неводних середовищах

Як стандартні розчини при титруванні сполук основного характеру в неводних середовищах найчастіше використовують розчин 0,1 моль/дм³ HClO₄ у безводній ацетатній кислоті. Більшість сполук основного характеру титрують у середовищі ацетатної кислоти. Але іноді використовують розчини HClO₄ в діоксані. При цьому точка еквівалентності виявляється чіткіше, ніж при використанні розчинів хлоратної (VII) кислоти в безводній ацетатній кислоті.

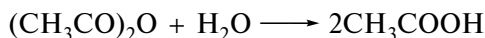
Приготування розчинів хлоратної (VII) кислоти в безводній ацетатній кислоті має ряд особливостей. В ацетатній кислоті високий коефіцієнт об'ємного розширення (0,11 % на 1 °C у той час, коли у води — 0,025 % на 1 °C). Тому необхідно або готувати кислоту і титрувати при тій же самій температурі, або вводити поправку на зміну температури за таким рівнянням:

$$V_{\text{ст}} = V \cdot [1 + 0,0011 \cdot (t_{\text{ст}} - t)],$$

де $V_{\text{ст}}$ — об'єм титранту, що відповідає температурі приготування, см³;

$t_{\text{ст}}$ — температура, при якій готують титрант, °C.

Вода, яка потрапляє в стандартний розчин при його приготуванні, справляє негативний вплив на подальший процес титрування, що утруднює фіксування моменту еквівалентності. Заважаючи дію води усувають введенням ацетатного ангідриду. Присутня при цьому вода реагує з ацетатним ангідридом, утворюючи ацетатну кислоту:



Стандартизацію приготовленого розчину хлоратної (VII) кислоти проводять за калію гідрогенфталатом з використанням індикаторів метилового фіолетового або кристалічного фіолетового.

Як стандартний розчин при титруванні сполук кислотного характеру використовують неорганічні основи, ацетати або алкоголяти лужних металів, органічні основи. Найчастіше стандартними розчинами є розчини 0,1 моль/дм³ калію або натрію метилату в суміші бензену з метанолом, спиртові розчини 0,1 моль/дм³ тетрабутиламонію гідроксиду $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$, а також спиртові розчини натрію або калію гідроксидів.

Стандартизацію приготовлених розчинів основ проводять за бензойною кислотою в середовищі того розчинника, в якому будуть проводити титрування. Як індикатор використовують тимоловий синій, тому що ацетатна кислота проявляє диференціюючу дію відносно сильних кислот, серед яких хлоратна (VII) кислота в цих умовах є найсильнішою.

Титрування бажано проводити в атмосфері інертного газу.

Зберігати приготовлені стандартні розчини необхідно в склянках, ретельно оберігаючи їх від попадання вологи або карбону (IV) оксиду.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1 ПРИГОТУВАННЯ РОЗЧИНУ 0,1 моль/дм³ ХЛОРАТНОЇ (VII) КИСЛОТИ В БЕЗВОДНІЙ АЦЕТАТНІЙ КИСЛОТІ

$$E_M(\text{HClO}_4) = M(\text{HClO}_4) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1.$$

РЕАКТИВИ

Хлоратна (VII) кислота, 60 або 70 %-вий розчин;
ацетатна кислота, безводна, х. ч.;
ацетатний ангідрид, ч. д. а.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

0,1 моль/дм³ розчин хлоратної (VII) кислоти в безводній ацетатній кислоті готують з 60 або 70 %-вого водного розчину хлоратної (VII) кислоти. Для приготування 1 дм³ розчину 0,1 моль/дм³ хлоратної (VII) кислоти відміряють вимірювальною піпеткою 11,00 см³ 60 %-вої або 8,50 см³ 70 %-вої хлоратної (VII) кислоти і переносять її в мірну колбу. Туди ж наливають приблизно 500 см³ льодяної ацетатної кислоти і ретельно перемішують. Після цього вимірювальною піпеткою повільно додають відповідно 30,00 см³ або 21,00 см³ ацетатного ангідриду для зв'язування води, яка знаходилась у розчині.

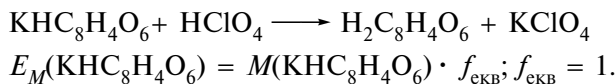
Суміш при цьому сильно нагрівається, тому її необхідно залишити на 1 год для охолодження і завершення реакції між водою та ацетатним ангідридом. Потім розчин доводять у мірній колбі до мітки льодяною ацетатною кислотою, ретельно перемішують, закривають скляною пробкою і залишають на добу в темному місці.

Увага! Усі роботи з приготування розчину хлоратної (VII) кислоти проводити тільки під тягою. При попаданні будь-якого з реагентів на шкіру негайно промити уражену поверхню водою.

Лабораторна робота № 2

СТАНДАРТИЗАЦІЯ РОЗЧИНУ ХЛОРАТНОЇ (VII) КИСЛОТИ
ЗА КАЛІЮ ГІДРОГЕНФТАЛАТОМ

В основу цього визначення покладено таке рівняння реакції:



РЕАКТИВИ

Калію гідрогенфталат ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_6$), ч. д. а.; метиловий фіолетовий, 0,1 %-вий розчин у льодяній ацетатній кислоті.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Розраховану точну наважку калію гідрогенфталату переносять у колбу для титрування і додають 60 см³ льодяної ацетатної кислоти. Суміш обережно нагрівають до повного розчинення наважки, а потім охолоджують до кімнатної температури. До охолодженого розчину додають 2—3 краплі метилового фіолетового і титрують розчином хлоратної (VII) кислоти до переходу забарвлення індикатору від фіолетового до синього. Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Перед початком титрування треба визначити температуру титранту.

Розраховують молярну концентрацію речовини еквівалента хлоратної (VII) кислоти в розчині (з урахуванням температурного фактора) і поправковий коефіцієнт K .

Лабораторна робота № 3
ПРИГОТУВАННЯ РОЗЧИНУ 0,1 моль/дм³ КАЛІЮ ГІДРОКСИДУ
В ЕТАНОЛІ

РЕАКТИВИ

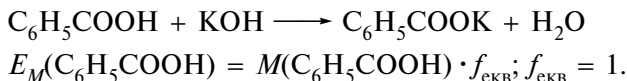
Калію гідроксид, х. ч. або ч. д. а.;
етанол 95 %.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Розраховану наважку калію гідроксиду швидко зважують на технічних терезах, переносять у мірну колбу і розчиняють у 100 см³ етилового спирту. Після повного розчинення наважки об'єм розчину в колбі доводять спиртом до мітки, ретельно перемішують і зберігають у закритому посуді. У разі одержання непрозорого розчину його залишають на 12 год. Після цього прозорий розчин над осадом зливають в інший посуд.

Лабораторна робота № 4
СТАНДАРТИЗАЦІЯ РОЗЧИНУ КАЛІЮ ГІДРОКСИДУ
В ЕТАНОЛІ ЗА БЕНЗОЙНОЮ КИСЛОТОЮ

В основу цього визначення покладено таке рівняння реакції:



РЕАКТИВИ

Бензойна кислота, х. ч.;
тимоловий синій, 0,3 %-вий розчин в етанолі.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

У колбу для титрування поміщають 25 см³ етилового спирту і нейтралізують його по тимоловому синьому приготвленим титрантом. Потім у нейтралізований від кислих домішок етиловий спирт кількісно переносять розраховану точну наважку бензойної кислоти і титрують приготвленим розчином калію гідроксиду в присутності того ж індикатору. Титрування закінчують при пе-

реході жовтого забарвлення в синє. Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують молярну концентрацію речовини еквівалента калію гідроксиду в етанольному розчині.

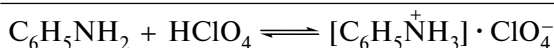
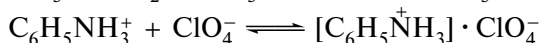
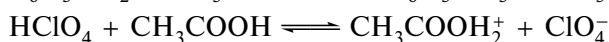
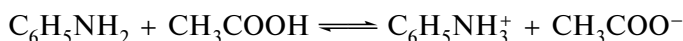
Увага! Стандартизацію етанольного розчину калію гідроксиду необхідно проводити в ретельно закритих склянках для титрування або в атмосфері інертного газу.

Лабораторна робота № 5

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ АНІЛІНУ В ДОСЛІДЖУВАНОМУ ЗРАЗКУ

Титрування аніліну у водних розчинах неможливе з причини низького значення його константи іонізації, яка дорівнює $K_B = 4,3 \cdot 10^{-10}$.

У безводній ацетатній кислоті сила аніліну як основи підвищується і стає можливим його титрування хлоратною (VII) кислотою. Реакції, які відбуваються при цьому, представлені такими рівняннями:



$$E_M(C_6H_5NH_2) = M(C_6H_5NH_2) \cdot f_{екв}; f_{екв} = 1.$$

РЕАКТИВИ

Ацетатна кислота, льодяна, х. ч.;
кислота хлоратна (VII), розчин 0,1 моль/дм³
в безводній ацетатній кислоті;
метиловий фіолетовий, 0,1 %-вий розчин
у льодяній ацетатній кислоті.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Розраховану точну наважку досліджуваного зразка аніліну поміщають у колбу для титрування, розчиняють у 50 см³ безводної ацетатної кислоти і титрують стандартним розчином хлоратної (VII) кислоти. Як індикатор використовують 2—3 краплі розчину метилового фіолетового. Титрування закінчують при переході забарвлення від фіолетового до синього.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

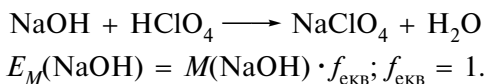
Увага! Титрування необхідно проводити в ретельно закритих склянках або в атмосфері інертного газу. Якщо температура розчину хлоратної (VII) кислоти при титруванні відрізнялась від температури її стандартизації, то необхідно одержаний об'єм довести до температури стандартизації.

Розраховують вміст аніліну в досліджуваному зразку.

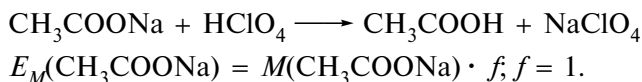
Лабораторна робота № 6 ДИФЕРЕНЦІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ НАТРІЮ ГІДРОКСИДУ І НАТРІЮ АЦЕТАТУ В СУМІШІ

У водних розчинах окреме визначення натрію гідроксиду і натрію ацетату методом кислотно-основного титрування неможливе, тому що натрію ацетат, завдяки відносно високому значенню константи іонізації ацетатної кислоти, не відтитровується. Використання неводних розчинників підвищує основність ацетат-іонів, дає можливість їх титрування хлоратною (VII) кислотою. Найкращим для титрування цієї суміші є змішаний розчинник, що одержав назву «гліколевої суміші» (етиленгліколь — ізопропіловий спирт, 1:1).

У гліколевій суміші натрію гідроксид залишається сильною основою і тому буде титруватися хлоратною (VII) кислотою першим:



Зафіксувати точку еквівалентності для цієї реакції можна за допомогою індикатору — розчину фенолфталеїну. У точці еквівалентності індикатор змінює забарвлення від рожевого до безбарвного. Після повного відтитрування натрію гідроксиду буде титруватися натрію ацетат:



Зафіксувати точку еквівалентності для цієї реакції можна за допомогою індикатору — метилового оранжевого. У точці еквівалентності індикатор змінює забарвлення від жовтого до рожевого.

РЕАКТИВИ

Етиленгліколь, х. ч.;

ізопропанол, х. ч.;

кислота хлоратна (VII), розчин 0,1 моль/дм³
в безводній ацетатній кислоті;
фенолфталеїн, 1 %-вий розчин в етанолі;
метиловий оранжевий, 0,1 %-вий розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Розраховану точну наважку досліджуваної суміші поміщають у колбу для титрування, розчиняють у 50 см³ гліколевої суміші, додають 3—4 краплі розчину фенолфталеїну і титрують стандартним розчином хлоратної (VII) кислоти до зникнення рожевого забарвлення титранту. Об'єм титранту, що пішов на титрування з індикатором фенолфталеїном до моменту забарвлення, відповідає вмісту в досліджувальній суміші натрію гідроксиду.

Потім до розчину, що титрується, додають інший індикатор — розчин метилового оранжевого і після цього продовжують титрування тим же розчином хлоратної (VII) кислоти до переходу забарвлення з жовтого в рожеве. Об'єм титранту, що пішов на титрування з індикатором метиловим оранжевим, відповідає вмісту в досліджуваній суміші натрію ацетату.

Розраховують вміст компонентів у суміші.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДО АУДИТОРНОЇ ТА ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. В яких випадках використовують титрування в неводних середовищах?
2. Фактори, що впливають на силу кислоти або основи в неводних розчинниках.
3. Дайте визначення термінам: «амфіпротний розчинник», «апротонний розчинник», «константа автопротолізу», «диференціююча та нівелююча здатність розчинника».
4. Укажіть, які з перелічених розчинників є амфіпротними, а які — апротонними: льодяна ацетатна кислота, діоксан, етилендіамін, бензен, вода, ізопропанол, ацетон, диметилформамід.
5. Назвіть властивості органічного розчинника, в якому можна титрувати слабкі кислоти сильною основою, слабкі основи сильними кислотами.
6. Урахування температурного фактора при роботі з неводними розчинниками.
7. Для чого під час приготування розчинів хлоратної (VII) кислоти в безводній ацетатній кислоті додають ацетатний ангідрид?
8. Поясніть, чому самою сильною основою, яка може існувати в цьому амфіпротному розчиннику, є кон'югована основа розчинника і чому самою сильною кислотою є кон'югована кислота розчинника.

9. Назвіть способи визначення точки еквівалентності в методі неводного кислотно-основного титрування.
10. Стандартизація хлоратної (VII) кислоти, приготовленої в безводній ацетатній кислоті, проводилась при 20 °С. При визначенні аніліну на титрування пішло 22,85 см³ цієї кислоти. Температура хлоратної (VII) кислоти при цьому була 24,6 °С. Привести об'єм хлоратної (VII) кислоти, що пішов на титрування, до температури стандартизації.
Відповідь: 22,78 см³.
11. Яку наважку калію гідрогенфталату треба розчинити в мірній колбі, місткістю 100 см³, щоб на титрування 10,00 см³ одержаного розчину витрачалось би 20,00 см³ 0,1 моль/дм³ ($K = 1,024$) розчину НСЮ₄ у льодяній ацетатній кислоті?
Відповідь: 4,1820 г.
12. Наважку лігніну масою 0,0568 г розчинили в диметилформаміді і відтитрували 6,35 см³ розчином 0,0492 моль/дм³ калію метилату в бензені. Визначити масову частку фенольних ОН-груп у досліджуваному зразку.
Відповідь: 9,35 %.

ТИТРИМЕТРИЧНІ МЕТОДИ ОСАДЖЕННЯ (ОСАДЖУВАЛЬНЕ ТИТРУВАННЯ)

Титриметричні методи осадження побудовані на використанні при титруванні реакцій, які супроводжуються утворенням малорозчинних сполук. Суть методів полягає в тому, що до розчину певної речовини додають еквівалентну кількість осадника у вигляді стандартного розчину. В осаджувальному титруванні можуть бути використані реакції, які відповідають таким вимогам:

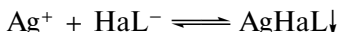
- утворений осад має бути практично нерозчинним ($K_S^0 \approx 10^{-10}$ для бінарних електролітів; $K_S^0 \approx 10^{-12}$ для осадів іншого складу);
- реакція осадження повинна відбуватися швидко, кількісно, стехіометрично, без утворення пересичених розчинів;
- результати титрування не повинні помітно спотворюватись процесами співосадження.

Поблизу точки еквівалентності необхідно повільно додавати титрант та інтенсивно перемішувати розчин для усунення впливу адсорбції.

В аналітичній практиці найбільш широко застосовують аргентометрію (метод Мора, метод адсорбційних індикаторів Фаянса—Ходакова); тіоціанатометрію та меркурометрію.

АРГЕНТОМЕТРІЯ

Методи аргентометрії ґрунтуються на застосуванні стандартних розчинів аргентуму (I) нітрату як осадника і використовуються, головним чином, для кількісного визначення галогенід-, тіоціанат-іонів та аргентум(I)-іонів:



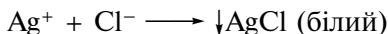
Основними робочими розчинами є 0,05 моль/дм³ або розчини 0,01 моль/дм³ AgNO₃, які найчастіше готують як вторинні стандартні розчини з подальшою стандартизацією за хімічно чистими KCl, NaCl або за стандартними розчинами цих солей.

Розчини AgNO₃ чутливі до дії світла і зберігаються в посуді з темного скла.

МЕТОД МОРА

Титрантом методу є 0,05 моль/дм³ або розчин 0,1 моль/дм³ AgNO₃. Індикатор — розчин K₂CrO₄, його використання засноване на дробному осадженні галогенід- і хромат-іонів.

При титруванні Cl⁻-іонів за методом Мора в присутності CrO₄²⁻-іонів у першу чергу осаджуються хлорид-іони:



$$K_S^0(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10} \quad S(\text{AgCl}) = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

Після повного осадження хлорид-іонів надлишкова крапля розчину AgNO₃ викликає утворення цегляно-червоного осаду Ag₂CrO₄:



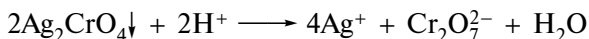
$$K_S^0(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 2,1 \cdot 10^{-12} \quad S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 8,1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3.$$

У кінцевій точці титрування осади забарвлюються в цегляно-червоний колір.

Умови титрування за методом Мора:

— титрування проводять у нейтральному або слаболужному середовищі (рН = 6,3—10,5);

— у кислому середовищі розчиняється аргентуму (I) хромат:



— лужному середовищі при рН ≥ 10 відбувається розкладання титранту:



— розчині повинні бути відсутні Pb^{2+} , Ba^{2+} , Hg_2^{2+} , Bi^{3+} та інші іони, які утворюють осадки з хромат-іоном, а також PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, AsO_4^{3-} -аніони та інші, які осаджують аргентум(I)-іони.

Метод Мора застосовують для визначення хлорид- та бромід-іонів. Визначення йодид-іонів утруднено у зв'язку з їх сильною адсорбцією на поверхні осаду AgI .

Методом Мора не визначають солі галідних кислот і слабких основ, тому що їх водні розчини внаслідок гідролізу мають кисле середовище.

Основною методичною помилкою при титруванні за методом Мора буде індикаторна помилка, тому що розчин свідомо перетитрують.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1 ПРИГОТУВАННЯ РОЗЧИНУ 0,1 моль/дм³ АРГЕНТУМУ (I) НІТРАТУ

РЕАКТИВИ

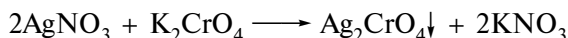
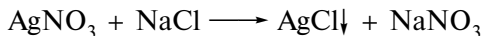
Аргентуму (I) нітрат, х. ч.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Розраховану точну наважку AgNO_3 (перекристалізованого і висушеного за 220—250 °С) зважують на технічних терезах, переносять у посуд для приготування розчину, розчиняють у необхідній кількості води, потім доводять дистильованою водою об'єм розчину до 1 дм³, перемішують і переливають у посуд для зберігання розчину.

Лабораторна робота № 2 СТАНДАРТИЗАЦІЯ РОЗЧИНУ 0,1 моль/дм³ АРГЕНТУМУ (I) НІТРАТУ ЗА НАТРІЮ ХЛОРИДОМ

В основу визначення покладено такі рівняння реакцій:



$$E_M(\text{NaCl}) = M(\text{NaCl}) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1.$$

РЕАКТИВИ

Натрію хлорид, х. ч.;
дикалію хромат, 5 %-вий розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

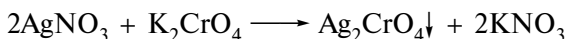
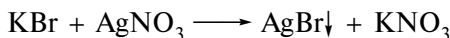
Розраховану точну наважку натрію хлориду (двічі перекристалізованого з води і слабо прожареного в тиглі за 250—300 °С) крізь суху лійку кількісно переносять у мірну колбу, розчиняють у воді і доводять об'єм розчину до мітки. У конічну колбу для титрування відбирають піпеткою аліквотну частину розчину, додають 2—4 краплі розчину K_2CrO_4 і титрують розчином $AgNO_3$ при ретельному перемішуванні до тих пір, поки утворений осад не набуде цегляно-червоного відтінку.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують молярну концентрацію речовини еквівалента аргентуму (I) нітрату в розчині і поправковий коефіцієнт K .

Лабораторна робота № 3
ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ
КАЛІЮ БРОМІДУ ЗА МЕТОДОМ МОРА

В основу визначення покладено такі рівняння реакцій:



$$E_M(KBr) = M(KBr) \cdot f_{екв}; f_{екв} = 1.$$

РЕАКТИВИ

Аргентуму (I) нітрат, 0,1 моль/дм³ розчин;
дикалію хромат, 5 %-вий розчин.

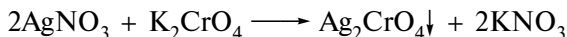
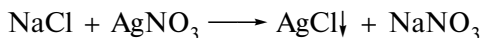
МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Розраховану точну наважку калію броміду розчиняють у конічній колбі в зручному для титрування об'ємі води, додають 2—4 краплі розчину K_2CrO_4 і титрують стандартним розчином аргентуму (I) нітрату до цегляно-червоного забарвлення утвореного осаду. Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують масову відсоткову частку калію броміду.

Лабораторна робота № 4
ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ
НАТРІЮ ХЛОРИДУ В ІЗОТОНІЧНОМУ РОЗЧИНІ

В основу визначення покладено такі рівняння реакцій:



$$E_M(\text{NaCl}) = M(\text{NaCl}) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1.$$

РЕАКТИВИ

Аргентуму (I) нітрат, 0,1 моль/дм³ розчин;
дикалію хромат, 5 %-вий розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Роботу виконують напівмікрометодом, який відрізняється від макрометоду зменшеним об'ємом розчину досліджуваної речовини та використанням напівмікробюретки місткістю 5,00 см³ та ціною поділки 0,02 см³.

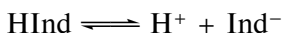
Аліквотну частину ізотонічного розчину піпеткою переносять у колбу для титрування, додають 4—5 крапель розчину K₂CrO₄ і титрують стандартним розчином аргентуму (I) нітрату до цегляно-червоного забарвлення утвореного осаду.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують масову відсоткову частку натрію хлориду в досліджуваному об'ємі ізотонічного розчину.

МЕТОД ФАЯНСА—ХОДАКОВА

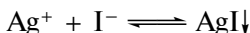
Метод ґрунтується на прямому титруванні галогенідів (Cl⁻, Br⁻, I⁻-іонів), тиоціанат-іонів стандартним розчином аргентуму (I) нітрату в присутності адсорбційних індикаторів. Адсорбційні індикатори — це слабкі органічні кислоти, які дисоціюють за схемою:



Аніони цих кислот здатні адсорбуватися поверхнею утворених осадів поблизу точки еквівалентності, що приводить до зміни забарвлення суміші, яку титрують, і дозволяє фіксувати кінцеву точку титрування.

Як адсорбційні індикатори в аналітичній практиці широко використовують: еозин, флуоресцеїн, дихлорофлуоресцеїн та ін.

Так, наприклад, у процесі титрування йодид-іонів (KI) аргентум(I)-іонами (AgNO_3) осад AgI здатний утворювати колоїдні розчини:



Колоїдні частинки AgI в першу чергу адсорбують на своїй поверхні іони, які входять до складу осаду. До моменту еквівалентності в розчині присутній надлишок I^- -іонів, які адсорбуються ядром міцели $m[\text{AgI}]$ та надають їй негативного заряду: $m[\text{AgI}] \cdot n\text{I}^-$ (первинний адсорбційний шар). До складу утвореної міцели входить деяка кількість протиіонів $(n - x)\text{K}^+$, які утворюють вторинний (зовнішній) адсорбційний шар міцели: $\{m[\text{AgI}] \cdot n\text{I}^- \cdot (n - x)\text{K}^+\}^{x-}$.

По досягненні моменту еквівалентності в розчині з'являється надлишок аргентум(I)-іонів, які адсорбуються ядром міцели $m[\text{AgI}] \cdot n\text{Ag}^+$ та надають їй позитивного заряду. Як протиіони тепер адсорбуються нітрат-іони і утворюють вторинний (зовнішній) шар міцели: $\{m[\text{AgI}] \cdot n\text{Ag}^+ \cdot (n - x)\text{NO}_3^-\}^{x+}$. Нітрат-іони не утворюють осаду з жодною частиною міцели, тому вони легко заміщуються забарвленим аніоном індикатору, що призводить до різкої зміни забарвлення на поверхні осаду в точці еквівалентності.

Умови титрування за методом Фаянса—Ходакова:

— титрування проводять при різних значеннях рН в залежності від індикатору, наприклад, титрування з флуоресцеїном проводять при рН = 7...10 (визначають Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- -іони), з еозином — при рН = 2 (визначають Br^- , I^- , SCN^- -іони; при визначенні Cl^- -іонів еозин не використовують, тому що зміна забарвлення осаду відбувається до досягнення точки еквівалентності);

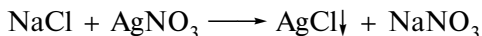
— осад повинен мати максимальну поверхню, тобто мати вигляд колоїдних частинок, для чого до розчину, що титрують, додають захисні колоїди: крохмаль, декстрин тощо;

— іони індикатору повинні адсорбуватись осадом значно слабше, ніж досліджувані іони, щоб уникнути занижених результатів.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1 ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ НАТРІЮ ХЛОРИДУ В ПРЕПАРАТІ

В основу визначення покладено таке рівняння реакції:



$$E_M(\text{NaCl}) = M(\text{NaCl}) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1.$$

РЕАКТИВИ

Аргентуму (I) нітрат, 0,1 моль/дм³ розчин;
флуоресцеїн, 0,5 %-вий розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

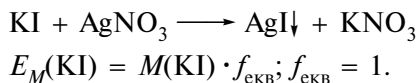
Розраховану точну наважку натрію хлориду переносять у мірну колбу, розчиняють у воді і доводять об'єм до мітки, перемішують. Аліквотну частину розчину переносять піпеткою в колбу для титрування, додають приблизно рівний аліквоті об'єм води, 3—5 крапель розчину флуоресцеїну. Одержаний зелений розчин титрують при безперервному перемішуванні на розсіяному світлі стандартним розчином AgNO₃ до забарвлення осаду в рожево-червоної колір.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують масову відсоткову частку натрію хлориду.

Лабораторна робота № 2
ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ
КАЛІЮ ЙОДИДУ В ПРЕПАРАТІ

В основу визначення покладено таке рівняння реакції:

*РЕАКТИВИ*

Аргентуму (I) нітрат, 0,1 моль/дм³ розчин;
натрію еозинат, 0,1 моль/дм³ розчин;
кислота ацетатна, 2 моль/дм³ розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Розраховану точну наважку калію йодиду, попередньо висушеного при температурі 110 °С впродовж 4 год, розчиняють у колбі для титрування в 15—20 см³ води, додають 2 см³ розчину ацетатної кислоти, 5 крапель розчину натрію еозинату і титрують стандартним розчином AgNO₃ до зміни забарвлення осаду з жовтого в рожеве.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують масову відсоткову частку калію йодиду.

Поясніть необхідність додавання в розчин ацетатної кислоти.

ТІОЦІАНОМЕТРІЯ (РОДАНОМЕТРІЯ)

МЕТОД ФОЛЬГАРДА

Стандартними розчинами в тіоціанометрії є розчини 0,05 моль/дм³ та 0,1 моль/дм³ NH₄NCS або KNCS; розчини 0,05 моль/дм³ та 0,1 моль/дм³ AgNO₃.

Методом прямого титрування за Фольгардом визначають аргентуму(I) нітрат та амонію (калію) тіоціанат у присутності індикатору — солей Fe (III) у вигляді NH₄[Fe(SO₄)₂] · 12H₂O.

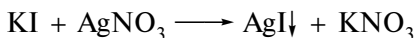
Визначення солей аргентуму ґрунтується на реакції:



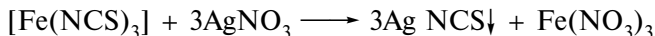
Після повного осадження Ag⁺-іонів зайва крапля титранту реагує з Fe³⁺-катионами з утворенням водорозчинних комплексних іонів різного складу: [Fe(NCS)]²⁺, [Fe(NCS)₂]⁺, [Fe(NCS)₃] ... [Fe(NCS)₆]³⁻.

Непрямий метод Фольгарда передбачає пряме титрування досліджуваного іона розчином аргентуму (I) нітрату, але до розчиненої у воді наважки галогеніду, підкисленої нітратною кислотою, додають індикатор та невелику кількість (0,1 см³) розчину 0,01 моль/дм³ NH₄NCS та титрують до зникнення рожевого забарвлення комплексу [Fe(NCS)₃], що утворюється при взаємодії Fe(III)- і тіоціанат-іонів.

Аргентуму (I) нітрат спочатку реагує з галогенід-іонами:

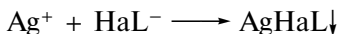


Надлишкова крапля розчину AgNO₃ взаємодіє з феруму (III) тіоціанатом, унаслідок чого розчин над осадом знебарвлюється:

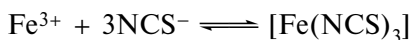
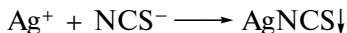


У методі зворотного титрування для визначення галогенід-іонів використовують два стандартні розчини — розчин AgNO₃ та розчин NH₄NCS або KNCS.

До розчину галогеніду, що аналізують, додають у надлишку певний об'єм стандартного розчину AgNO₃:



Надлишок аргентуму (I) нітрату, що не прореагував, відтитрують стандартним розчином NH₄NCS у присутності індикатору NH₄[Fe(SO₄)₂] · 12H₂O.

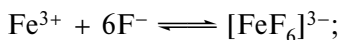


У кінцевій точці титрування розчин над осадом забарвлюється в червоний колір.

Умови титрування за методом Фольгарда:

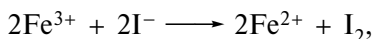
— титрування проводять у кислому середовищі, яке перешкоджає гідролізу Fe(III)-іонів. Метод використовують для титрування в кислих розчинах, тому що AgNCS не розчиняється в кислотах. Це вигідно відрізняє його від методів Мора і Фаянса—Ходакова при визначенні Ag⁺- та галогенід-іонів у сильнокислому середовищі;

— титруванню заважають солі меркурію (II), які утворюють осад з NCS⁻-іонами, а також F⁻-іони, які дають міцний комплекс із солями Fe (III):



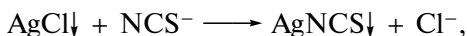
— осад аргентуму (I) тіоціанату здатний адсорбувати на своїй поверхні Ag⁺-іони, що збільшує помилку визначення, тому титрування необхідно проводити при інтенсивному перемішуванні;

— під час визначення йодид-іонів можлива реакція:



тому індикатор треба додавати наприкінці титрування;

— при визначенні хлорид-іонів можлива обмінна реакція:



тому для запобігання контакту частинок AgCl з тіоціанат-іонами додають 1—2 см³ CCl₄, CHCl₃ або нітробензену в розчин, що титрується.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1 ПРИГОТУВАННЯ РОЗЧИНУ 0,1 моль/дм³ АМОНІЮ ТІОЦІАНАТУ

$$E_M(\text{NH}_4\text{NCS}) = M(\text{NH}_4\text{NCS}) \cdot f_{\text{СКВ}}; f_{\text{СКВ}} = 1.$$

РЕАКТИВИ

Амонію тіоціанат, х. ч.

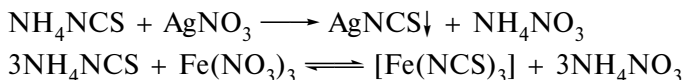
МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Розраховану наважку NH₄NCS зважують у бюксі на технічних терезах (сіль гігроскопічна), переносять у мірний стакан для при-

готування розчину і розчиняють у невеликій кількості води, потім доводять об'єм розчину до 1 дм³; ретельно перемішують і переливають у посуд для зберігання розчину.

Лабораторна робота № 2
СТАНДАРТИЗАЦІЯ РОЗЧИНУ 0,1 моль/дм³
АМОНІЮ ТІОЦІАНАТУ ЗА СТАНДАРТНИМ РОЗЧИНОМ
АРГЕНТУМУ (I) НІТРАТУ

В основу визначення покладено такі рівняння реакцій:



РЕАКТИВИ

Аргентуму (I) нітрат, 0,1 моль/дм³ розчин;
 кислота нітратна, 2 моль/дм³ розчин;
 амонійферуму (III) сульфат, насичений розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

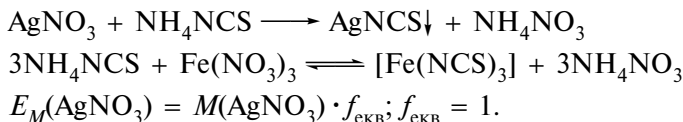
У колбу для титрування відміряють бюреткою 20,00 см³ стандартного розчину AgNO₃, додають 50 см³ води, 2 см³ нітратної кислоти, 2 см³ насиченого розчину NH₄[Fe(SO₄)₂] · 12H₂O і титрують розчином амонію тіоціанату при інтенсивному перемішуванні до рожевого забарвлення розчину над осадом.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують молярну концентрацію речовини еквівалента амонію тіоціанату в розчині і поправковий коефіцієнт *K*.

Лабораторна робота № 3
ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ
АРГЕНТУМУ (I) НІТРАТУ В ДОСЛІДЖУВАНОМУ ЗРАЗКУ

В основу визначення покладено такі рівняння реакцій:



РЕАКТИВИ

Амонію тіоціанат, 0,1 моль/дм³ розчин;
 кислота нітратна, 2 моль/дм³ розчин;
 амонійферуму (III) сульфат, насичений розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Розраховану точну наважку AgNO_3 розчиняють у колбі для титрування в 25—30 см^3 води, додають 5 см^3 розчину 2 моль/ дм^3 нітратної кислоти, 2 см^3 насиченого розчину $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ і титрують стандартним розчином амонію тіоціанату до появи червоного забарвлення розчину над осадом.

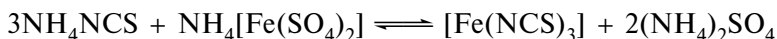
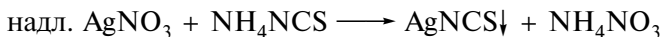
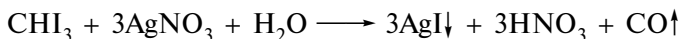
Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують масову відсоткову частку аргентуму (I) нітрату.

Лабораторна робота № 4

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ
ТРИЙОДМЕТАНУ (ЙОДОФОРМУ) У ЛІКАРСЬКІЙ СУБСТАНЦІЇ

В основу визначення покладено такі рівняння реакцій:



$$E_M(\text{CHI}_3) = M(\text{CHI}_3) \cdot f_{\text{екв}} : f_{\text{екв}} = 1/3.$$

РЕАКТИВИ

Аргентуму (I) нітрат, 0,1 моль/ дм^3 розчин;

амонію тіоціанат, 0,1 моль/ дм^3 розчин;

амонійферуму (III) сульфат, насичений розчин;

етанол, 95 %;

кислота нітратна, 2 моль/ дм^3 розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Точну наважку йодоформу помішають у суху конічну колбу місткістю 250—300 см^3 , розчиняють у 25 см^3 95 %-вого етанолу, додають 30,00 см^3 стандартного розчину AgNO_3 (відміряють бюреткою), 10 см^3 розчину 2 моль/ дм^3 нітратної кислоти і нагрівають із зворотним холодильником на водяній бані впродовж 30 хв (реакційну колбу захищають від дії світла). Через холодильник у колбу додають 100 см^3 води, знімають холодильник, а в колбу додають 2 см^3 насиченого розчину амонійферуму (III) сульфату і титрують стандартним розчином NH_4NCS до появи рожевого забарвлення розчину над осадом.

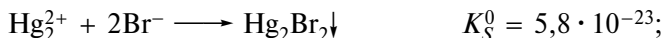
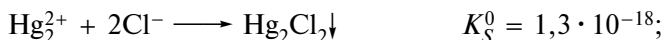
Паралельно проводять контрольний дослід, в якому використовують усі компоненти, крім речовини, що визначають.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

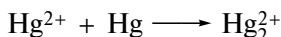
Розраховують масову відсоткову частку триїодметану в лікарській субстанції.

МЕРКУРОМЕТРІЯ

Меркурометричний метод аналізу побудований на реакціях осадження галогенід-іонів солями димеркурій(І)-катиона:

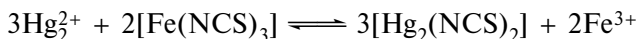


Титрантом методу є розчин 0,1 моль/дм³ Hg₂(NO₃)₂ у розведній нітратній кислоті (розчин вторинної стандартизації, тому що солі димеркурій(І)-катиона нестійкі і містять домішки Hg²⁺-іонів). У зв'язку з цим перед стандартизацією титрант видержують над металічною ртуттю не менше доби, що сприяє відновленню Hg²⁺-іонів за рівнянням:



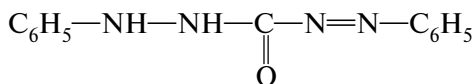
Як індикатори в меркурометричному методі аналізу використовують:

— *феруму (III) тіоціанат* Fe(NCS)₃. Дія індикатору ґрунтується на тому, що після осадження галогенід-іонів у розчині з'являється надлишок Hg₂²⁺-іонів, які реагують з NCS-іонами, унаслідок чого червоне забарвлення розчину зникає:



Вадою використання феруму (III) тіоціанату як індикатору є необхідність проведення контрольного дослідження, в якому встановлюють об'єм титранту, що використали на реакцію з індикатором. Цей об'єм розчину віднімають від об'єму розчину титранту, який витратили на титрування галогенід-іонів;

— *дифенілкарбазон* (1 %-вий розчин у 95 %-вому етанолі)



Дія індикатору ґрунтується на тому, що після повного осадження галогенід-іонів надлишкова крапля титранту утворює з ди-

фенілкарбазоном або осад синього кольору (нейтральне або слабкокисло середовище), або розчин синього кольору (в середовищі 6 моль/дм³ HNO₃).

Перевагою використання дифенілкарбазону є можливість титрування в сильнокислому середовищі, а також у забарвлених або каламутних розчинах; можливість зворотного титрування.

Меркурометричний метод аналізу має ряд переваг перед аргентометрією:

- виключає використання коштовного титранту;
- солі димеркурій(I)-катиона менш розчинні, ніж відповідні солі аргентуму, тому при титруванні хлорид-іонів розчином Hg₂(NO₃)₂ спостерігається різкий стрибок титрування поблизу точки еквівалентності;
- у порівнянні з тіоціанатометричним методом аналізу можливо титрування в присутності пептизуючих речовин;
- меркурометричному визначенню Cl⁻-іонів не заважають деякі окисники та відновники (MnO₄⁻, CrO₄²⁻, NO₂⁻, SO₃²⁻, S²⁻-іони, H₂O₂).

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1 ПРИГОТУВАННЯ РОЗЧИНУ 0,1 моль/дм³ ДИМЕРКУРІЮ (I) ДИНІТРАТУ

$$E_M(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O} = M(\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1/2.$$

РЕАКТИВИ

Димеркурію (I) динітрат, х. ч.;
кислота нітратна, 0,2 моль/дм³ розчин;
ртуть металічна.

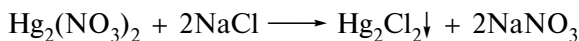
МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Розраховану наважку Hg₂(NO₃)₂ · 2H₂O зважують на технічних терезах, переносять у мірний стакан для приготування розчину і при слабому нагріванні розчиняють в 1 дм³ розчину 2 моль/дм³ нітратної кислоти. До одержаного розчину додають декілька (3—4) крапель металічної ртуті і перемішують. Переливають у посуд для зберігання розчину і залишають не менше ніж на добу. Розчин необхідно захищати від дії світла.

Увага! Солі меркурію та металічна ртуть отруйні.

Лабораторна робота № 2
СТАНДАРТИЗАЦІЯ 0,1 моль/дм³ РОЗЧИНУ
ДИМЕРКУРІЮ (I) ДИНІТРАТУ ЗА НАТРІЮ ХЛОРИДОМ

В основу визначення покладено таке рівняння реакції:



$$E_M(\text{NaCl}) = M(\text{NaCl}) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1.$$

РЕАКТИВИ

Димеркурію (I) динітрат, 0,1 моль/дм³ розчин;
натрію хлорид, х. ч.;
амонію тиоціанат, 0,05 моль/дм³ розчин;
феруму (III) нітрат, насичений розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

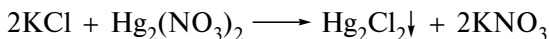
Розраховану точну наважку NaCl розчиняють у воді в мірній колбі і доводять об'єм розчину водою до мітки. Розраховують молярну концентрацію речовини еквівалента натрію хлориду в розчині і поправковий коефіцієнт *K*. Аліквотну частину приготовленого розчину переносять мірною піпеткою в колбу для титрування, додають 1 см³ розчину NH₄NCS і 2—3 см³ концентрованого розчину Fe(NO₃)₃. Одержану суміш червоного кольору титрують розчином Hg₂(NO₃)₂ при інтенсивному перемішуванні до знебарвлення. Паралельно проводять контрольний дослід. За різницею об'ємів титранту основного та контрольного дослідів розраховують об'єм розчину Hg₂(NO₃)₂, який пішов безпосередньо на титрування аліквотної частини розчину натрію хлориду.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують молярну концентрацію речовини еквівалента димеркурію (I) динітрату в розчині і поправковий коефіцієнт *K*.

Лабораторна робота № 3
ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ
КАЛІЮ ХЛОРИДУ В ПРЕПАРАТІ

В основу визначення покладено таке рівняння реакції:



$$E_M(\text{KCl}) = M(\text{KCl}) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1.$$

РЕАКТИВИ

Димеркурію (I) динітрат, 0,1 моль/дм³ розчин;

кислота нітратна, 2 моль/дм³ розчин;
дифенілкарбазон, 1—2 %-вий розчин в етанолі.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Розраховану точну наважку КСІ розчиняють у воді в колбі для титрування, додають 5—6 крапель розчину 2 моль/дм³ нітратної кислоти, що не містить домішок СІ⁻-іонів. Потім додають 2—3 краплі розчину дифенілкарбазону і титрують краплями стандартним розчином Hg₂(NO₃)₂ при інтенсивному перемішуванні. У міру додавання титранту розчин поступово набуває блакитного забарвлення. Поблизу точки еквівалентності забарвлення стає синьо-фіолетовим. Результати першого титрування орієнтовні, тому що при додаванні дифенілкарбазону на початку титрування важко фіксується момент еквівалентності. Аналогічно проводять друге (точне) титрування, але індикатор додають за 1—2 см³ до моменту еквівалентності.

Розраховують масову відсоткову частку калію хлориду.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДО АУДИТОРНОЇ ТА ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Які реакції покладені в основу титриметричних методів осадження? Вимоги до цих реакцій.
2. Наведіть класифікацію титриметричних методів осадження за титрантами та індикаторами, що використовують у кількісному аналізі.
3. Які способи приготування титранту використовують в аргентометрії? Відповідь обґрунтуйте.
4. Надайте порівняльну характеристику методів Мора та Фаянса—Ходакова за схемою:
 - реакція, що покладена в основу методу;
 - титранти методів, їх приготування, зберігання;
 - індикатори методів, їх якісна характеристика, механізм дії;
 - умови титрування, їх обґрунтування;
 - об'єкти аналізу, у тому числі фармпрепарати;
 - переваги та недоліки методів.
5. Які титранти використовують у методі тіоціанатометрії? Приготування та умови зберігання розчинів титрантів.
6. Дайте хімічне пояснення механізму дії індикатору та умов проведення аналізу за методом Фольгарда.
7. Зазначте та обґрунтуйте можливі помилки при визначенні хлорид-та йодид-іонів непрямим методом Фольгарда. Які практичні заходи використовують для їх запобігання?
8. Дайте характеристику методу меркуриметрії із зазначенням титранту, індикаторів методу, умов титрування.

9. Розрахуйте наважки, необхідні для приготування 250 см³ розчинів 0,1 моль/дм³ AgNO₃ та NH₄NCS.
10. Скільки грамів KCl міститься в 250 см³ розчину, якщо на титрування 25,00 см³ його використано 34,00 см³ розчину 0,1050 моль/дм³ AgNO₃?
В і д п о в і д ь: 2,6620 г.
11. Розчин, який містить 0,1918 г натрію броміду обробили 35,00 см³ розчином 0,1092 моль/дм³ AgNO₃. На зворотне титрування витрачено 25,45 см³ 0,05 моль/дм³ (K = 0,9200) розчину амонію тіоціанату. Розрахуйте масову відсоткову частку NaBr в препараті.
В і д п о в і д ь: 89,83 %.
12. Розрахуйте молярну концентрацію розчину Hg₂(NO₃)₂, якщо на титрування 0,1350 г KCl витрачено 18,06 см³ титранту.
В і д п о в і д ь: 0,1003 моль/дм³.

МЕТОДИ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ (КОМПЛЕКСИМЕТРІЯ)

Комплексиметричні методи аналізу побудовані на реакціях комплексоутворення з неорганічними і органічними лігандами. Найбільше значення в титриметричному аналізі має комплексоутворення іонів металів з галогенід- та псевдогалогенід-іонами (NCS⁻, CN⁻), а також з групою поліамінокарбонових кислот, що об'єднуються загальною назвою «комплексони».

Реакції, що використовують у комплексиметрії, повинні проходити швидко, стехіометрично і кількісно.

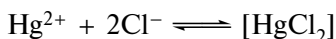
Стехіометричність перебігу реакції залежить від координаційного числа комплексоутворювача (воно має бути малим) і від денатності ліганду.

Неорганічні ліганди в більшості випадків монодентатні (Cl⁻, CN⁻, NCS⁻, NH₃ та інші), в комплексиметрії їх використання обмежене, тому що на відміну від полідентатних лігандів комплексоутворення з ними здебільшого перебігає нестехіометрично.

В аналітичній практиці найбільш широке застосування мають меркуриметричний і комплексометричний методи аналізу.

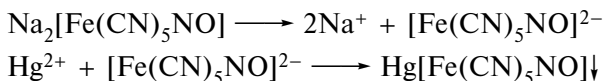
МЕРКУРИМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

Метод ґрунтується на утворенні міцних комплексних сполук при взаємодії розчину меркурію (II) нітрату з Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻-іонами:

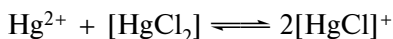


Титрант методу — розчин 0,1 моль/дм³ ртуті (II) нітрату готується як вторинний стандартний розчин з подальшою стандартизацією за NaCl або KCl чи за їх стандартними розчинами. Як індикатори в меркуриметрії використовують:

— розчин натрію нітропрусиду, який утворює з Hg²⁺-іонами в кінцевій точці титрування осад білого кольору ($K_S^0 = 1,0 \cdot 10^{-9}$):



однак істотна методична помилка виникає при взаємодії Hg²⁺-іонів з [HgCl₂], які утворюються в процесі титрування Cl⁻-іонів:



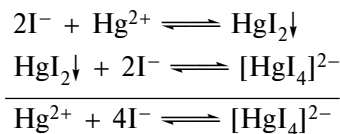
тому виникає необхідність введення поправкового коефіцієнта до еквівалентного об'єму титранту;

— найкращими індикаторами є розчин дифенілкарбазиду (1) та продукт його окиснення — дифенілкарбазон (2):

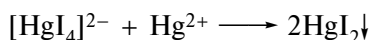


У кінцевій точці титрування зайва крапля титранту Hg(NO₃)₂ реагує з індикатором з утворенням комплексної сполуки синього кольору;

— при визначенні йодид-іонів можливе безіндикаторне меркуриметричне титрування до появи незникаючої рожевої каламути в кінцевій точці титрування:



Надлишкова крапля ртуті (II) нітрату реагує з комплексним іоном [HgI₄]²⁻ з виділенням осаду HgI₂ рожево-оранжевого кольору:



Під час визначення йодид-іонів одержують декілька занижений результат (дисоціація комплексу [HgI₄]²⁻), у зв'язку з чим до витраченого на титрування об'єму розчину Hg(NO₃)₂ додають поправку, величина якої пропорційна загальному об'єму суміші, що

титрують, з розрахунка: на 20,00 см³ суміші — 0,35 см³ об'єму титранту.

Меркуриметричний метод аналізу має ряд переваг: дозволяє визначити прямим титруванням у кислому середовищі велику групу аніонів, Hg²⁺-іони, галогеноводневі солі алкалоїдів та азотистих основ; дозволяє розтитрувати суміш галогенідів в одній пробі. На результати аналізу не впливає присутність інших іонів, крім того, сполуки меркурій(II)-іона легко регенеруються.

Однак істотною вадою методу є висока токсичність титранту, яка вимагає ретельного дотримання правил роботи з отруйними речовинами.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1 ПРИГОТУВАННЯ РОЗЧИНУ 0,1 моль/дм³ МЕРКУРІЮ (II) НІТРАТУ

$$E_M(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) = M(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1/2.$$

РЕАКТИВИ

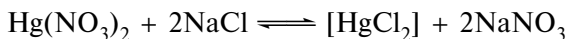
Меркурію (II) нітрат, х. ч.;
кислота нітратна, концентрована.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Розраховану наважку Hg(NO₃)₂ зважують на технічних терезах, переносять у мірну склянку і розчиняють в 2 см³ концентрованої нітратної кислоти і 50 см³ води, потім доводять об'єм розчину до 1 дм³ і ретельно перемішують. Переносять у посуд для зберігання розчину.

Лабораторна робота № 2 СТАНДАРТИЗАЦІЯ РОЗЧИНУ 0,1 моль/дм³ МЕРКУРІЮ (II) НІТРАТУ ЗА НАТРІЮ ХЛОРИДОМ

В основу визначення покладено таке рівняння реакції:



$$E_M(\text{NaCl}) = M(\text{NaCl}) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1.$$

РЕАКТИВИ

Натрію хлорид, х. ч.;
дифенілкарбазон, 1 %-вий розчин в етанолі.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

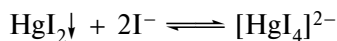
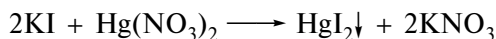
Розраховану точну наважку натрію хлориду, двічі перекристалізованого з води і слабко прожареного в тиглі при температурі 250°—300 °С, поміщають у конічну колбу, розчиняють в 50 см³ води, додають 4—5 крапель розчину дифенілкарбазону і титрують розчином Hg(NO₃)₂ до переходу жовтого забарвлення розчину у світло-фіолетове.

Визначення повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують молярну концентрацію речовини еквівалента меркурію (II) нітрату в розчині і поправковий коефіцієнт *K*.

Лабораторна робота № 3
ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ
КАЛІЮ ЙОДИДУ В ПРЕПАРАТІ

В основу визначення покладено такі рівняння реакцій:



$$E_M(\text{KI}) = M(\text{KI}) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 2.$$

РЕАКТИВИ

Меркурію (II) нітрат, 0,1 моль/дм³ розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Розраховану точну наважку KI розчиняють у колбі для титрування в 25,0—30,0 см³ води і титрують без індикатора стандартним розчином Hg(NO₃)₂ до появи незникаючої рожевої каламуті. Титрують до одержання відтворюваних результатів.

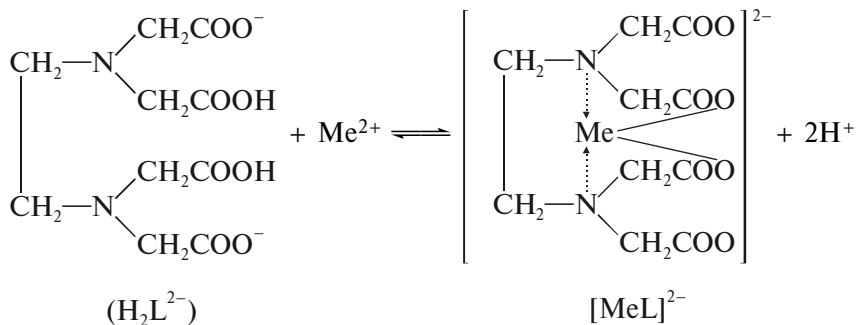
Розраховують масову відсоткову частку калію йодиду з урахуванням поправки до еквівалентного об'єму титранту.

КОМПЛЕКСОНОМЕТРІЯ (ТРИЛОНОМЕТРІЯ)

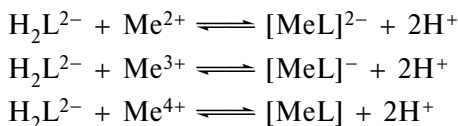
Метод ґрунтується на взаємодії полідентатних лігандів-комплексонів з катіонами лужноземельних і важких металів з утворенням дуже міцних, добре розчинних у воді, у більшості випадків безбарвних, внутрішньокмплескних (хелатних) сполук.

Як титранти використовують розчини трилону Б (динатрієва сіль етилендіамін-N,N,N',N'-тетраацетатної кислоти дигідрат,

динатрію едетат) 0,02—0,1 молярної концентрації, який утворює з катіонами ряду металів комплексні сполуки в співвідношенні 1 : 1, незалежно від валентності іона металу:

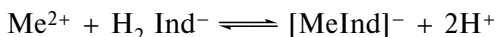


або схематично:

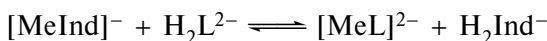


Стійкість комплексів катіонів металів з трилоном Б значною мірою залежить від природи металу та рН середовища. Наприклад, Fe^{3+} -іони з трилоном Б утворюють дуже стійкі комплекси і можуть бути визначені в кислому середовищі. Більшість катіонів у цих умовах утворюють менш стійкі комплексні сполуки, тому їх визначення проводять у присутності амоніачного буферного розчину (рН = 8...9), який зв'яже гідроген-іони, що утворюються внаслідок реакцій.

Для фіксування кінцевої точки титрування в комплексонометрії застосовують металохромні індикатори — органічні сполуки, які утворюють у водних розчинах із досліджуваними іонами забарвлені комплекси, менш міцні, ніж комплекс металу з трилоном Б:



При досягненні точки еквівалентності відбувається руйнування комплексу металу з індикатором, і розчин набуває забарвлення вільного індикатору:



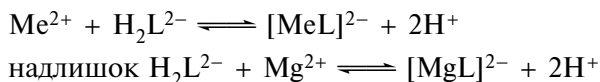
Фіксування моменту еквівалентності в комплексонометрії можна проводити не лише візуально, але й потенціометрично.

У комплексонометрії використовують різні способи титрування — пряме, зворотне, титрування замісника, окисно-відновне, непряме алкаліметричне титрування.

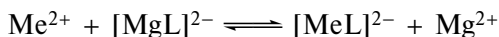
У методі *прямого титрування* досліджувані іони в присутності металохромного індикатора і буферного розчину титрують розчином трилону Б. Цим способом визначають твердість води, Cu^{2+} -, Co^{2+} -, Pb^{2+} -, Ni^{2+} -, Zn^{2+} -, Fe^{3+} -, Al^{3+} -, Ba^{2+} -, Cr^{3+} -, Ca^{2+} -, Mg^{2+} -іони та інші (фактор еквівалентності $f_{\text{екв}}=1$).

У разі *зворотного титрування* до досліджуваного іона додають точний надлишковий об'єм стандартного розчину трилону Б, буферний розчин, індикатор, нагрівають суміш до завершення реакції, охолоджують і надлишок комплексону відтитровують стандартним розчином магнію сульфату або цинку сульфату.

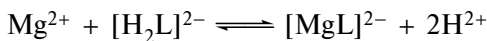
Забарвлення розчину в кінцевій точці титрування зумовлено утворенням комплексу металоіндикатора з Mg^{2+} - або Zn^{2+} -іонами:



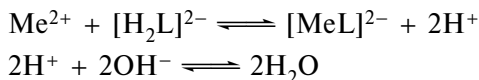
Метод *титрування замісника* ґрунтується на утворенні менш стійкого комплексу Mg^{2+} -іонів з трилоном Б порівняно з іншими катіонами ($K_{\text{нест}} = 2,7 \cdot 10^{-9}$), тому можлива обмінна реакція з досліджуваним іоном:



Mg^{2+} -іони, що виділились, відтитровують трилоном Б у присутності індикатора хромогену чорного.



Метод *непрямого алкаліметричного титрування* застосовують виходячи з того, що при взаємодії розчину трилону Б з катіоном виділяється еквівалентна кількість гідроген-іонів, яку потім відтитровують лугом у присутності кислотно-основного індикатора (фактор еквівалентності $f_{\text{екв}} = 1/2$):



Комплексонометричне визначення органічних сполук побудоване на кількісному виділенні досліджуваної речовини у вигляді сполук з цинк(II)- або кадмій(II)-катіонами. Потім Zn^{2+} - і Cd^{2+} -катіони, що не вступили в реакцію, відтитровують розчином трилону Б у присутності відповідних індикаторів або визначають їх вміст в осаді.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1
ПРИГОТУВАННЯ РОЗЧИНУ 0,05 моль/дм³ ТРИЛОНУ Б

$$E_M(\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2) = M(\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1.$$

РЕАКТИВИ

Динатрієва сіль етилендіамін-N,N,N',N'-тетраацетатної кислоти дигідрат, динатрію едетат (трилон Б), х. ч.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Розраховану наважку динатрієвої солі етилендіамін-N,N,N',N'-тетраацетатної кислоти дигідрату $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ зважують на технічних терезах і розчиняють у воді в мірному стакані, доводять об'єм до 1 дм³, перемішують, фільтрують крізь паперовий фільтр у посуд для зберігання розчину.

Лабораторна робота № 2
СТАНДАРТИЗАЦІЯ РОЗЧИНУ 0,05 моль/дм³ ТРИЛОНУ Б
ЗА ЦИНКОМ МЕТАЛІЧНИМ

РЕАКТИВИ

Цинк металічний;
 кислота сульфатна, 2 моль/дм³ розчин;
 амоніачний буферний розчин, рН = 9,5...10;
 еріохром чорний Т — індикаторна суміш;
 трилон Б, 0,05 моль/дм³ розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

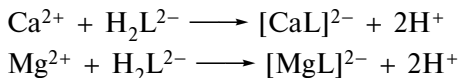
Розраховану точну наважку цинку металічного розчиняють в 40 см³ 16 %-вої сульфатної кислоти в мірній колбі і доводять об'єм розчину водою до мітки. У колбу для титрування відбирають мірною піпеткою аліквотну частину розчину цинку (II) сульфату, додають 5 см³ амоніачного буферного розчину, 0,1 г індикаторної суміші еріохрому чорного Т, 70 см³ води, перемішують до розчинення індикатору і титрують розчином трилона Б до переходу фіолетового забарвлення в яскраво-синє (без фіолетового відтінку).

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують молярну концентрацію речовини еквівалента трилону Б у розчині і поправковий коефіцієнт *K*.

Лабораторна робота № 3 ВИЗНАЧЕННЯ ЗАГАЛЬНОЇ ТВЕРДОСТІ ВОДИ

Загальна твердість води зумовлена присутністю кальцій(II)- і магній(II)-катионів, сумарна концентрація яких визначається комплексонометрично:



РЕАКТИВИ

Трилон Б, 0,05 моль/дм³ розчин;
амоніачний буферний розчин, рН = 9,5...10;
еріохром чорний Т, індикаторна суміш.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

У колбу для титрування відмірюють бюреткою від 40,00 до 50,00 см³ (точний об'єм) досліджуваної водопровідної води, додають 10 см³ амоніачного буферного розчину, 0,1 г індикаторної суміші еріохрому чорного Т, титрують стандартним розчином трилону Б до появи синього забарвлення.

Загальну твердість води X розраховують за формулою:

$$X = \frac{c_M \cdot V_1 \cdot 1000}{V_2},$$

де X — загальна твердість води, мг-екв/дм³;
 c_M — молярна концентрація розчину трилону Б, моль/дм³;
 V_1 — об'єм титранту, см³;
 V_2 — об'єм води, взятий для аналізу, см³.

Лабораторна робота № 4 ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВИХ ВІДСОТКОВИХ ЧАСТОК КАЛЬЦІЙ(II)- І МАГНІЙ(II)-ІОНІВ ПРИ СУМІСНІЙ ПРИСУТНОСТІ

$$\begin{aligned}E_M(\text{Ca}^{2+}) &= M(\text{Ca}^{2+}) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1. \\ E_M(\text{Mg}^{2+}) &= M(\text{Mg}^{2+}) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1.\end{aligned}$$

РЕАКТИВИ

Трилон Б, 0,05 моль/дм³ розчин;
натрію гідроксид, 0,1 моль/дм³ розчин;
мурексид, індикаторна суміш;
амоніачний буферний розчин, рН = 9,5...10;
кислотний хром темно-синій, індикаторна суміш.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Точну наважку суміші солей кальцію і магнію поміщають у мірну колбу місткістю 100 см^3 , розчиняють у двічі перегнаній дистильованій воді, доводять об'єм розчину до мітки і ретельно перемішують. Аліквотну частину розчину відміряють піпеткою в колбу для титрування, додають 50 см^3 двічі перегнаної дистильованої води, 10 см^3 розчину NaOH , $0,1 \text{ г}$ індикаторної суміші мурексиду до рожевого забарвлення і повільно титрують при перемішуванні стандартним розчином трилону Б до переходу рожевого забарвлення у фіолетове. Відміряють об'єм титранту V_1 по бюретці. Після цього знову відміряють мірною піпеткою в іншу колбу для титрування аліквотний об'єм досліджуваного розчину, додають 25 см^3 амоніачного буферного розчину, 50 см^3 двічі перегнаної дистильованої води, $0,1 \text{ г}$ індикаторної суміші кислотного хром темно-синього і повільно, при перемішуванні, титрують розчином трилону Б до переходу забарвлення розчину в синє. Відзначають об'єм розчину трилону Б V_2 , який пішов на титрування солей кальцію та магнію в суміші. За різницею $V_2 - V_1$ визначають об'єм розчину трилону Б V , витрачений на титрування солі магнію.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують масові відсоткові частки кальцій(II)- і магній(II)-іонів у суміші.

**КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДО АУДИТОРНОЇ
ТА ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ**

1. У чому полягає суть і які можливості меркуриметричного методу аналізу?
2. Характеристика індикаторів, які застосовують у меркуриметрії.
3. Поняття комплексонів, їх характеристика і властивості.
4. Які методи комплексометричного титрування вам відомі? Їх суть та можливості.
5. Металохромні індикатори. Механізм їх дії.
6. Користуючись літературою основного списку, дайте характеристику особливостей комплексометричного визначення:
 - 1) Co^{2+} , Ni^{2+} ;
 - 2) Pb^{2+} з осаду PbSO_4 ;
 - 3) Mg^{2+} з осаду $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$;
 - 4) Ca^{2+} та Fe^{3+} .
7. Обчисліть логарифм константи утворення комплексу магнію з трилоном Б ($\lg \beta$), якщо $\beta = 5,01 \cdot 10^{10}$.

8. Розрахуйте величину наважки трилону Б, необхідну для приготування 200 см³ 0,02 моль/дм³ розчину.

Відповідь: 1,49 г.

9. 25,00 см³ розчину, що містить 0,7200 г солі алюмінію в 100 см³, обробили 20,00 см³ розчину 0,1024 моль/дм³ трилону Б. Надлишок реагенту відтитрували 22,08 см³ розчину 0,0503 моль/дм³ цинку (II) сульфату. Визначити масову відсоткову частку алюміній(III)-іонів у зразку.

Відповідь: 15,44 %.

ОКИСНО-ВІДНОВНЕ ТИТРУВАННЯ

Методи окисно-відновного титрування побудовані на використанні реакцій, пов'язаних з переносом електронів, тобто окисно-відновних процесів. Вони є найбільш поширеними і універсальними методами титриметричного аналізу і дозволяють прямо і непрямо визначати всі неорганічні речовини. Крім того, методи окисно-відновного титрування придатні для визначення багатьох органічних сполук, у тому числі і фармацевтичних препаратів, переважна більшість яких є потенційними відновниками. Як стандартні розчини використовують розчини різних окисників або відновників.

У залежності від властивостей титранту, що використовують, розрізняють:

- оксидиметрію;
- редуктометрію.

Оксидиметрія — метод визначення відновників шляхом титрування їх стандартними розчинами окисників. Наприклад: у перманганатометрії як титрант використовують розчин калію перманганату, у броматометрії — розчин калію бромату (V), у хроматометрії — розчин дикалію хромату (дихромату).

Редуктометрія — метод визначення окисників шляхом титрування їх стандартними розчинами відновників. Наприклад: у гідразинометрії як титрант використовують розчин гідразину гідрогенхлориду, в аскорбінометрії — розчини аскорбінової кислоти, у ферометрії — розчини солей ферум(II)-катиона.

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

Але багато реакцій окиснення-відновлення перебігають повільно, що пов'язано з їх багатостадійністю.

У ході реакції часто проходить утворення проміжних сполук, радикалів. Хімічна активність таких сполук буває вище, ніж вихідних речовин, що нерідко є причиною перебігу різних побічних реакцій. Стехіометрична реакція окиснення-відновлення є сумою окремих стадій, а швидкість сумарної реакції буде визначатися самою повільною стадією. Складний механізм перебігу окред-реакцій, наявність у системі проміжних продуктів відкривають широкі можливості впливу на їх швидкість зміною умов проведення: концентрацій реагентів, температури розчину, введення каталізаторів.

Перші два фактори впливають і на величину рівноважного окред-потенціалу системи, що розраховують за рівнянням Нерста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}^A}{a_{red}^B},$$

- де E — рівноважний окред-потенціал системи, В;
 E^0 — стандартний окред-потенціал системи, В;
 T — абсолютна температура, К;
 n — кількість електронів, які беруть участь в окисно-відновному процесі;
 R — універсальна газова стала, яка дорівнює 8,312 Дж/моль · К;
 F — стала Фарадея, яка дорівнює 96 500 Кл;
 a_{ox}^A, a_{red}^B — активності окисненої та відновленої форм окред-пари в ступенях їх стехіометричних коефіцієнтів відповідно, моль/дм³.

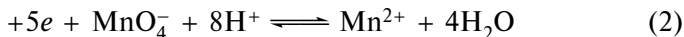
Якщо реакція окиснення-відновлення проходить за участю протонів, то швидкість її збільшується із збільшенням їх концентрації, згідно із законом діючих мас.

У цьому випадку збільшується і реальний окред-потенціал системи. Наприклад, для системи



$$E = E^0 + \frac{0,059}{3} \lg [\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^4 \quad (\text{при } 25^\circ\text{C}),$$

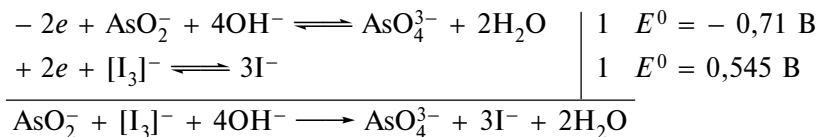
а для системи



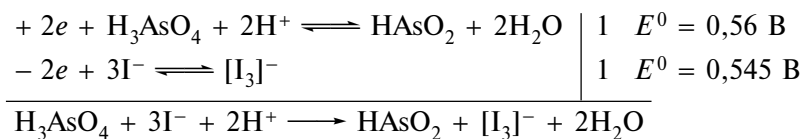
$$E = E^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad (\text{при } 25^\circ\text{C}).$$

Величина E значно залежить від концентрації кислоти, і в присутності концентрованої H_2SO_4 її значення збільшується від +1,51 В до +1,9 В (для реакції 2).

Зміна концентрації H^+ - або OH^- -іонів викликає не тільки змінення величини оксеред-потенціалу, але інколи й напрямок перебігу реакції. Так, взаємодія арсеніт-іонів з дийодом можлива тільки в середовищі натрію гідрогенкарбонату ($\text{pH} = 9$) згідно з рівнянням:



У кислому середовищі така взаємодія неможлива, тому що $E_{\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2}^0 = 0,56 \text{ В}$, що більше $E_{[\text{I}_3]^-/3\text{I}^-}^0 = 0,545 \text{ В}$ і тому змінюється напрямок перебігу реакції:



Значний вплив на швидкість окисно-відновних реакцій має введення каталізаторів. Каталізатором може служити стороння речовина, а також один із продуктів реакції (автокаталіз). Наприклад, каталізатором реакції відновлення оксалатною кислотою перманганат-іонів до Mn^{2+} є манган(II)-катиони, тобто продукт реакції.

Повнота перебігу окисно-відновних реакцій залежить від таких факторів:

— величини константи рівноваги оксеред-реакції, яку визначають за рівнянням:

$$K_p = 10^a, \text{ де } a = \frac{n(E_1^0 - E_2^0)}{0,059} \text{ (при } 25^\circ\text{C)},$$

де n — кількість електронів, які беруть участь у процесі;
 E_1^0, E_2^0 — стандартні оксеред-потенціали напівреакцій окисника і відновника відповідно, В;
 — різницю $E_1^0 - E_2^0$ позначають ΔE реакції; звичайно кількісно перебігають реакції, ΔE яких більше 0,4 В.

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

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

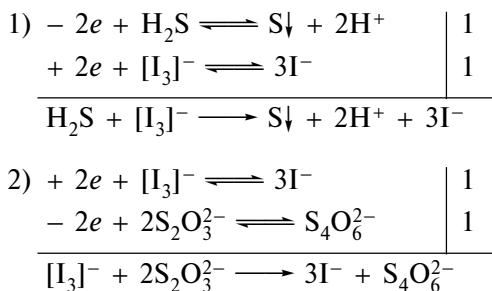
Кон'юговані реакції окиснення-відновлення відрізняються від каталітичних тим, що після закінчення реакції всі три речовини, які беруть в ній участь — актор, індуктор, акцептор — перетворюються в інші продукти. Можливість перебігу кон'югованих реакцій треба враховувати при аналізі, наприклад, в перманганатометрії.

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

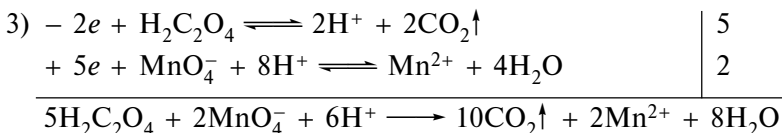
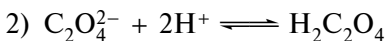
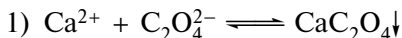
Пряме титрування використовують у тих випадках, коли швидкість реакції досить велика, а $\Delta E \geq 0,4$ В, що забезпечує повноту її перебігу.

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

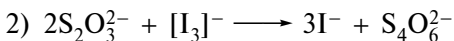
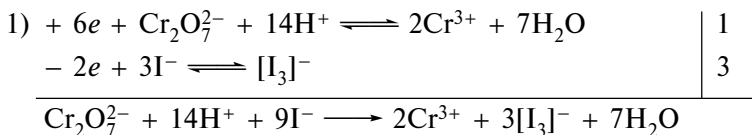
Наприклад, при йодиметричному титруванні сульфід-іонів до їх розчину додають точно відомий надлишок стандартного розчину йоду, залишок якого відтитрують стандартним розчином натрію тіосульфату:



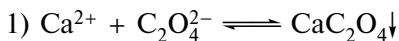
Для зворотного перманганатометричного визначення солей кальцію до розчину додають відомий об'єм надлишку стандартного розчину амонію оксалату (1), розчин фільтрують, залишок амонію оксалату підкислюють розчином H_2SO_4 (2) та відтитрують стандартним розчином KMnO_4 (3):



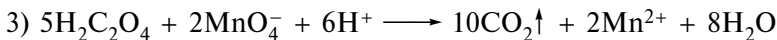
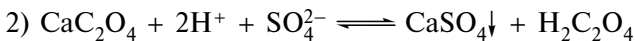
Титрування за *способом заміщення* використовують у тих випадках, коли досліджувана речовина не реагує з титрантом або реакція не стехіометрична. Так, при йодиметричному визначенні сильних окисників у кислому середовищі до їх розчину додають надлишок розчину калію йодиду. Дийод, який виділився при цьому,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



Для перманганатометричного визначення солей кальцію замісним титруванням проводять такі операції: до розчину солі кальцію додають розчин амонію оксалату до повного осадження кальцію (II) оксалату (1):



Осад відфільтровують, промивають і обробляють розчином сульфатної кислоти (2). Оксалатну кислоту, яка виділилась при цьому в кількості, еквівалентній солі кальцію, відтитровують стандартним розчином калію перманганату (3):



Визначення кінцевої точки титрування в оксред-методах здійснюють безіндикаторним методом або за допомогою специфічних та оксред-індикаторів.

Безіндикаторні методи використовують тоді, коли титрант забарвлений, а продукт його реакції з досліджуваною речовиною — безбарвний (перманганатометрія), або в тому випадку, коли продукт реакції має інтенсивне забарвлення (йодометрія, броматометрія).

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

Зворотні оксеред-індикатори — це індикатори, які помітно і зворотно змінюють свій колір у залежності від зміни окисно-відновного потенціалу системи. Діапазон значень величини оксеред-потенціалу, в яких проходить зміна кольору оксеред-індикатору, називають інтервалом його переходу. Інтервал переходу оксеред-індикатору знаходиться в межах:

$$E = E_{\text{Ind}}^0 \pm \frac{0,059}{n} \quad (\text{при } 25^\circ),$$

де n — кількість електронів, які беруть участь у реакції окиснення-відновлення індикатору.

Вибір оксеред-індикаторів здійснюють за кривими титрування при умові, що інтервал переходу індикатору знаходиться в межах стрибка титрування. У тому випадку, коли криву титрування не будують, оксеред-індикатори вибирають при порівнянні оксеред-потенціалів системи та індикатору.

У деяких методах використовують зворотні рН-індикатори, які руйнуються надлишком титранту, унаслідок чого їх забарвлення незворотно змінюється. Наприклад, у броматометрії як індикатор використовують метиловий оранжевий або метиловий червоний.

Крім внутрішніх індикаторів, у методах окисно-відновного титрування використовують зовнішні та змішані індикатори, наприклад, в нітритометричному методі аналізу.

При проведенні розрахунків результатів аналізу в методах окисно-відновного титрування визначають фактор еквівалентності, враховуючи число прийнятих чи відданих електронів n : $f_{\text{екв}} = 1/n$.

ПЕРМАНГНАТОМЕТРІЯ

Перманганатометрія — метод, побудований на використанні калію перманганату як титранту для визначення сполук, що мають відновні властивості.

Продукти відновлення перманганат-іонів можуть бути різними залежно від рН середовища:

— в сильнокислому середовищі:



— в слабкокислому або нейтральному середовищі:

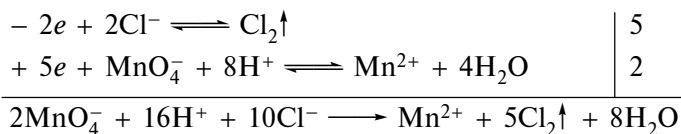


— слаболужному середовищі:



Для аналізу частіш за все використовують окисні властивості MnO_4^- -іонів у кислому середовищі, тому що продуктом їх відновлення в такому випадку є безкольорові Mn^{2+} -іони (на відміну від бурого осаду MnO_2), на фоні яких виразно видно забарвлення від надлишкової краплі розчину титранту.

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



Тобто калію перманганат використовується як на окиснення досліджуваної речовини, так і на окиснення Cl^- -іонів, і результати титрування виявляються завищеними.

Титрант методу — розчин 0,1 моль/дм³ калію перманганату — готують як вторинний стандартний розчин і стандартизують за стандартними речовинами: оксалатною кислотою, натрію оксалатом, арсену (III) оксидом, сіллю Мора тощо.

Встановлення кінцевої точки титрування виконується безіндикаторним (за забарвленням надлишком перманганат-іонів), потенціометричним або амперометричним методами.

Перманганатометричним методом можна визначати ряд відновників: H_2O_2 , NO_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Fe^{2+} та інші, Ca^{2+} в різних препаратах; MnO_2 , PbO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та інші окисники зворотним титруванням. Другим стандартним розчином у цьому випадку є розчин відновника (частіше — оксалатної кислоти або солі Мора).

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ _____

Лабораторна робота № 1 ПРИГОТУВАННЯ РОЗЧИНУ 0,01 моль/дм³ КАЛІЮ ПЕРМАНГАНАТУ

$$E_M(\text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1/5.$$

РЕАКТИВИ

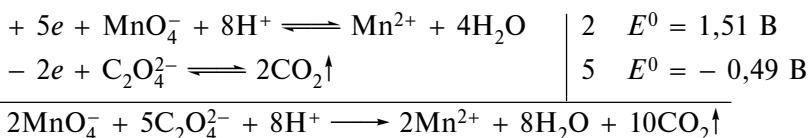
Калію перманганат, ч. д. а.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

3,3 г калію перманганату зважують на технічних терезах, переносять у конічну колбу місткістю 2 дм³, розчиняють у 1 дм³ води, кип'ятять розчин 10 хв, після чого колбу закривають скляною пробкою. Після двох діб розчин фільтрують крізь скляний фільтр № 2 в посуд для зберігання розчину.

Лабораторна робота № 2
СТАНДАРТИЗАЦІЯ РОЗЧИНУ КАЛІЮ ПЕРМАНГАНАТУ

В основу визначення покладено рівняння реакції:



$$E_M(\text{KMnO}_4) = M(\text{KMnO}_4) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1/5.$$

$$E_M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) = M(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1/2.$$

РЕАКТИВИ

Калію перманганат, 0,1 моль/дм³ розчин;
кислота сульфатна, 1 моль/дм³ розчин;
натрію оксалат, ч. д. а.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

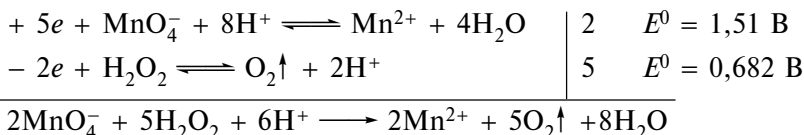
Розраховану точну наважку натрію оксалату переносять у мірну колбу місткістю 100 см³, розчиняють у 80 см³ розчину 1 моль/дм³ сульфатної кислоти і доводять об'єм розчину кислотою до мітки. Розчин перемішують і в конічну колбу для титрування відбирають піпеткою аліквотну частину розчину (20,00 см³), нагрівають до 70 °С і повільно титрують приготовленим розчином калію перманганату до одержання слабо-рожевого забарвлення, стійкого не менше 15 с.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують молярну концентрацію речовини еквівалента калію перманганату і поправковий коефіцієнт *K*.

Лабораторна робота № 3
ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ГІДРОГЕНУ ПЕРОКСИДУ
В ОБ'ЄМІ МІРНОЇ КОЛБИ

В основу визначення покладено рівняння реакції:



$$E_M(\text{H}_2\text{O}_2) = M(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1/2.$$

РЕАКТИВИ

Калію перманганат, 0,1 моль/дм³ розчин;
кислота сульфатна, 1 моль/дм³ розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

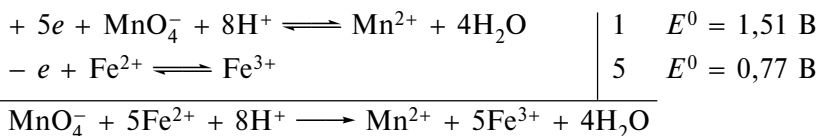
У мірну колбу місткістю 100 см³ поміщають аліквотний об'єм досліджуваного розчину гідрогену пероксиду, доводять об'єм розчину водою до мітки і перемішують. У колбу для титрування мірною піпеткою відбирають аліквотну частину одержаного розчину (20,00 см³), додають 10—15 см³ розчину 1 моль/дм³ сульфатної кислоти і титрують розчином 0,1 моль/дм³ калію перманганату до одержання слабо-рожевого забарвлення, стійкого не менше 15 с.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують вміст гідрогену пероксиду в об'ємі мірної колби.

Лабораторна робота № 4
ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ ФЕРУМ(II)-ІОНА
В СОЛІ МОРА

В основу визначення покладено рівняння реакції:



$$E_M(\text{Fe}^{2+}) = A(\text{Fe}^{2+}) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1.$$

$$E_M[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = M[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1.$$

РЕАКТИВИ

Калію перманганат, 0,1 моль/дм³ розчин;
сіль Мора, ч. д. а.;
кислота сульфатна, 1 моль/дм³ розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

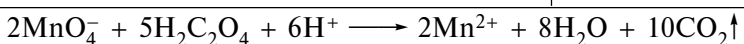
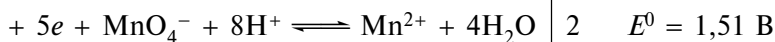
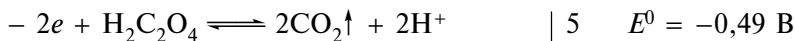
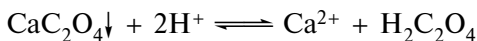
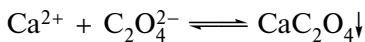
Розраховану точну наважку солі Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ поміщають у колбу для титрування, розчиняють у 20–25 см³ розчину 1 моль/дм³ сульфатної кислоти і титрують стандартним розчином 0,1 моль/дм³ калію перманганату до появи слабо-рожевого забарвлення, стійкого не менше 15 с.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують масову відсоткову частку ферум(II)-іона в солі Мора.

Лабораторна робота № 5
ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ
КАЛЬЦІУ ЛАКТАТУ В ПРЕПАРАТІ

Визначення кальцію в різних сполуках, у тому числі лікарських препаратах (наприклад, у $(\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO})_2\text{Ca} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — кальцію лактаті проводять непрямим шляхом. Воно засноване на осадженні кальцію у вигляді малорозчинного кальцію оксалату, подальшому розчиненні осаду в розведеній сульфатній кислоті і титруванні оксалатної кислоти, що виділилась, розчином калію перманганату:



$$E_M(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CaO}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = M(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CaO}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1/2.$$

РЕАКТИВИ

Калію перманганат, 0,1 моль/дм³ розчин;
кислота хлоридна, концентрована;

кислота сульфатна, 1 моль/дм³ розчин;
 розчин амоніаку, 5 %;
 амонію оксалат, 0,1 і 5 %-ві розчини;
 метиловий оранжевий, 0,1 %-вий розчин.

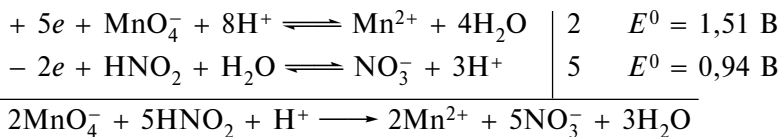
МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

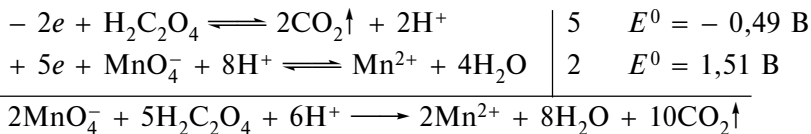
Розраховану точну наважку кальцію лактату переносять у хімічну склянку і розчиняють у 15—20 см³ гарячої води. Після охолодження розчину до нього додають 5 см³ концентрованого розчину хлоридної кислоти, 2 краплі розчину метилового оранжевого і 30 см³ 5 %-вого розчину амонію оксалату. Розчин нагрівають до 70—80 °С і додають краплями при перемішуванні розчин амоніаку до переходу червоного забарвлення розчину в жовте. Осад дають дозріти, склянку видержують на пісчаній бані протягом 1—2 год. Розчин охолоджують і декантують рідину, що залишилась, через паперовий фільтр. Осад промивають декантацією 3—4 рази холодним 0,1 %-вим розчином амонію оксалату до негативної реакції на хлорид-іони. Потім осад змивають водою за допомогою промивальниці з фільтра в склянку. Осад у склянці обробляють невеликими порціями гарячого розчину 1 моль/дм³ сульфатної кислоти до його повного розчинення. Розчин нагрівають до 70—80 °С і повільно титрують стандартним розчином калію перманганату до появи слабо-рожевого забарвлення. Після цього скидають фільтр у розчин і перемішують, якщо розчин знебарвлюється, продовжують титрувати до стійкого (протягом не менше 15 с) слабо-рожевого забарвлення.

Розраховують масову відсоткову частку кальцію лактату в препараті.

Лабораторна робота № 6 ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСТОКОВОЇ ЧАСТКИ КАЛІЮ НІТРИТУ В ПРЕПАРАТІ

Враховуючи леткість нітритної кислоти застосовують метод зворотного титрування. Як другий стандартний розчин використовують розчин натрію оксалату. В основу визначення покладено рівняння реакцій:





$$E_M(\text{KNO}_2) = M(\text{KNO}_2) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1/2.$$

РЕАКТИВИ

Калію перманганат, 0,1 моль/дм³ розчин;
натрію оксалат, 0,1 моль/дм³ розчин;
кислота сульфатна, 1 моль/дм³ розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Розраховану точну наважку калію нітриту переносять у мірну колбу місткістю 100 см³, розчиняють у воді і доводять розчин водою до мітки. Дві бюретки заповнюють стандартними розчинами: першу — розчином 0,1 моль/дм³ калію перманганату, другу бюретку — розчином 0,1 моль/дм³ натрію оксалату*.

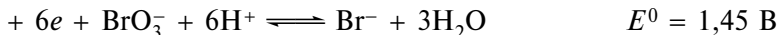
У конічну колбу для титрування з бюретки відміряють 30,00 см³ розчину КМnO₄, потім додають до розчину 10 см³ гарячої розведеної (1 : 9) сульфатної кислоти, аліквотну частину приготовленого розчину КNO₂ і перемішують. Після чого додають 10,00 см³ розчину натрію оксалату (до знебарвлення) і надлишок розчину натрію оксалату відтитрують розчином калію перманганату до стійкого (протягом 15 с) слабо-рожевого забарвлення. Враховують весь об'єм розчину калію перманганату.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують масову відсоткову частку калію нітриту.

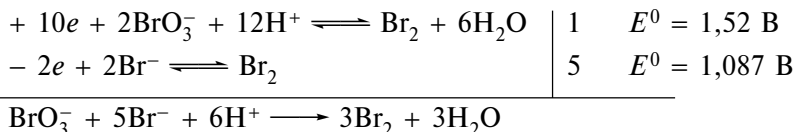
БРОМАТОМЕТРІЯ

Метод ґрунтується на застосуванні калію бромату (V) як титранту-окисника для визначення відновників:



Бромат-іони в кислому середовищі в присутності бромід-іонів виділяють вільний дибром:

* Приготування розчину 0,1 моль/дм³ натрію оксалату: 1,68 г (точна наважка) натрію оксалату зважують на аналітичних терезах і переносять у мірну колбу місткістю 50,00 см³. Розчиняють у невеликій кількості води і доводять об'єм розчину водою до мітки. Розраховують точну концентрацію розчину і поправковий коефіцієнт *K*.



Розчин, що містить бромат(V)- і бромід-іони, у кислому середовищі поводить себе як розчин диброму і застосовується для визначення:

— похідних ароматичних амінів та фенолів (див. лабораторну роботу № 4);

— відновників (As (III), Sb (III), Sn^{2+} , N_2H_4 тощо).

Титрантом методу є розчин калію бромату (V) KBrO_3 , який можна готувати як розчин із встановленим титром. Точну концентрацію в цьому випадку визначають йодометрично (див. лабораторну роботу № 2). ДФУ рекомендує готувати розчин первинної стандартизації, тому що калію бромат (V) відповідає вимогам до стандартних речовин.

Як індикатори в броматометрії використовують: метиловий червоний, метиловий оранжевий, індиго сульфокислоту, які незворотно окиснюються до безбарвних продуктів від надлишкової краплі титранту.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1 ПРИГОТУВАННЯ РОЗЧИНУ 0,1 моль/дм³ КАЛІЮ БРОМАТУ (V)

$$E_M(\text{KBrO}_3) = M(\text{KBrO}_3) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1/6.$$

РЕАКТИВИ

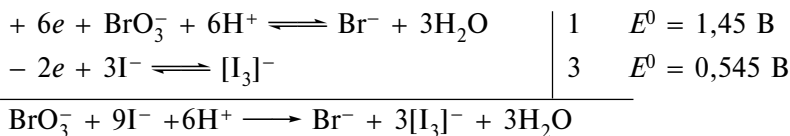
Калію бромат (V), х. ч.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

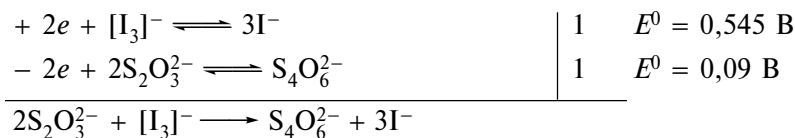
2,8 г калію бромату (V) зважують на технічних терезах, розчиняють у воді в мірному стакані і доводять об'єм розчину водою до 1 дм³. Переливають у посуд для зберігання розчину.

Лабораторна робота № 2 СТАНДАРТИЗАЦІЯ РОЗЧИНУ КАЛІЮ БРОМАТУ (V)

Стандартизацію проводять йодометричним методом за способом заміщення. При цьому відбувається реакція:



Дійод, який вивільнюється, відтитрують розчином натрію тіосульфату:



$$E_M(\text{KBrO}_3) = M(\text{KBrO}_3) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1/6.$$

РЕАКТИВИ

Калію бромат (V), 0,1 моль/дм³ розчин;
кислота хлоридна, 8,2 %-вий розчин;
калію йодид, 20 %-вий розчин;
натрію тіосульфат, 0,1 моль/дм³ розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Аліквотну частину приготовленого розчину калію бромату (V) піпеткою переносять у колбу з притертою пробкою, додають приблизно 100 см³ води, 5 см³ хлоридної кислоти, 10 см³ розчину калію йодиду, закривають пробкою, збовтують і залишають на 5 хв у захищеному від світла місці. Дійод, який виділився, титрують стандартним розчином натрію тіосульфату до світло-жовтого забарвлення, потім додають 2—3 см³ розчину крохмалю і синій розчин титрують до знебарвлення.

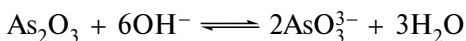
Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Обчислюють молярну концентрацію речовини еквівалента калію бромату (V) у розчині і поправковий коефіцієнт *K*.

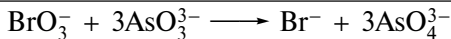
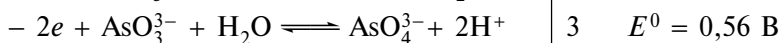
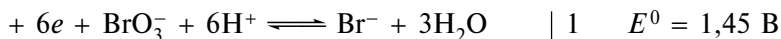
Лабораторна робота № 3 ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ АРСЕНУ (III) ОКСИДУ В ПРЕПАРАТІ

В основу визначення покладено рівняння реакцій 1 і 2:

1) розчинення арсену (III) оксиду



2) окиснення арсену (III) до арсену (V)



$$E_M(\text{As}_2\text{O}_3) = M(\text{As}_2\text{O}_3) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1/4.$$

РЕАКТИВИ

Калію бромат (V), 0,1 моль/дм³ розчин;

натрій гідроксид, 10 %-вий розчин;

кислота сульфатна концентрована, ч. д. а.;

калію бромід, ч. д. а.;

метиловий червоний, 0,1 %-вий розчин в 60 %-вому етанолі.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Розраховану точну наважку препарату переносять у конічну колбу для титрування і розчиняють в 2—3 см³ розчину натрію гідроксиду.

До розчину послідовно додають 50 см³ води і 10 см³ концентрованої сульфатної кислоти. Розчин нагрівають до кипіння, додають 0,5 г калію броміду і титрують стандартним розчином калію бромату (V). Наприкінці титрування додають 2—3 краплі метилового червоного і титрують краплями до знебарвлення розчину.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

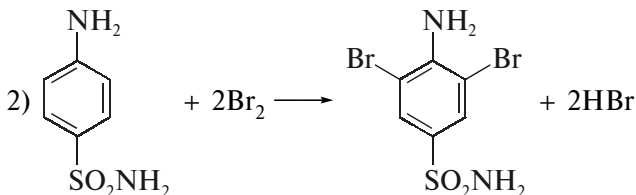
Розраховують масову відсоткову частку арсену (III) оксиду в препараті.

Лабораторна робота № 4 ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ СТРЕПТОЦИДУ В ПРЕПАРАТІ

Визначення ґрунтується на реакціях 1 і 2, що перебігають послідовно:



Дибром, що виділився в результаті взаємодії бромат(V)-іонів з бромід-іонами в кислому середовищі, вступає в реакцію бромовання стрептоциду:



$$E_M(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}) = M(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1/4.$$

РЕАКТИВИ

Калію бромат (V), 0,1 моль/дм³ розчин;
 кислота сульфатна, 2 моль/дм³ розчин;
 калію бромід, 5 %-вий розчин;
 метиловий оранжевий, 0,1 %-вий розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

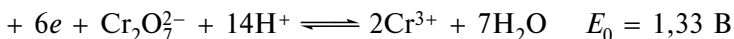
Розраховану точну наважку стрептоциду переносять у колбу для титрування і розчиняють в 60 см³ розчину 2 моль/дм³ сульфатної кислоти. До приготовленої суміші додають 15 см³ розчину калію броміду, 5 крапель розчину метилового оранжевого і повільно, при енергійному перемішуванні, титрують стандартним розчином калію бромату (V) до знебарвлення рожевого кольору розчину.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують масову відсоткову частку стрептоциду.

ХРОМАТОМЕТРІЯ

Метод побудований на використанні дикалію дихромату як титранту-окисника для визначення відновників у кислому середовищі. При цьому відбувається відновлення дихромат-іонів до хром(III)-іонів:



Стандартний розчин $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ готують як розчин первинної стандартизації. Як індикатори використовують дифеніламін та інші оксеред-індикатори. Метод застосовується для визначення Fe^{2+} -, Sn^{2+} -іонів, катіонів, що утворюють малорозчинні хромати, наприклад: Ba^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ ; органічних сполук, що легко окиснюються дикалію дихроматом до CO_2 і H_2O , наприклад, метанол.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1 ПРИГОТУВАННЯ РОЗЧИНУ 0,1 моль/дм³ ДИКАЛІЮ ДИХРОМАТУ

$$E_M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1/6.$$

РЕАКТИВИ

Дикалію дихромат, х. ч.

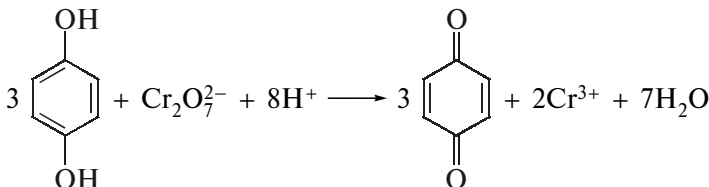
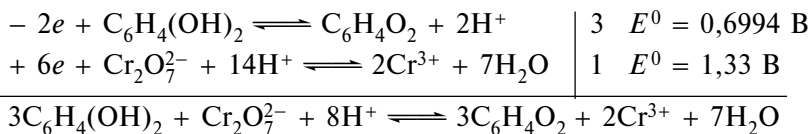
МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Розраховану точну наважку дикалію дихромату, перекристалізованого з гарячої води і висушеного при 130—150 °С до сталого значення маси, розчиняють у воді в мірній колбі, доводять об'єм розчину водою до мітки, перемішують і зливають у посуд для зберігання.

Розраховують молярну концентрацію речовини еквівалента дикалію дихромату в розчині і поправковий коефіцієнт K .

Лабораторна робота № 2 ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ ГІДРОХІНОНУ В ХІНГІДРОНІ

В основу визначення покладено рівняння реакцій:



$$E_M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1/6.$$

$$E_M[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2] = M[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2] \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1/2.$$

РЕАКТИВИ

Дикалію дихромат, 0,1 моль/дм³ розчин;
кислота хлоридна, 4 моль/дм³ розчин;
дифеніламін, 1 %-вий розчин у концентрованій H_2SO_4 .

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

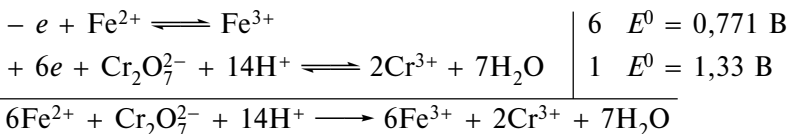
Розраховану точну наважку хінгідрону переносять у конічну колбу для титрування і розчиняють в 20—30 см³ гарячої води. Потім додають 15—20 см³ хлоридної кислоти, 3 краплі розчину дифеніламіну і гарячий розчин (40—60 °С) титрують стандартним розчином дикалію дихромату до переходу забарвлення з темно-зеленого до фіолетового. Поблизу точки еквівалентності розчин титранту додають повільно, із швидкістю не більше 1 краплі за 10 с.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують масову відсоткову частку гідрокінону в хінгідроні.

Лабораторна робота № 3
ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ
Fe²⁺-ІОНІВ У ФЕРУМУ (II) СУЛЬФАТІ

В основу визначення покладено рівняння реакції:



$$E_M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1/6.$$

$$E_M(\text{Fe}^{2+}) = A(\text{Fe}^{2+}) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1.$$

РЕАКТИВИ

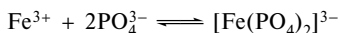
Дикалію дихромат, 0,1 моль/дм³ розчин;
кислота сульфатна, 2 моль/дм³ розчин;
кислота фосфатна, концентрована;
натрію (барію) дифеніламісульфонат, 0,05 %-вий розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Розраховану точну наважку феруму (II) сульфату поміщають у мірну колбу і розчиняють у 30 см³ дистильованої води, до якої додають 30 см³ розчину сульфатної кислоти і 20 см³ концентрованої фосфатної кислоти*.

Вміст колби ретельно збовтують, охолоджують до кімнатної температури і доводять об'єм розчину водою до мітки. Мірною пі-

*Фосфатну кислоту додають для зв'язування Fe³⁺-іонів, що утворюються, з метою їх маскування:



петкою відбирають аліквотну частину розчину в колбу для титрування, додають декілька крапель розчину натрію дифеніламіносulfонату і титрують стандартним розчином $K_2Cr_2O_7$ від зеленого до фіолетового забарвлення.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують масову відсоткову частку Fe^{2+} -іонів у феруму (II) сульфаті.

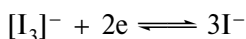
ЙОДОМЕТРИЯ

Йодометричний метод аналізу побудований на використанні окисно-відновних властивостей системи $[I_3]^-/3 I^-$.

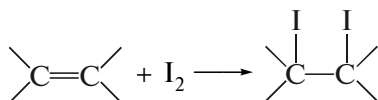
Порівняно невелика величина стандартного потенціалу системи $[I_3]^-/3 I^-$ ($E^0 = 0,545$ В) показує, що існує ряд відновників ($E^0 < 0,545$ В), які спроможні окиснюватися вільним дійодом, і ряд окисників ($E^0 > 0,545$ В), що здатні відновлюватись йодид-іонами.

Ці властивості окред-пари $[I_3]^-/3I^-$ використовують у титриметричному аналізі для визначення відновників, які окиснюють розчином йоду, та для визначення окисників, що відновлюють йодид-іонами.

Окисно-відновні процеси, що перебігають при йодометричних визначеннях, можна представити такою напівреакцією:



Крім того, дійод здатний вступати в реакції приєднання, які використовують в аналітичній хімії для визначення подвійних зв'язків у ненасичених органічних сполуках:



Ступінь ненасиченості органічних сполук визначають йодним числом, тобто кількістю дійоду у відсотках, яку приєднує речовина.

Дійод здатний також вступати в реакції заміщення атомів гідрогену в ароматичних та гетероциклічних сполуках (феноли, дифеноли, ароматичні аміни та інші), що використовують для кількісного визначення цих речовин.

Титранти методу

В йодометрії використовують два титранти:

- розчин натрію тіосульфату (при визначенні окисників);
- розчин йоду в калію йодиді (при визначенні відновників).

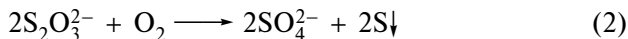
Розчин натрію тіосульфату (0,05—0,1 моль/дм³)

Натрію тіосульфат не є стандартною речовиною, тому що легко залишає кристалізаційну воду, а його водні розчини нестійкі й змінюють концентрацію під впливом таких факторів:

- натрію тіосульфат реагує з карбону (IV) оксидом, що присутній у воді:



- окиснюється киснем повітря:



- титрант розкладають тіобактерії; цей процес прискорює освітлення, але він пригноблюється в присутності антисептика — ртуті (II) дийодиду.

Унаслідок першої реакції молярна концентрація приготовленого розчину зростає, а двох останніх — зменшується. Тому з натрію тіосульфату готують вторинний стандартний розчин. До його стандартизації приступають через 1—2 доби після виготовлення і концентрацію розчину періодично перевіряють.

Стандартизувати приготовлений розчин натрію тіосульфату можна:

- за стандартними речовинами — калію йодатом, калію броматом, калію гексаціанофератом (III), дикалію дихроматом;
- стандартними розчинами — йоду, калію перманганату тощо.

Зберігати виготовлений розчин титранту треба в склянках з темного скла, у захищеному від світла місці, без доступу кисню.

Розчин йоду (0,05—0,1 моль/дм³)

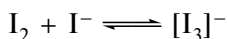
Розчин йоду можна готувати як з приготовленим (первинний стандартний розчин), так і з встановленим (вторинний стандартний розчин) титром.

Стандартний розчин йоду з приготовленим титром готують по точній навазці хімічно чистого дийоду, який одержують сублімацією.

Дийод леткий, його пари отруйні, викликають корозію металів, і тому всі операції з ним належить проводити під тягою. Вно-

сити дийод у вагову кімнату і зважувати на аналітичних терезах належить тільки в зачинених посудинах. Концентрація дийоду може змінюватися внаслідок леткості, тому з нього частіше готують вторинний стандартний розчин.

Через те що дийод у воді малорозчинний, його наважку розчиняють у концентрованому розчині калію йодиду, з яким він утворює розчинні комплексні іони червоно-бурого кольору:



Утворення комплексу $[\text{I}_3]^-$ підвищує розчинність дийоду у воді і зменшує його леткість. Стандартизувати приготовлений розчин можна:

— за стандартними речовинами: барію (II) тіосульфатом, арсену (III) оксидом, гідразину сульфатом;

— за стандартним розчином: натрію тіосульфатом.

Приготовлений розчин зберігають у склянках з темного скла з притертою пробкою в захищеному від світла місці.

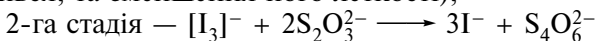
У йодометрії можливе пряме, зворотне та замісникове титрування.

Пряме титрування. Методом прямого йодометричного титрування визначають сильні відновники (SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_2 , аскорбінову кислоту та інші), що здатні відновлювати дийод до йодид-іонів. Цим методом визначають також дийод та його концентрацію в розчинах, як титрант використовують стандартний розчин натрію тіосульфату.

Зворотне титрування. Методом зворотного титрування в йодометрії визначають відновники, які повільно реагують з дийодом (S^{2-} , глюкоза, антипірін та ін.). До речовини, що аналізують, додають надлишок стандартного розчину йоду та через деякий час, достатній для перебігу реакції, залишок йоду відтитрують стандартним розчином натрію тіосульфату.

Замісникове титрування. При визначенні сильних окисників їх заміщають у кислому середовищі еквівалентною кількістю йоду (що виділився при взаємодії з калію йодидом), останній титрують стандартним розчином натрію тіосульфату. Схематично визначення окисників йодометричним методом можна подати таким чином:

1-ша стадія — окисник + надлишок $\text{KI} + \text{H}^+ \longrightarrow [\text{I}_3]^-$ (надлишок калію йодиду необхідний для розчинення дийоду, що виділився, та зменшення його леткості);



Метод використовують для визначення окисників, наприклад KMnO_4 , KClO_3 , активного хлору в білильному вапні, H_2O_2 , солей ферум(III)-, Cu(II) -іонів та ін.

Кінцеву точку титрування в йодометрії визначають:

— без індикатору: розчин йоду в калію йодиді має інтенсивне забарвлення, тому при титруванні розчином йоду остання крапля його забарвлює розчин, що титрується, у світло-жовтий колір;

— без індикатору (у присутності органічних розчинників): для визначення моменту еквівалентності в йодометрії використовують органічні розчинники, що не змішуються з водою: бензен, хлороформ, CCl_4 та інші, в яких діод розчинний краще, ніж у воді, і забарвлює їх у червоно-фіолетовий колір, що дозволяє виявити меншу кількість його, ніж з крохмалем, і виконувати визначення в сильноокислому середовищі;

— з індикатором: 0,5 %-вим розчином крохмалю. У присутності крохмалю, який з діодом утворює сполуку інтенсивного синього кольору, кінцева точка титрування визначається дуже чітко. При титруванні відновників розчином йоду крохмаль додають одразу, до початку титрування, і титрують безбарвний розчин до появи синього забарвлення. Якщо титрують розчин йоду розчином натрію тіосульфату, крохмаль додають після того, як основна маса йоду відтитрована і бурий колір розчину зміниться на світло-жовтий. Цієї миті додають у розчин індикатор та продовжують титрувати до знебарвлення синього кольору розчину. У цьому випадку додавання крохмалю до початку титрування призводить до одержання завищених результатів.

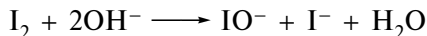
Умови йодометричних визначень

При створенні необхідних умов титрування враховують властивості титрантів, індикатору та речовин, що аналізують, тому розрізняють: умови прямого титрування; умови зворотного титрування; умови замісникового титрування.

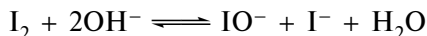
Умови прямого титрування

1. Титрування виконують на холоді, тому що діод — летка речовина, і при нагріванні знижується чутливість крохмалю як індикатору.

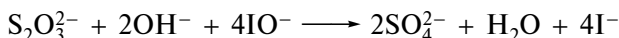
2. Середовище розчину, що титрується, повинне бути кислим або нейтральним, тому що в лужному середовищі перебігає реакція дисмутації діоду:

**Умови зворотного титрування**

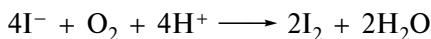
1. Титрування виконують на холоді.
2. Середовище розчину, що титрують, повинно бути близьким до нейтрального, тому що в лужному середовищі перебігає реакція дисмутації дийоду:



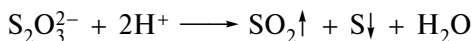
що викликає побічну реакцію:



у кислому середовищі можливий перебіг побічної реакції



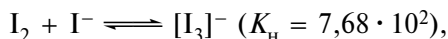
а також розкладення титранту $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



Якщо під час перебігу реакції утворюються гідроген(1+)-іони, їх зв'язують додаванням до розчину натрію гідрогенкарбонату:

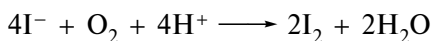
**Умови замісничого титрування (при визначенні окисників)**

1. Титрування виконують на холоді.
2. Середовище розчину, що титрується, повинно бути кислим або нейтральним, тому що в лужному середовищі перебігає реакція дисмутації дийоду.
3. Додавати надлишок калію йодиду, з яким дийод, що виділився, утворює комплекс:



що підвищує розчинність дийоду у воді та знижує його леткість.

4. Після додавання калію йодиду реакційну суміш витримують у темному місці для запобігання побічної реакції:



5. Титрують дийод, що виділився, по завершенні реакції через 10—15 хв після додавання до окисника розчину калію йодиду, тому що реакція між ними перебігає повільно.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1 ПРИГОТУВАННЯ РОЗЧИНУ 0,1 моль/дм³ НАТРІЮ ТІОСУЛЬФАТУ

$$E_M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1.$$

РЕАКТИВИ

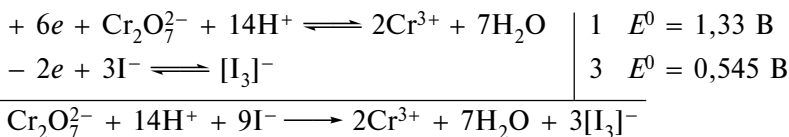
Натрію тіосульфат, х. ч.;
натрію карбонат безводний, х. ч.;
меркурію (II) йодид, х. ч.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Розраховану наважку натрію тіосульфату зважують на технічних терезах, переносять у мірний стакан, розчиняють у свіжопревареній охолодженій воді, додають 0,1 г натрію карбонату безводного*, 10 мг меркурію (II) йодиду** і доводять об'єм розчину до 1 дм³, перемішують і переливають приготовлений розчин у посуд для зберігання.

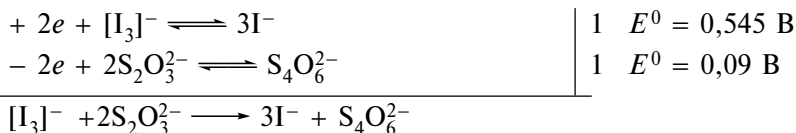
Лабораторна робота № 2 СТАНДАРТИЗАЦІЯ РОЗЧИНУ НАТРІЮ ТІОСУЛЬФАТУ ЗА ДИКАЛІЮ ДИХРОМАТОМ

В основу визначення покладено такі рівняння реакцій:



* Na_2CO_3 додають для зв'язування CO_2 повітря, що запобігає розкладенню натрію тіосульфату карбону (IV) оксидом: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{NaHSO}_3 + \text{NaHCO}_3 + \text{S}\downarrow$.

** HgI_2 додають для запобігання розкладення розчину натрію тіосульфату тіобактеріями.



$$E_M(K_2Cr_2O_7) = M(K_2Cr_2O_7) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1/6.$$

РЕАКТИВИ

Дикалію дихромат, х. ч.;
 калію йодид, х. ч.;
 кислота сульфатна, 1 моль/дм³ розчин;
 крохмаль, 0,5 %-вий розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Розраховану точну наважку дикалію дихромату переносять у мірну колбу, розчиняють у дистильованій воді, доводять об'єм розчину водою до мітки, ретельно перемішують. Піпеткою відбирають аліквотний об'єм приготовленого розчину, переносять у колбу з притертою пробкою, додають 2 г калію йодиду, 10—15 см³ розчину сульфатної кислоти, перемішують і залишають на 10—15 хв у темному місці. Потім пробку над колбою змивають дистильованою водою, додають приблизно 200 см³ дистильованої води і титрують розчином натрію тіосульфату до блідо-жовтого забарвлення; потім додають 2 см³ розчину крохмалю і продовжують титрувати до переходу синього забарвлення розчину в блідо-зелене від однієї краплі розчину натрію тіосульфату.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують молярну концентрацію речовини еквівалента натрію тіосульфату в розчині і поправковий коефіцієнт K .

Лабораторна робота № 3 ПРИГОТУВАННЯ РОЗЧИНУ 0,1 моль/дм³ ЙОДУ

$$E_M(I_2) = M(I_2) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1/2.$$

РЕАКТИВИ

Йод, ч.;
 калію йодид, х. ч.

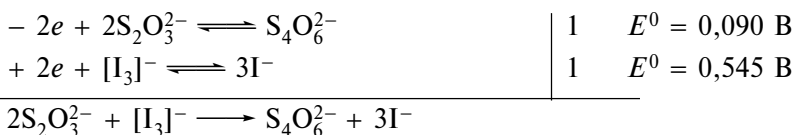
МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

На технічних терезах зважують 36 г калію йодиду, переносять у мірний стакан і розчиняють у 50 см³ дистильованої води, потім (на цих же терезах) у бюксі зважують розраховану наважку йоду і розчиняють її в розчині калію йодиду, переносять у мірний ста-

кан, доводять об'єм розчину до 1 дм³ і переливають його в посуд з темного скла для зберігання.

Лабораторна робота № 4
СТАНДАРТИЗАЦІЯ РОЗЧИНУ 0,1 моль/дм³ ЙОДУ
ЗА СТАНДАРТНИМ РОЗЧИНОМ НАТРІЮ ТІОСУЛЬФАТУ

В основу визначення покладено таке рівняння реакції:



РЕАКТИВИ

Натрію тіосульфат, 0,1 моль/дм³ розчин;
крохмаль, 0,5 %-вий розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Одну бюретку заповнюють приготовленим розчином йоду, другу — стандартним розчином натрію тіосульфату. У колбу для титрування відміряють точний об'єм розчину натрію тіосульфату (20,00; 21,00; 22,00 см³), додають 2 см³ розчину крохмалю і титрують розчином йоду до забарвлення розчину в синій колір від однієї краплі титранту. Об'єми розчину йоду, що пішли на титрування, перераховують на 20,00 см³ розчину натрію тіосульфату.

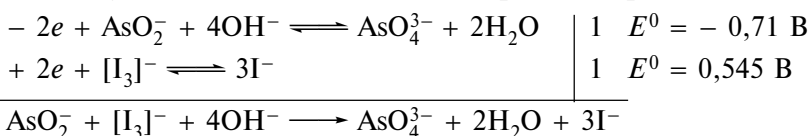
Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують молярну концентрацію речовини еквівалента йоду в розчині і поправковий коефіцієнт K .

Визначення відновників йодометричним методом

Лабораторна робота № 5
ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ
НАТРІЮ АРСЕНІТУ В ПРЕПАРАТІ

В основу визначення покладено таке рівняння реакції:



$$E_M(\text{NaAsO}_2) = M(\text{NaAsO}_2) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1/2.$$

РЕАКТИВИ

Йод, 0,1 моль/дм³ розчин;
натрію гідрогенкарбонат, насичений розчин;
крохмаль, 0,5 %-вий розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

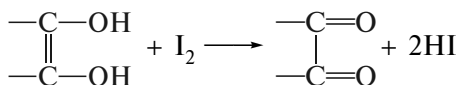
Розраховану точну наважку натрію арсеніту переносять у конічну колбу для титрування, розчиняють в об'ємі води, зручному для титрування, додають 10 см³ насиченого розчину натрію гідрогенкарбонату, 2 см³ розчину крохмалю і титрують стандартним розчином йоду до забарвлення розчину в синій колір.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують масову відсоткову частку натрію арсеніту.

Лабораторна робота № 6
ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ
АСКОРБІНОВОЇ КИСЛОТИ В ПРЕПАРАТІ

В основу визначення покладено реакцію окиснення ендіольного угруповання аскорбінової кислоти:



$$E_M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1/2.$$

РЕАКТИВИ

Йод, 0,1 моль/дм³ розчин;
крохмаль, 0,5 %-вий розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

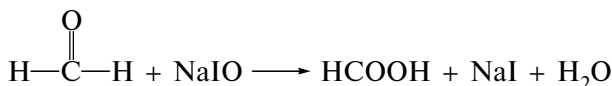
Розраховану точну наважку аскорбінової кислоти переносять у конічну колбу, розчиняють в об'ємі води, зручному для титрування, додають 2 см³ крохмалю і титрують стандартним розчином йоду до з'явлення синього забарвлення розчину.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

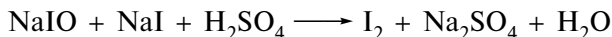
Розраховують масову відсоткову частку аскорбінової кислоти.

Лабораторна робота № 7
ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСТОКОВОЇ ЧАСТКИ
ФОРМАЛЬДЕГІДУ У ФОРМАЛІНІ (ЗВОРОТНЕ ТИТРУВАННЯ)

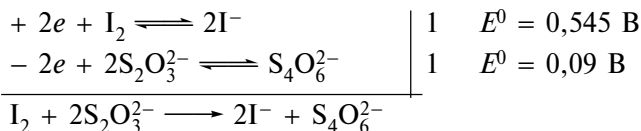
В основу визначення покладено реакції окиснення формальдегіду надлишком йоду в лужному середовищі*:



При підкисленні розчину сульфатною кислотою з надлишку NaIO виділяється вільний дийод:



який відтитровують стандартним розчином натрію тіосульфату:



$$E_M(\text{CH}_2\text{O}) = M(\text{CH}_2\text{O}) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1/2.$$

РЕАКТИВИ

Йод, 0,1 моль/дм³ розчин;
натрію тіосульфат, 0,1 моль/дм³ розчин;
натрію гідроксид, 2 моль/дм³ розчин;
кислота сульфатна, 0,5 моль/дм³ розчин;
крохмаль, 0,5 %-вий розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Розраховану точну наважку формаліну зважують у бюксі на аналітичних терезах, кількісно переносять у мірну колбу, доводять об'єм розчину дистильованою водою до мітки і ретельно перемішують. Відбирають піпеткою аліквотний об'єм приготовленого розчину, переносять у колбу з притертою пробкою, додають з бюретки 20,00 см³ стандартного розчину йоду, 10 см³ розчину натрію гідроксиду, енергійно перемішують і залишають у темному місці на 10 хв. Потім пробку над колбою змивають дистильованою водою, додають 10 см³ розчину сульфатної кислоти і титрують йод, що виділився, стандартним розчином натрію тіосульфату до світло-жовтого забарвлення розчину, після цього до-

* Формальдегід окиснюється NaIO, що утворюється при реакції взаємодії дийоду з натрію гідроксидом.

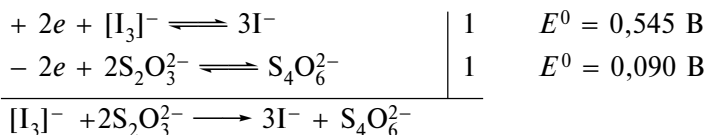
дають 1 см³ розчину крохмалю і продовжують титрувати до знебарвлення розчину.

Розраховують масову відсоткову частку формальдегіду.

Визначення окисників йодометричним методом

Лабораторна робота № 8 ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ ЙОДУ В ПРЕПАРАТІ

В основу визначення покладено таке рівняння реакції:



$$E_M(I_2) = M(I_2) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1/2.$$

РЕАКТИВИ

Натрію тіосульфат, 0,1 моль/дм³ розчин;

калію йодид, 20 %-вий розчин;

крохмаль, 0,5 %-вий розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

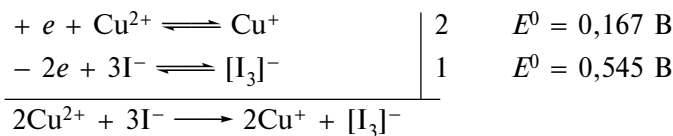
У колбу з притертою пробкою приливають 20,0 см³ розчину калію йодиду і зважують на аналітичних терезах, переносять у колбу розтертий у ступці йод і знову зважують. Отриманий розчин ретельно перемішують, додають 20 см³ дистильованої води і титрують стандартним розчином натрію тіосульфату до світло-жовтого забарвлення; потім додають 2 см³ розчину крохмалю і продовжують титрувати до знебарвлення розчину.

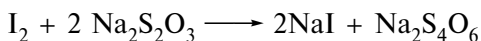
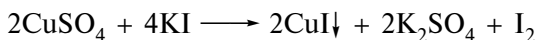
Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують масову відсоткову частку йоду.

Лабораторна робота № 9 ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ КУПРУМУ (II) СУЛЬФАТУ В ПРЕПАРАТІ

В основу визначення покладено такі рівняння реакцій:





$$E_M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1.$$

З наведених значень стандартних потенціалів напівреакцій $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = 0,167 \text{ В} < E_{[\text{I}_3]^-/3\text{I}^-}^0 = 0,545 \text{ В}$, перша система повинна виявити властивості відновника, тобто сумарна реакція повинна перебігати у зворотному напрямку. Але утворення малорозчинної сполуки CuI ($K_{S\text{CuI}}^0 = 1,1 \cdot 10^{-12}$) зміщує напрямок реакції зліва направо, $[\text{Cu}^+] = \sqrt{K_S} = 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$, а концентрація Cu^{2+} -іонів сягає досить великих значень, тобто $[\text{Cu}^{2+}] \gg [\text{Cu}^+]$. Рівноважний потенціал системи $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, що дорівнює $E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + 0,059 \lg \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$, зростає до 0,886 В і реакція Cu^{2+} -іонів з йодид-іонами перебігає зліва направо практично до кінця.

РЕАКТИВИ

Натрію тіосульфат, 0,1 моль/дм³ розчин;
кислота сульфатна, 1 моль/дм³ розчин;
калію йодид, х. ч.;
крохмаль, 0,5 %-вий розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

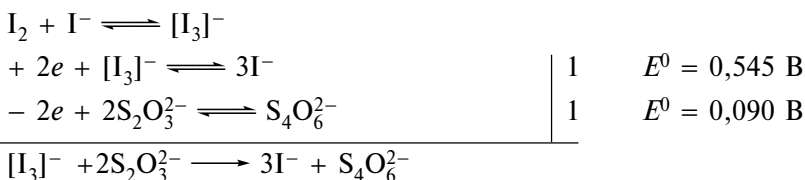
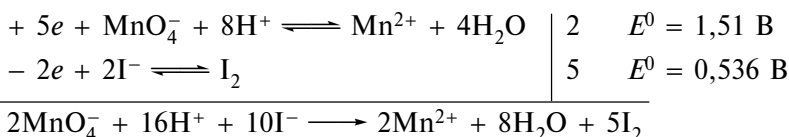
Розраховану точну наважку купрум (II) сульфату переносять у мірну колбу, розчиняють у дистильованій воді, доводять об'єм розчину водою до мітки і ретельно перемішують. Відбирають піпеткою аліквотний об'єм приготовленого розчину, переносять у колбу для титрування, додають 4—5 см³ розчину сульфатної кислоти, 3 г калію йодиду. Дийод, що виділився, відтитровують стандартним розчином натрію тіосульфату (у присутності осаду купрум (I) йодиду) до світло-жовтого забарвлення розчину, потім додають 2 см³ розчину крохмалю і титрують до знебарвлення розчину.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують масову відсоткову частку купрум (II) сульфату.

Лабораторна робота № 10
ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ
КАЛІЮ ПЕРМАНГАНАТУ

В основу визначення покладено такі рівняння реакцій:



$$E_{M(\text{KMnO}_4)} = M(\text{KMnO}_4) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1/5.$$

РЕАКТИВИ

Натрію тіосульфат, 0,1 моль/дм³ розчин;
калію йодид, 20 %-вий розчин;
кислота сульфатна, 0,1 моль/дм³ розчин;
крохмаль, 0,5 %-вий розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

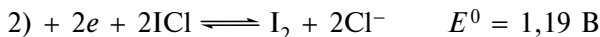
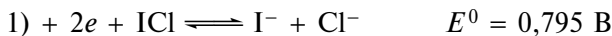
Розраховану точну наважку калію перманганату переносять у мірну колбу, розчиняють у воді, доводять об'єм розчину водою до мітки і ретельно перемішують. Відбирають піпеткою аліквотну частину приготовленого розчину, переносять у склянку з притертою пробкою, до якої додали 10 см³ розчину калію йодиду, приливають 5 см³ розчину сульфатної кислоти, склянку закривають пробкою, що змочена розчином калію йодиду і залишають на 10 хв у темному місці. Через 10 хв змивають пробку над колбою дистильованою водою, додають у склянку 100 см³ води і дийод, що виділився, титрують стандартним розчином натрію тіосульфату до світло-жовтого забарвлення. Додають 2 см³ розчину крохмалю і продовжують титрувати до знебарвлення розчину.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують масову відсоткову частку калію перманганату в препараті.

ЙОДОХЛОРИМЕТРІЯ

Метод ґрунтується на окиснювальних властивостях йоду монохлориду, який вступає в оксеред-реакції і відновлюється або до I^- , або до I_2 у відповідності з рівняннями 1 і 2:



Відновлення до I^- -іонів (1) відбувається, якщо ΔE системи не перевищує $\approx 0,4$ В; відновлення до I_2 (2) — якщо ΔE системи знаходиться в межах $+0,4 \div 0,6$ В.

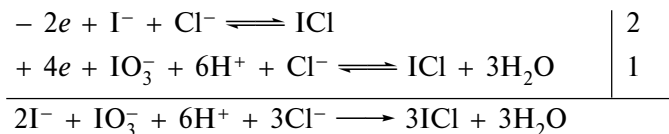
Рівноважний оксеред-потенціал системи залежить від концентрації хлоридної кислоти. Йодохлориметричні визначення аналогічні йодометричним, але мають деякі переваги:

— розчини йоду монохлориду більш стійкі, ніж розчини йоду;
 — у реакціях окиснення оксеред-потенціал напівреакції $E_{ICl/I^- + Cl^-}^0 = 0,795 \text{ В} > E_{I_2/I_2^-}^0 = 0,545 \text{ В}$, що поширює можливості методу йодохлориметрії;

— у титруванні за методом заміщення реакція перебігає незворотно, на відміну від аналогічних визначень у йодометрії.

Методом йодохлориметрії можна визначати ціаніди, гексаціаноферати (II), тіосечовину, сульфамідні препарати, барбітурати, похідні ароматичних амінів, фенолів та ін.

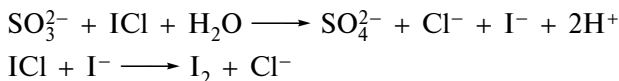
Як титрант у йодохлориметрії використовують розчин $0,1$ моль/дм³ йоду монохлориду, який готується як вторинний стандартний розчин. Як правило, його одержують окисненням йодид-іонів йодат-іонами в середовищі концентрованої хлоридної кислоти:



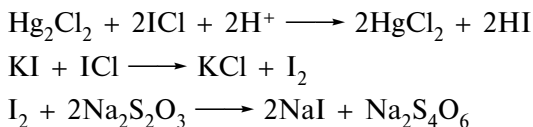
Розчин йоду монохлориду стійкий у хлориднокислому середовищі (не менш 100 см^3 концентрованої HCl на 1000 см^3 приготовленого розчину). Стандартизувати приготовлений розчин титранту можна за стандартними речовинами: арсену (III) оксидом As_2O_3 , калію гексаціанофератом (II) $K_4[Fe(CN)_6]$, гідразину сульфатом $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$; за стандартними розчинами калію йодиду, натрію тіосульфату та ін.

У йодохлориметрії можливо пряме, зворотне і замісникове титрування.

Прямим йодохлориметричним титруванням визначають Sn^{2+} -, NCS^- -, SO_3^{2-} -іони, аскорбінову кислоту в присутності індикатору — розчину крохмалю або органічних розчинників. При появі в розчині надлишку йоду монохлориду спостерігається або сине забарвлення, або шар органічного розчинника набуває фіолетового кольору, наприклад:



Зворотнє титрування застосовують для визначення Hg^{2+} -, Fe^{2+} -іонів, Hg_2Cl_2 тощо. До розчину, що титрують, додають надлишок розчину ICl , потім за допомогою розчину KI кількісно виділяють із залишку ICl вільний дийод, який потім відтитровують стандартним розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Наприклад:



Замісникове титрування ґрунтується на утворенні еквівалентної кількості I_2 при взаємодії розчину йоду монохлориду з відновниками, який потім відтитровують стандартним розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

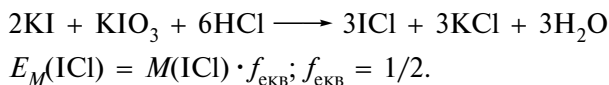
Кінцеву точку титрування визначають:

- безіндикаторним методом — вільний дийод, що утворюється внаслідок реакції, забарвлює розчин у слабо-жовтий колір або забарвлюється шар органічного розчинника;
- з індикатором — розчином крохмалю;
- електрохімічними методами: потенціометрією, амперометрія та ін.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ _____

Лабораторна робота № 1 ПРИГОТУВАННЯ РОЗЧИНУ 0,1 моль/дм³ ЙОДУ МОНОХЛОРИДУ

Приготування розчину йоду монохлориду супроводжується таким рівнянням реакції:



РЕАКТИВИ

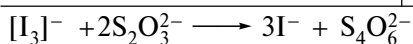
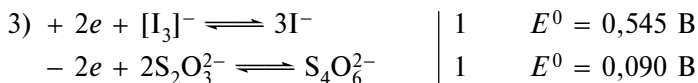
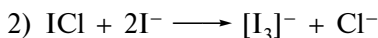
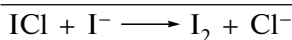
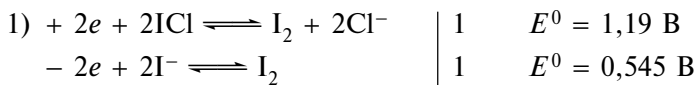
Калію йодид, х. ч.;
 калію йодат, х. ч.;
 калію йодат, 1 %-вий розчин;
 кислота хлоридна концентрована, х. ч.;
 хлороформ, х. ч.;
 калію йодид, 1 %-вий розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Наважки 5,53 г калію йодиду і 3,55 г калію йодату зважують на технічних терезах, поміщають у колбу з притертою пробкою, додають 50 см³ дистильованої води, 40 см³ концентрованої хлоридної кислоти і збовтують до розчинення дийоду, що утворюється внаслідок реакції. Потім додають 10 см³ хлороформу, переносять у ділильну лійку і знов збовтують. Якщо шар хлороформу при збовтуванні забарвлюється в червоно-фіолетовий колір, то до розчину додають краплями 1 %-вий розчин калію йодату (при сильному збовтуванні) до знебарвлення хлороформного шару (окиснення надлишку KI). Якщо хлороформний шар безбарвний, то до розчину додають краплями 1 %-вий розчин калію йодиду до з'явлення слабо-рожевого забарвлення хлороформного шару, а потім 1 %-вий розчин калію йодату до його знебарвлення (відновлення надлишку KIO₃), розчин залишають до розшарування, після цього водний шар зливають і доводять водою об'єм розчину до 1 дм³. Розчин повинен мати лимонно-жовте забарвлення.

Лабораторна робота № 2
 СТАНДАРТИЗАЦІЯ РОЗЧИНУ 0,1 моль/дм³ ЙОДУ МОНОХЛОРИДУ
 ЗА СТАНДАРТНИМ РОЗЧИНОМ НАТРІЮ ТІОСУЛЬФАТУ

В основу визначення покладено такі рівняння реакцій:



РЕАКТИВИ

Натрію тіосульфат, 0,1 моль/дм³ розчин;
 калію йодид, х. ч.;
 крохмаль, 0,5 %-вий розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

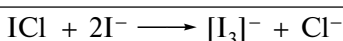
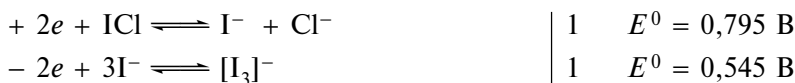
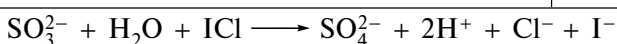
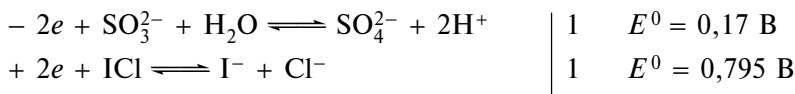
Піпеткою відбирають аліквотний об'єм приготовленого розчину йоду монохлориду, переносять його в колбу з притертою пробкою, додають 1 г калію йодиду і залишають на 15 хв у захищеному від світла місці. Змивають пробку над колбою дистильованою водою і титрують дийод, що виділився, стандартним розчином натрію тіосульфату до світло-жовтого забарвлення розчину, додають 2 см³ розчину крохмалю і продовжують титрувати до знебарвлення розчину.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують молярну концентрацію речовини еквівалента йоду монохлориду в розчині і поправковий коефіцієнт K .

Лабораторна робота № 3
ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ
НАТРІЮ СУЛЬФІТУ В ПРЕПАРАТІ

В основу визначення покладено такі рівняння реакцій:



$$E_M(\text{Na}_2\text{SO}_3) = M(\text{Na}_2\text{SO}_3) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1/2.$$

РЕАКТИВИ

Йоду монохлорид, 0,1 моль/дм³ розчин;
 хлороформ, х. ч.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

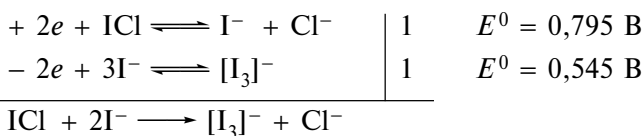
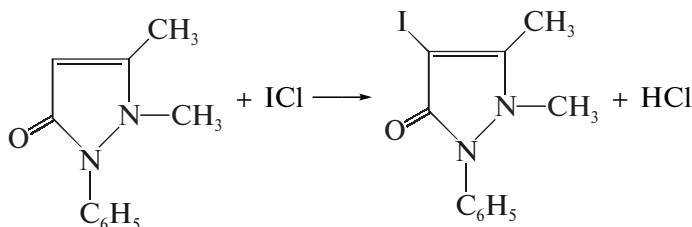
Розраховану точну наважку натрію сульфїту переносять у конічну колбу, розчиняють в об'ємі води, зручному для титрування, додають 5 см³ хлороформу і титрують стандартним розчином йоду монохлориду при ретельному перемішуванні суміші, що титрується, до з'явлення червоно-фіолетового забарвлення хлороформного шару.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують масову відсоткову частку натрію сульфїту.

Лабораторна робота № 4
ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСТОКОВОЇ ЧАСТКИ
АНТИПІРИНУ В ПРЕПАРАТІ

В основу визначення покладено такі рівняння реакцій:



$$E_M(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}) = M(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1/2.$$

РЕАКТИВИ

Йоду монохлорид, 0,1 моль/дм³ розчин;
калію йодид, 1 %-вий розчин;
крохмаль, 0,5 %-вий розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Розраховану точну наважку антипірину розчиняють у дистильованій воді в конічній колбі для титрування, додають одну краплю розчину калію йодиду, 2 см³ розчину крохмалю і титрують стан-

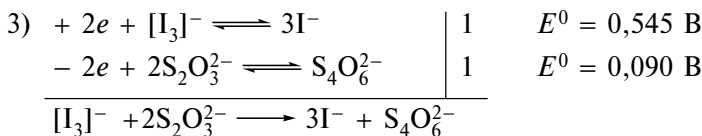
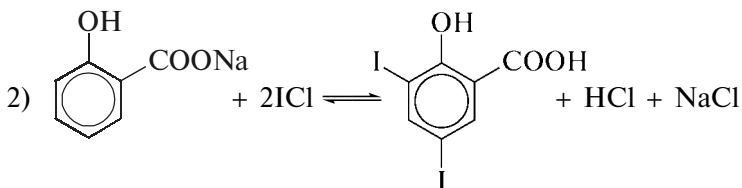
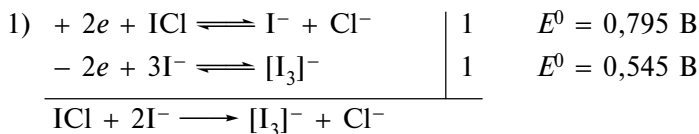
дартним розчином йоду монохлориду до переходу синього забарвлення в блідо-фіолетове.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують масову відсоткову частку антипірину.

Лабораторна робота № 5
ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСТОКОВОЇ ЧАСТКИ
КАЛІЮ ЙОДИДУ (МЕТОД ЗАМІЩЕННЯ)

В основу визначення покладено такі реакції:



$$E_M(\text{KI}) = M(\text{KI}) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1.$$

РЕАКТИВИ

Йоду монохлорид, 0,1 моль/дм³ розчин;
натрію тіосульфат, 0,1 моль/дм³ розчин;
натрію саліцилат, 1 %-вий розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Розраховану точну наважку калію йодиду переносять у колбу з притертою пробкою, розчиняють у 10–15 см³ дистильованої води, додають надлишок (20,00–30,00 см³) стандартного розчину йоду монохлориду і збовтують. Додають 100 см³ дистильованої

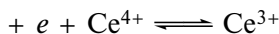
води, 10 см³ розчину натрію саліцилату, залишають на 5—10 хв у темному місці, змивають пробку над колбою і титрують дийод, що виділився, стандартним розчином натрію тіосульфату до блідо-жовтого забарвлення розчину, додають 2 см³ розчину крохмалю і продовжують титрувати до знебарвлення.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують масову відсоткову частку калію йодиду.

ЦЕРИМЕТРИЯ

Цериметричний метод аналізу побудований на окисно-відновних властивостях оксеред-пари $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. Процеси, що перебігають при цериметричному визначенні, можна представити напівреакцією:



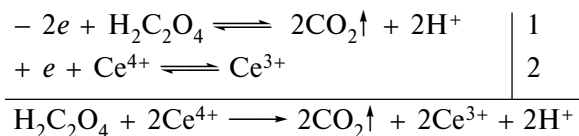
Стандартні оксеред-потенціали напівреакцій систем комплексних солей церію, що використовують в аналізі, залежать від аніонів, які в них містяться: $E^0_{[\text{Ce}(\text{SO}_4)_3]^{2-}/\text{Ce}^{3+}} = 1,45 \text{ В}$, $E^0_{[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]^{2-}/\text{Ce}^{3+}} = 1,60 \text{ В}$, $E^0_{[\text{CeCl}_6]^{2-}/\text{Ce}^{3+}} = 1,40 \text{ В}$.

Велике значення E^0 системи $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ дозволяє кількісно визначати речовини, потенціали яких нижче, ніж у церію (IV). Цим методом можна визначати Fe(II)-, As(III)-, Sb(III)-, NO_2^- , оксалат-іони, H_2O_2 , формальдегід та інші відновники; а також багаті сполук, які неможна визначити іншими оксеред-методами. Цериметричні визначення аналогічні перманганатометричним, але порівняно з іншими оксеред-методами мають ряд переваг:

- титранти стійкі на холоді і при нагріванні;
- при титруванні солями $\text{Ce}(\text{IV})$ -іона, як правило, не утворюються побічні продукти, які знижують точність і подовжують процес титрування;
- титрування можна виконувати в середовищі HCl (на відміну від перманганатометрії).

Як титранти в методі цериметрії використовують розчини 0,1 моль/дм³ і 0,01 моль/дм³ церію (IV) сульфату $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ або церію (IV) амонійсульфату $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ці солі не відповідають вимогам до стандартних речовин, тому з них готують вторинні стандартні розчини.

Стандартизують розчини титрантів за стандартними речовинами — натрію або амонію оксалатом:



або йодометричним методом за стандартним розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (див. лабораторну роботу № 2).

У цериметрії можливо пряме, зворотне і замісникове титрування.

Кінцеву точку титрування визначають:

— безіндикаторним методом (Ce^{3+} -іони безбарвні, Ce^{4+} -іони мають жовте забарвлення);

— за допомогою оксред-індикаторів — дифеніламіну, фероїну; необоротних індикаторів — метилового оранжевого, метилового червоного;

— електрохімічними методами — потенціометричним, амперометричним.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1

ПРИГОТУВАННЯ РОЗЧИНУ 0,1 моль/дм³ ЦЕРІЮ (IV) СУЛЬФАТУ

$$E_M[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] = M[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1.$$

РЕАКТИВИ

Церію (IV) сульфат, х. ч.;

кислота сульфатна, концентрована.

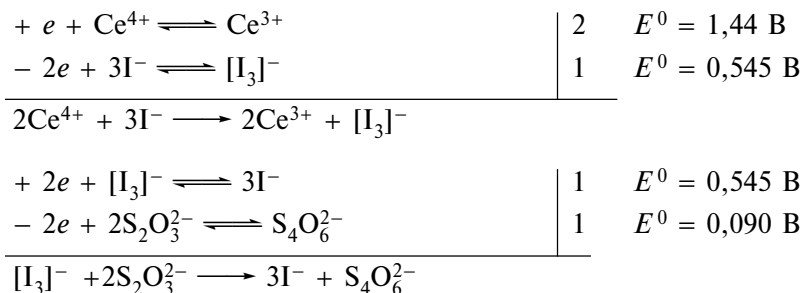
МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Розраховану наважку церію (IV) сульфату переносять у мірну склянку, розчиняють у 500 см³ дистильованої води, що містить 20 см³ концентрованої сульфатної кислоти; якщо необхідно, нагрівають, охолоджують і доводять об'єм розчину до 1 дм³. Розчин ретельно перемішують і переливають у посуд для зберігання.

Лабораторна робота № 2

СТАНДАРТИЗАЦІЯ РОЗЧИНУ 0,1 моль/дм³ ЦЕРІЮ (IV) СУЛЬФАТУ ЗА СТАНДАРТНИМ РОЗЧИНОМ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Стандартизують розчин церію (IV) сульфату йодометричним методом заміщення. В основу визначення покладено такі рівняння реакцій:



$$E_M[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}] = M[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}] \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1.$$

РЕАКТИВИ

Натрію тіосульфат, 0,1 моль/дм³ розчин;
 кислота сульфатна, 0,3 моль/дм³ розчин;
 калію йодид, 20 %-вий розчин;
 крохмаль, 1 %-вий розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

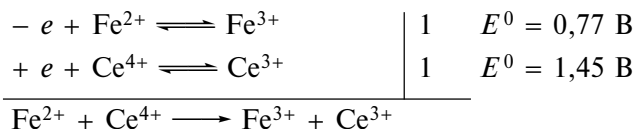
У конічну колбу з притертою пробкою відмірюють 25,00 см³ розчину церію (IV) сульфату, додають 20 см³ розчину сульфатної кислоти, 20 см³ дистильованої води, 10 см³ розчину калію йодиду, закривають пробкою і залишають на 10—15 хв у темному місці. Змивають водою пробку над колбою; диїод, що виділився, титрують стандартним розчином Na₂S₂O₃ до світло-жовтого забарвлення розчину, потім додають 2 см³ розчину крохмалю і продовжують титрувати до зникнення синього забарвлення розчину.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують молярну концентрацію речовини еквівалента церію (IV) сульфату в розчині і поправковий коефіцієнт *K*.

Лабораторна робота № 3 ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ ФЕРУМУ (II) СУЛЬФАТУ В ПРЕПАРАТІ

В основу визначення покладено таке рівняння реакції:



$$E_M(\text{FeSO}_4) = M(\text{FeSO}_4) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1.$$

РЕАКТИВИ

Церію (IV) сульфат, 0,1 моль/дм³ розчин;
кислота сульфатна, 1 моль/дм³ розчин;
фероїн, 0,025 моль/дм³ розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

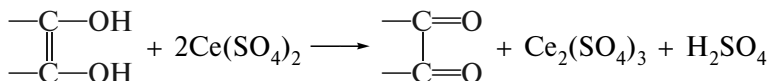
Розраховану точну наважку феруму (II) сульфату переносять у конічну колбу, розчиняють у 20 см³ розчину сульфатної кислоти, додають одну краплю розчину фероїну і титрують стандартним розчином церію (IV) сульфату до переходу забарвлення розчину з червоного в синє.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують масову відсоткову частку феруму (II) сульфату.

Лабораторна робота № 4
ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСТОКОВОЇ ЧАСТКИ
АСКОРБІНОВОЇ КИСЛОТИ В ПРЕПАРАТІ

В основу визначення положено реакція окиснення ендіольної групи аскорбінової кислоти церію (IV) сульфатом:



$$E_M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1/2.$$

РЕАКТИВИ

Церію (IV) сульфат, 0,1 моль/дм³ розчин;
кислота сульфатна, 1 моль/дм³ розчин;
фероїн, 0,025 моль/дм³ розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Розраховану точну наважку аскорбінової кислоти переносять у колбу для титрування, додають 20 см³ сульфатної кислоти, одну краплю розчину фероїну і титрують стандартним розчином церію (IV) сульфату до синього забарвлення розчину.

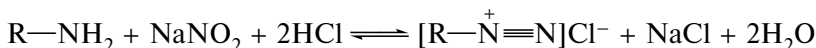
Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують масову відсоткову частку аскорбінової кислоти.

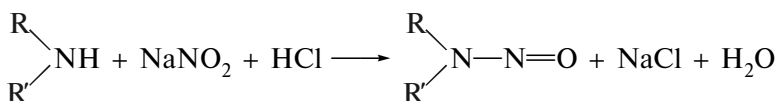
НІТРИТОМЕТРІЯ

Метод побудований на окисно-відновних і діазотуючих властивостях нітратної кислоти.

Більшість нітритометричних визначень ґрунтується на реакціях діазотування первинних і вторинних ароматичних амінів:



і нітрузування вторинних амінів:

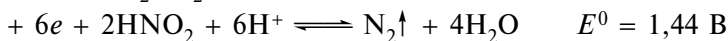


Крім того, нітрити лужних металів залежно від умов виявляють властивості окисника або відновника.

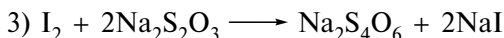
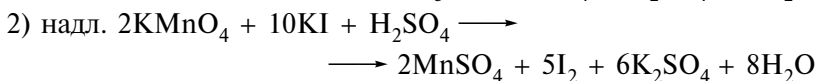
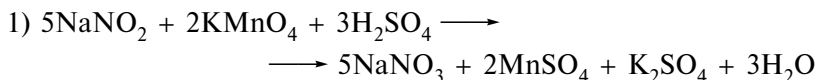
Так, H_2O_2 , KMnO_4 , активний хлор у хлорному вапні, церій (IV) та інші окисники окиснюють нітрит-іони до нітрат-іонів:



Відновники, наприклад, сульфамінова кислота, відновлюють NO_2^- -іони до N_2 (N_2O):



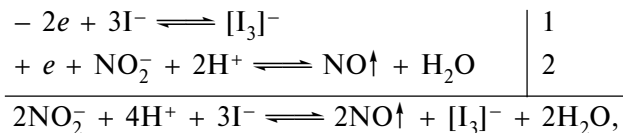
Титрант методу — розчин $0,1$ моль/дм³ NaNO_2 готують як вторинний стандартний розчин. Точну концентрацію розчину натрію нітриту встановлюють за сульфаніловою кислотою (див. лабораторну роботу № 2), *n*-амінобензойною кислотою, гідразин-сульфатом, калію перманганатом (зворотне титрування):



У методі використовують внутрішні і зовнішні індикатори. Як внутрішні оксеред-індикатори використовують дифеніламін, барвенки, наприклад, тропеолін-00, сафраніл, як індивідуально, так і в суміші з метиленовим синім. Метиленовий синій виконує роль фону, який дозволяє більш чітко побачити змінення забарвлення індикатору.

Як зовнішній індикатор використовують йододекстральний папір. По досягненні точки еквівалентності, коли в розчині ще

нема вільного окисника, забарвлення йодокрохмального паперу не змінюється. Після точки еквівалентності, коли в розчині з'являється зайва кількість титранту, нітрит-іони окиснюють йодид-іони до вільного дйоду:



дйод, що виділився, взаємодіє з крохмалем, йодокрохмальний папір забарвлюється в синій колір.

Нітритометричний метод аналізу широко використовують для визначення багатьох фармацевтичних препаратів, що містять ароматичну аміногрупу: новокаїну, сульфаніламідних препаратів, *n*-амінобензойної кислоти та її похідних тощо.

Умови нітритометричних визначень похідних ароматичних амінів:

— з метою підвищення стійкості діазосполук титрування здебільшого виконують при низьких температурах (0–10 °С) у присутності подвійного надлишку хлоридної кислоти;

— для прискорення перебігу реакції діазотування додають каталізатор — кристалічний KBr, титрують повільно, при енергійному перемішуванні, поблизу точки еквівалентності зі швидкістю одна крапля за хвилину;

— перевагу надають внутрішнім індикаторам, що суттєво зменшує індикаторну помилку при визначенні моменту еквівалентності.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1 ПРИГОТУВАННЯ РОЗЧИНУ 0,1 моль/дм³ НАТРІЮ НІТРИТУ

$$E_M(\text{NaNO}_2) = M(\text{NaNO}_2) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1.$$

РЕАКТИВИ

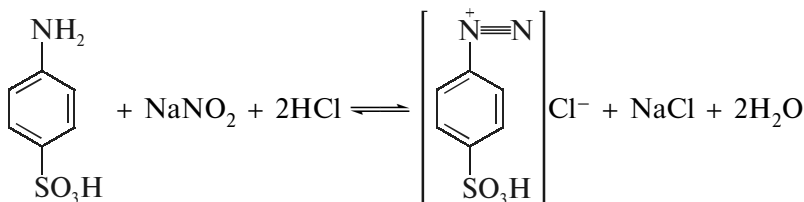
Натрію нітрит, ч. д. а.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Розраховану наважку натрію нітриту зважують на технічних терезах, переносять у мірний стакан місткістю 1 дм³, розчиняють у невеликій кількості води і доводять об'єм розчину до мітки. Зливають у посуд для зберігання розчину.

Лабораторна робота № 2
СТАНДАРТИЗАЦІЯ РОЗЧИНУ 0,1 моль/дм³ НАТРІЮ НІТРИТУ
ЗА СУЛЬФАНІЛОВОЮ КИСЛОТОЮ

В основу визначення покладено таке рівняння реакції:



$$E_M(\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}) = M(\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1.$$

РЕАКТИВИ

Сульфанілова кислота, двічі перекристалізована;
натрію гідрогенкарбонат, ч. д. а.;
калію бромід, ч. д. а.;
кислота хлоридна, 8 %-вий розчин;
тропеолін-00, 0,1 %-вий розчин;
метиленовий синій, 0,5 %-вий розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

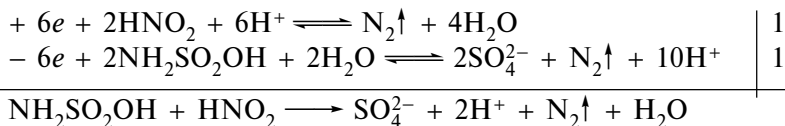
Розраховану наважку сульфанілової кислоти поміщають у товстінний стакан, додають 0,1 г натрію гідрогенкарбонату, 70 см³ 8 %-вого розчину хлоридної кислоти, 1 г калію броміду, 4 краплі розчину тропеоліну-00 і 2 краплі розчину метиленового синього. При постійному перемішуванні титрують розчином натрію нітриту. Спочатку титрант додають зі швидкістю 2 см³ за хвилину, а наприкінці титрування по 0,05 см³ за хвилину. Титрування продовжують до переходу червоно-фіолетового забарвлення розчину в синє.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Обчислюють молярну концентрацію речовини еквівалента натрію нітриту в розчині і поправковий коефіцієнт *K*.

Лабораторна робота № 3
ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ
СУЛЬФАМІНОВОЇ КИСЛОТИ В ПРЕПАРАТІ

Визначення ґрунтується на окисненні сульфамінової кислоти натрію нітритом у кислому середовищі:



$$E_M(\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}) = M(\text{NH}_2\text{SO}_2\text{OH}) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1.$$

РЕАКТИВИ

Натрію нітрит, 0,1 моль/дм³ розчин;
кислота сульфатна, 10 %-вий розчин;
йодокрохмальний папір.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Розраховану точну наважку сульфамінової кислоти розчиняють в 20 см³ води в конічній колбі для титрування, додають 10 см³ розчину H₂SO₄ і повільно титрують стандартним розчином натрію нітриту із зовнішнім індикатором — йодокрохмальним папером.

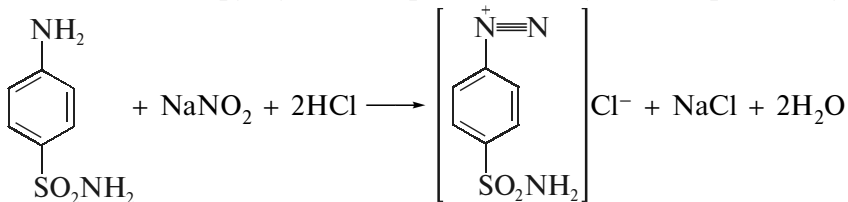
Титрують до тих пір, поки крапля реакційної суміші, яку відбирають через одну хвилину після додавання чергової порції титранту, не буде негайно забарвлювати індикаторний папір у синій колір.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують масову відсоткову частку сульфамінової кислоти.

Лабораторна робота № 4
ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСТОКОВОЇ ЧАСТКИ
СТРЕПТОЦИДУ В ПРЕПАРАТІ

Визначення ґрунтується на реакції діазотування стрептоциду:



$$E_M(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}) = M(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}) \cdot f_{\text{екв}}; f_{\text{екв}} = 1.$$

РЕАКТИВИ

Натрію нітрит, 0,1 моль/дм³ розчин;
кислота хлоридна, 8 %-вий розчин;
калію бромід, ч. д. а.;
тропеолін-00, 0,1 %-вий розчин;
метиленовий синій, 0,05 %-вий розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Розраховану точну наважку стрептоциду переносять у конічну колбу для титрування і розчиняють у 20 см³ розведеної хлоридної кислоти, додають 60 см³ води, 1 г калію броміду, 4 краплі розчину тропеоліну-00, 1—2 краплі розчину метиленового синього. Титрують розчином натрію нітриту при кімнатній температурі при енергійному перемішуванні. Наприкінці титрування титрант додають із швидкістю одна крапля за хвилину.

Титрування повторюють до одержання відтворюваних результатів.

Розраховують масову відсоткову частку стрептоциду в препараті.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДО АУДИТОРНОЇ ТА ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Суть методів окисно-відновного титрування, їх класифікація.
2. Вимоги до оксеред-реакцій, які лежать в основі методів окисно-відновного титрування.
3. Способи індикації кінцевої точки титрування в методах окисно-відновного титрування. Зовнішні, внутрішні, змішані індикатори.
4. Способи окисно-відновного титрування (пряме, зворотне, замісникове, непряме). Пояснити на прикладах.
5. Кон'юговані (індуктовані) реакції окиснення-відновлення.
6. Чи можна приготувати первинний стандартний розчин з «х. ч.» калію перманганату? Приготування і умови зберігання розчину калію перманганату.
7. Які стандартні речовини використовують для стандартизації розчину калію перманганату? Суть і умови стандартизації розчину титранту за натрію оксалатом.
8. Властивості перманганат-іонів у залежності від рН середовища. Умови проведення перманганатометричних визначень. Встановлення кінцевої точки титрування.
9. Чому в перманганатометрії для створення кислого середовища розчину використовують сульфатну кислоту?
10. Використання перманганатометрії в аналізі лікарських речовин.
11. Суть броматометричних визначень органічних і неорганічних сполук.
12. Титрант у броматометрії, його приготування та властивості.
13. Визначення кінцевої точки титрування в броматометрії.
14. Використання методу броматометрії в аналізі.
15. Характеристика методу хроматометрії: суть методу, приготування титранту, умови титрування і визначення кінцевої точки титрування, застосування в аналізі.
16. Суть йодометричного методу аналізу, його можливості.
17. Титранти методу йодометрії, їх приготування і стандартизація.

18. Способи йодометричного титрування. Йодометричне визначення сильних окисників.
19. Визначення кінцевої точки титрування в йодометрії. Застосування розчину крохмалю як індикатору при визначенні відновників, а також при титруванні сильних окисників.
20. Умови йодометричних визначень. Навести необхідні рівняння реакцій.
21. Суть йодохлориметричного методу. Реакції, що лежать в основі визначення, можливості методу.
22. Переваги йодохлориметрії порівняно з йодометричним методом аналізу. Визначення моменту еквівалентності в йодохлориметрії. Приготування і стандартизація титранту в йодохлориметрії. Стандартні речовини і стандартні розчини.
23. Визначення відновників йодохлориметричним методом, приклади визначень.
24. Визначення окисників йодохлориметричним методом, приклади визначень.
25. Суть цериметричного методу аналізу, реакції, що лежать в основі визначення.
26. Титрант методу цериметрії, його приготування і стандартизація. Стандартні речовини і стандартні розчини.
27. Визначення кінцевої точки титрування в методі цериметрії.
28. Можливості, переваги і вади цериметричного методу аналізу порівняно з іншими окред-методами.
29. Окисно-відновні і діазотуючі властивості нітритної кислоти і натрію нітриту.
30. Суть методу нітритометричного титрування. Фактори, які впливають на повноту і швидкість перебігу реакції діазотування.
31. Приготування титранту в нітритометрії та його стандартизація.
32. Визначення кінцевої точки титрування в нітритометрії. Використання внутрішніх, зовнішніх і змішаних індикаторів.
33. Застосування нітритометрії в аналізі.
34. Яка молярна концентрація розчину KMnO_4 , його титр і титр за FeSO_4 , якщо на титрування 0,3038 г феруму (II) сульфату витрачено 20,15 cm^3 розчину KMnO_4 ?
В і д п о в і д ь: $c_{\text{KMnO}_4} = 0,09993$ моль/ dm^3 , $T_{\text{KMnO}_4} = 0,003137$ г/ cm^3 ; титр KMnO_4 за Fe (II) сульфатом = 0,01519 г/ cm^3 .
35. Яку наважку препарату з масовою відсотковою часткою стрептоциду 69,00 % треба взяти, якщо при титруванні стрептоциду в кислому середовищі в присутності калію броміду витратили 21,05 cm^3 розчину 0,0987 моль/ dm^3 калію бромату (V). Укажіть індикатор цього визначення.
В і д п о в і д ь: $m_{\text{H}} = 0,1274$ г.
36. Обчисліть молярну концентрацію і титр розчину KMnO_4 , якщо на титрування 20,00 cm^3 розчину натрію оксалату, одержаного розчиненням його наважки масою 0,3407 г у мірній колбі місткістю 100 cm^3 , витрачається 22,15 cm^3 розчину KMnO_4 .
В і д п о в і д ь: $c_{\text{KMnO}_4} = 0,04590$ моль/ dm^3 , $T_{\text{KMnO}_4} = 0,001451$ г/ cm^3 .

37. Розрахувати масу наважки дикалію дихромату для приготування 500 см³ розчину 0,1 моль/дм³ дикалію дихромату.
Відповідь: $m_n = 2,45$ г (точна наважка).
38. Визначте масову відсоткову частку новокаїну, якщо при титруванні його наважки, масою 0,6062 г, витрачено 21,50 см³ розчину 0,1021 моль/дм³ натрію нітриту.
Відповідь: $w = 96,78$ %.
39. Розрахувати масу наважки йоду, що необхідна для приготування 2 дм³ розчину 0,01 моль/дм³ йоду.
Відповідь: $m_n = 2,5$ г.
40. Розрахувати масу наважки $K_2Cr_2O_7$, що необхідна для стандартизації розчину 0,1 моль/дм³ $Na_2S_2O_3$ (спосіб піпетування $V_{м.к} = 100,00$ см³, $V_n = 10,00$ см³), якщо на титрування дйоду, що виділився, витрачають 25,00 см³ розчину $Na_2S_2O_3$.
Відповідь: $m_n = 1,0$ г (точна наважка).
41. Розрахувати молярну концентрацію, титр і титр за йодом розчину $Na_2S_2O_3$, якщо на титрування дйоду, що виділився при додаванні до наважки 0,1020 г $K_2Cr_2O_7$ надлишку KI, витрачено 20,05 см³ розчину $Na_2S_2O_3$.
Відповідь: $c_{Na_2S_2O_3} = 0,1038$ моль/дм³, $T_{Na_2S_2O_3} = 0,01641$ г/см³, $T_{Na_2S_2O_3/I_2} = 0,01269$ г/см³.
42. Визначити кількість хлору в 1 дм³ води, якщо на титрування дйоду, що виділився при додаванні до 50,00 см³ води надлишку KI, витрачено 20,10 см³ розчину 0,1010 моль/дм³ $Na_2S_2O_3$.
Відповідь: $m = 3,140$ г.
43. Визначити масову відсоткову частку аскорбінової кислоти, якщо на титрування маси наважки 0,3975 г витрачено 19,45 см³ розчину 0,1008 моль/дм³ йоду.
Відповідь: $w = 86,89$ %.
44. Розрахувати молярну концентрацію розчину йоду монохлориду, поправковий коефіцієнт K , якщо на титрування 20,00 см³ цього розчину витрачено 20,45 см³ розчину $Na_2S_2O_3$ ($c = 0,1004$ моль/дм³).
Відповідь: $c_{I_2} = 0,1027$ моль/дм³, $K = 1,027$.
45. Визначити масову відсоткову частку бутадіону в препараті, якщо на титрування наважки масою 0,2895 г витрачено 18,65 см³ розчину 0,1005 моль/дм³ йоду монохлориду.
Відповідь: $w = 99,83$ %.
46. Розрахувати масу наважки амонійцерію (IV) сульфату для приготування 1 дм³ 0,1 моль/дм³ розчину.
Відповідь: $m_n = 63,3$ г.
47. Розрахувати молярну концентрацію розчину церію (IV) сульфату, його титр, титр за As_2O_3 , якщо на титрування наважки As_2O_3 масою 0,2015 г витрачено 21,05 см³ цього розчину.
Відповідь: $c_{Ce(SO_4)_2} = 0,1021$ моль/дм³, $T_{Ce(SO_4)_2} = 0,03883$ г/см³, $T_{Ce(SO_4)_2/As_2O_3} = 0,0989$ г/см³.

Частина III

ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Інструментальні, або фізико-хімічні методи аналізу побудовані на вимірюванні за допомогою приладів певних фізичних властивостей системи, які є функцією кількості компонента, який визначають у пробі, що аналізують.

Порівняно з класичними інструментальні методи аналізу мають ряд переваг: значно вищу чутливість, селективність, експресність, об'єктивність, можливість автоматизації і комп'ютеризації процесу аналізу. Їх можна поділити на кілька груп:

- оптичні;
- електрохімічні;
- хроматографічні.

У посібнику коротко викладені основні теоретичні положення інструментальних методів аналізу і представлені лабораторні роботи.

ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

До оптичного діапазону відносять електромагнітні хвилі з довжиною λ від 100 до 10 000 нм. Його розділяють на три ділянки:

- ультрафіолетову (УФ) — (100—380 нм);
- видиму — (380—760 нм);
- інфрачервону (ІЧ) — (760—10 000 нм).

Залежно від характеру взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням оптичні методи аналізу поділяють:

— на *абсорбційні* (побудовані на вимірюванні поглинання речовиною світлового випромінювання). До них відносять колориметрію, фотоколориметрію, спектрофотометрію, атомно-абсорбційні методи;

— *емісійні* (побудовані на вимірюванні інтенсивності світла, випромінюваного речовиною). До них відносять флуориметрію, емісійний спектральний аналіз та полуменеву фотометрію.

Методи, пов'язані із взаємодією світлового випромінювання із суспензіями, поділяють:

— на *турбідиметрію* (побудована на вимірюванні інтенсивності світла, яке поглинається незабарвленою суспензією);

— *нефелометрію* (побудована на вимірюванні інтенсивності світла, яке відбивається або розсіюється забарвленою або незабарвленою суспензією).

Методи, що ґрунтуються на явищі поляризації молекул під дією світлового випромінювання, розділяють:

— на *рефрактометрію* (побудована на вимірюванні показника заломлення);

— *поляриметрію* (побудована на вимірюванні кута обертання площини поляризації поляризованого променя світла, що пройшов крізь оптично активне середовище);

— *інтерферометрію* (побудована на вимірюванні зсуву інтерференції світлових променів при проходженні їх крізь кювети з розчином речовини).

Оптичні методи аналізу нерозривно пов'язані з використанням сучасних приладів різної складності, що підвищує вартість аналізу, але дає ряд переваг у порівнянні з класичними хімічними методами: експресність, нерухомість зразків, простоту методики, використання невеликих кількостей речовин для аналізу, можливість аналізувати сполуки будь-якої природи, проведення експрес-аналізу багатокomпонентних сумішей. Крім того, вони підвищують чутливість, точність і відтворюваність результатів кількісних визначень.

Існують прилади візуального типу, в яких вимірювання виконують візуально, тобто за допомогою ока та фотоелектричного типу, в яких інтенсивність випромінювання визначають за допомогою фотоелементів. У цьому разі до назви відповідного оптичного методу додають префікс «фото-» (фотоколориметрія тощо).

АБСОРБЦІЙНІ ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Аналітичне застосування абсорбційних оптичних методів аналізу ґрунтується на використанні об'єднаного закону світлопоглинання Бугера—Ламберта—Бера (основного закону світлопоглинання):

$$\lg \frac{I_0}{I} = \chi \cdot C \cdot l, \quad (3.1)$$

де I_0 — інтенсивність електромагнітного випромінювання, що падає на розчин речовини;

I — інтенсивність електромагнітного випромінювання, яке пройшло через розчин речовини;

l — товщина шару розчину;

C — концентрація розчину, що досліджується;

χ — показник поглинання розчину.

Величину $\lg \frac{I_0}{I}$ називають оптичною густиною. Її позначають буквами A або D .

Показник поглинання χ — константа для кожної речовини при певній довжині хвилі світлового випромінювання. Вона дорівнює оптичній густині розчину з концентрацією та товщиною шару, що дорівнюють одиниці.

Якщо концентрацію виражають в моль/дм³, то χ позначають через ε і називають молярним коефіцієнтом світлопоглинання (молярний коефіцієнт екстинкції). У разі, коли C — вагооб'ємна концентрація, коефіцієнт χ називають питомим коефіцієнтом світлопоглинання (питомим коефіцієнтом екстинкції) з відповідним позначенням $A_{1\text{см}}^{1\%}$. Зв'язок між ε і $A_{1\text{см}}^{1\%}$ виражають залежністю:

$$\varepsilon = A_{1\text{см}}^{1\%} \cdot \frac{M}{10}, \quad (3.2)$$

де M — молярна маса певної речовини.

Суворе підпорядкування закону Бугера—Ламберта—Бера має місце тільки при монохроматичному випромінюванні, яке використовують у спектрофотометрії. У фотометрії використовують немонохроматичне випромінювання. При цьому основний закон світлопоглинання може бути застосованим з більшим або меншим наближенням, яке пов'язане з постійністю величин коефіцієнта поглинання в певному інтервалі довжин хвиль, що отримують за допомогою світлофільтрів. Вони дозволяють виділити порівняно вузький інтервал довжин хвиль у ділянці смуги поглинання речовини, що досліджується. При цьому найменші помилки матимуть місце для речовин з широкою смугою поглинання.

Слід відзначити, що відхилення від основного закону світлопоглинання можуть бути пов'язані також з процесами, які відбу-

ваються в розчинах (асоціація, іонізація, комплексоутворення, гідроліз, таутомерія). У цих випадках зв'язок між концентрацією та оптичною густиною виражають звичайно за допомогою експериментально знайденої залежності, а не за рівнянням 3.1.

На підставі загальної властивості поглинання резонансного електромагнітного випромінювання розчинами речовин кожен з абсорбційних оптичних методів аналізу має ряд принципових особливостей, тому об'єднання цих методів в одну групу носить достатньо умовний характер.

АТОМНО-АБСОРБЦІЙНА ПОЛУМЕНЕВА СПЕКТРОМЕТРІЯ (СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ ПОЛУМ'Я)

Принцип атомно-абсорбційного методу ґрунтується на резонансному поглинанні характеристичного випромінювання елемента його незбудженими атомами, які знаходяться в атомно-паровому стані.

При цьому валентні електрони атома збуджуються та переходять на найближчий дозволений енергетичний рівень, а резонансне випромінювання, що проходить крізь плазму, послаблюється. Ослаблення резонансного випромінювання елемента пов'язане з концентрацією атомів, які поглинають у відповідності із законом, ідентичним закону Бугера—Ламберта—Бера:

$$\lg \frac{I_0}{I} = k \cdot C \cdot l, \quad (3.3)$$

де C — концентрація атомів, що поглинають;

k — атомний коефіцієнт абсорбції;

l — товщина шару плазми.

Атомізації речовини в атомно-абсорбційному аналізі досягають за допомогою полум'я різного типу.

Цей метод аналізу забезпечує достатньо низькі межі визначення елементів (10^{-6} — $10^{-7}\%$).

На точність і відтворюваність цього методу аналізу впливають різноманітні фактори, а саме: аніонний склад досліджуваного розчину, іонізація атомів, процеси самопоглинання плазми та ін. Врахування всіх цих факторів дозволяє сягати точності кількісних визначень у межах від 1 до 4 % при чутливості $0,001$ мг/см³, що є великою перевагою методу атомно-абсорбційної полуменевої спектроскопії.

Кількісний аналіз методом спектроскопії полум'я використовується для визначення великої кількості елементів періодичної

системи Д. І. Менделєєва. Завдяки високій швидкості і простоті методик особливо важливе значення має застосування атомно-абсорбційної полуменевої спектрометрії в аналізі лужних та лужноземельних елементів.

Якісний аналіз по методу полуменевої спектрофотометрії полягає в установленні наявності або відсутності резонансної лінії поглинання, яка реєструється на фотографічних пластинках або цифровому вольтметрі. Наприклад, натрій виявляють по аналітичній довжині хвилі в інтервалі 589,0...589,6 нм, калій — 766,5...769,9 нм, магній — 285,2 нм та ін.

Найбільше застосування атомно-абсорбційний метод знаходить у кількісному аналізі при визначенні індивідуального вмісту компонентів складних сумішей. Особливістю проведення кількісного аналізу цим методом є використання серії еталонних розчинів, іонний склад яких аналогічний досліджуваному розчину. Такий засіб дозволяє враховувати практично всі фактори, які впливають на відтворюваність результатів аналізу.

Визначення концентрацій у спектрофотометрії полум'я найбільш часто проводиться за методом градуювального графіка, методом обмежувачих розчинів і методом домішок. Градуювальні графіки будують у координатах: сила фотоструму — концентрація досліджуваного компонента.

Метод обмежувачих розчинів дозволяє одержувати більш точні результати визначень у порівнянні з методом градуювального графіка. Він полягає в реєстрації сили фотоструму розчину з невідомою концентрацією C_x елемента, що визначається, та двох його стандартних розчинів, один з яких має більшу C_2 , а інший — меншу концентрацію C_1 у порівнянні зі C_x . Чим ближчі один до одного значення трьох зазначених концентрацій, тим точніше результати визначень. Концентрацію C_x розраховують за формулою:

$$C_x = C_1 + (C_2 - C_1) \cdot (I_x - I_1) / (I_2 - I_1),$$

де I — сила струму, мкА.

Апаратура методу спектрофотометрії полум'я

Найбільш розповсюдженим типом приладів методу полуменевої спектрометрії є полуменеві спектрофотометри, що працюють за одноканальною або двоканальною схемою. В останні роки в практику впроваджуються багатоканальні спектрофотометри — квантометри, що дозволяють проводити кількісний аналіз багатокомпонентних сумішей з усіх складових одночасно.

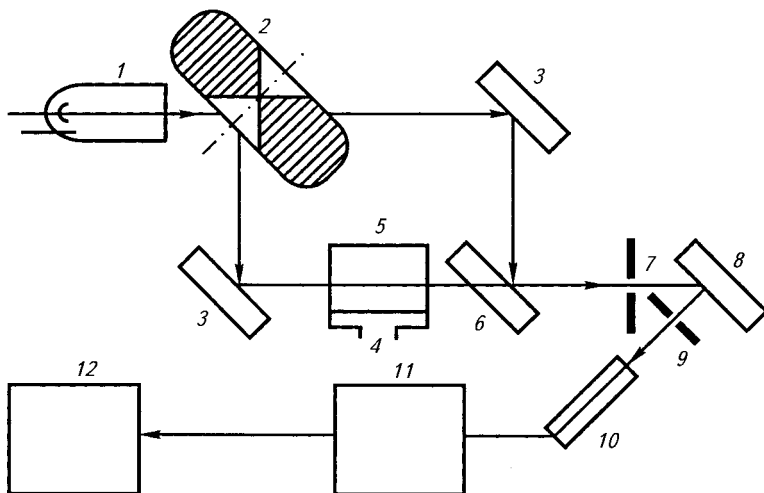


Рис. 3.1. Схема атомно-абсорбційного спектрофотометра:

1 — джерело випромінювання; 2 — модулятор; 3 — дзеркала; 4 — шільовий пальник; 5 — полум'я; 6 — пластина; 7 — вхідна щілина; 8 — дифракційна ґратка; 9 — вихідна щілина; 10 — фотопомножувач; 11 — підсилювач; 12 — блок вимірювань

Принципова схема атомно-абсорбційного спектрофотометра наведена на рис. 3.1. Робота однопроменевого спектрофотометра для атомної абсорбції побудована на тому, що випромінювання трубки з порожнистим катодом проходить крізь полум'я з розпи- леним у ньому розчином досліджуваної речовини і попадає у вхід- ну щілину монохроматора, який виділяє аналітичну лінію еле- мента. Фотострум, який з'являється у фотоелементі, реєструється гальванометром. Вадою однопроменевої схеми є значна залеж- ність точності вимірювань від стійкості режиму горіння джерела випромінювання. Вплив нестабільності істотно знижується у дво- і багатоканальних спектрофотометрах, які працюють за принци- пом порівняння фотострумів у різних каналах.

Етапи виконання кількісних визначень за методом спектрофотометрії полум'я

Техніка експерименту полягає в тому, що розчин досліджува- ної речовини розпилюють у полум'ї. Після цього вимірюють від- носну інтенсивність двох світлових потоків, один з яких прохо- дить крізь плазму із введеною в неї досліджуваною речовиною, а другий — порівняльний.

Вибір конкретної методики аналізу в методі полуменевої спектрофотометрії залежить від складу досліджуваного зразка і від характеристик полуменевого спектрофотометра, який використовують. Для вибору методики кількісного визначення необхідно мати таку інформацію:

- якісний склад досліджуваної речовини;
- технічні параметри спектрофотометра (чутливість і «фактор специфічності», який вказує мінімальне співвідношення концентрацій досліджуваного елемента та супровідних елементів). На підставі цих даних вибирають тип джерела випромінювання, склад газової суміші полум'я, спосіб розпилення проби, аналітичну дозжину хвилі.

Готують полуменевий атомно-абсорбційний спектрофотометр до роботи у відповідності з інструкцією.

ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Суть методу атомно-абсорбційної спектрофотометрії, його переваги та вади.
2. Принципова схема однопроменевого і двопробевого спектрофотометрів, які використовуються для атомно-абсорбційного аналізу.
3. Особливості підготовки досліджуваних розчинів та введення їх у полум'я спектрофотометра.
4. Роль стандартних розчинів, що використовуються в кількісному аналізі методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії.
5. Методи визначення концентрацій компонентів у полуменевій спектрофотометрії.

Лабораторна робота ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ Zn^{2+} -ІОНІВ У ПРЕПАРАТІ МЕТОДОМ АТОМНО-АДСОРБЦІЙНОЇ СПЕКТРОМЕТРІЇ

Визначення ґрунтується на вимірюванні величини резонансного поглинання електромагнітного випромінювання цинк(II)-іонів при $\lambda = 213,9$ нм.

РЕАКТИВИ

Стандартний водний розчин цинку (II) нітрату із вмістом цинк(II)-іонів 1 мг/см^3 .

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

1. Приготування серії еталонних розчинів

Серію еталонних розчинів готують із стандартного розчину цинку (II) нітрату в мірних колбах у відповідності з табл. 3.1.

Таблиця 3.1

Приготування еталонних розчинів Zn(II)-іона

№ еталонного розчину	V стандартного розчину $Zn(NO_3)_2$, cm^3	V_{H_2O} , cm^3	Вміст Zn (II), $mg/100 cm^3$
1	0,50	до 100,00	0,50
2	1,00	••••••••	1,00
3	1,50	••••••••	1,50
4	2,00	••••••••	2,00

2. Фотометрування еталонних розчинів

Приготовані еталонні розчини фотометрують при $\lambda = 213,9$ нм. Результати заносять до табл. 3.2.

Таблиця 3.2

Результати фотометрування еталонних розчинів Zn(II)-іона

№ еталонного розчину	Вміст Zn(II)-іона, mg	Фотострум, mA
1	0,50	
2	1,00	
3	1,50	
4	2,00	

3. Побудова градувального графіка

Градувальний графік будують за даними табл. 3.2 в координатах I , mA — C , $mg/100 cm^3$.

4. Підготовка речовини, що досліджують, для аналізу

Розраховану наважку речовини поміщають у мірну колбу місткістю $100 cm^3$ і доводять об'єм розчину до поділки водою.

5. Фотометрування досліджуваного розчину

Досліджуваний розчин фотометрують, як і еталонні розчини.

6. Розрахунок результатів аналізу

За градувальним графіком визначають вміст цинк(II)-іонів і обчислюють масову відсоткову частку w Zn (II) в наважці m_H у відповідності з формулою:

$$w, \% = \frac{C \cdot 100 \% \cdot 10^{-3}}{m_H} = \frac{C \cdot 0,1}{m_H},$$

де C — вміст цинк(II)-іонів в 100 см³ розчину, мг/100 см³.

МОЛЕКУЛЯРНИЙ АБСОРБЦІЙНИЙ АНАЛІЗ

Метод базується на поглинанні електромагнітного випромінювання молекулами або іонами досліджуваної речовини в ультрафіолетовій (УФ), видимій або інфрачервоній (ІЧ) ділянках спектра у відповідності з основним законом світлопоглинання Бугера—Ламберта—Бера.

Коефіцієнт поглинання (ϵ або $A_{1\text{см}}^{1\%}$) залежить від природи досліджуваної речовини і є функцією довжини хвилі. Як правило, ця залежність графічно відбивається кривою з чітко вираженим максимумом (або максимумами) при певних значеннях λ — довжин хвиль. Така крива у фотометрії носить назву кривої світлопоглинання або спектра поглинання речовини (рис. 3.2). Ця крива — специфічна характеристика речовин, яка використовується в кількісному аналізі для їх ідентифікації.

Фотометричні методи поділяються на дві групи. Така класифікація заснована на властивостях електромагнітного випромінювання, яке отримують на різних приладах:

— *колориметрія* і *фотоколориметрія* — аналіз за поглинанням розчинами немонохроматичного світла у видимій ділянці спектра (проводять аналіз речовин, які мають власне забарвлення або переводять незабарвлені речовини в забарвлені за допомогою певних реакцій);

— *спектриметрія* — аналіз за вибіркоvim поглинанням розчинами речовин монохроматичного випромінювання в УФ-, видимій та ІЧ-ділянках спектра.

Унаслідок указаних відмінностей у фотометричних методах використовуються різні способи приготування речовин для аналі-

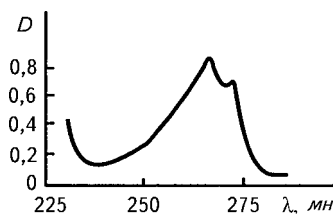


Рис. 3.2. Крива світлопоглинання феноксиацетатної кислоти

зу і різна апаратура для вимірювання поглинання електромагнітного випромінювання.

КОЛОРИМЕТРІЯ

Метод побудований на візуальному порівнянні забарвлень розчинів різних концентрацій за допомогою нескладних приладів.

У колориметрії, як правило, використовують методи:

- порівнювання;
- стандартних серій;
- колориметричного титрування.

За методом **порівнювання** співвідносять забарвлення досліджуваного та стандартного розчинів, змінюючи товщину шару до одержання забарвлення однакової інтенсивності.

Розрахунок концентрації досліджуваного розчину C_x проводять за формулою:

$$C_x = \frac{C_{ст} \cdot h_{ст}}{h_x}, \quad (3.4)$$

де $C_{ст}$ — концентрація стандартного розчину;

$h_{ст}$ і h_x — товщина шару стандартного та досліджуваного розчинів відповідно.

У методі **стандартних серій** готують серію стандартних розчинів з точно відомим вмістом досліджуваної речовини і порівнюють інтенсивність їх забарвлень з інтенсивністю забарвлення досліджуваного розчину за певних умов (однакова товщина шару). Про концентрацію досліджуваного розчину судять за збігом інтенсивності його забарвлення з інтенсивністю забарвлення певного стандартного розчину.

Колориметричне титрування ґрунтується на порівнюванні інтенсивностей забарвлень досліджуваного розчину та розчину, що містить усі речовини, крім досліджуваної, при додаванні до останнього розчину досліджуваної речовини з відомою концентрацією.

ФОТОКОЛОРИМЕТРІЯ

Фотоколориметрія побудована на вимірюванні поглинання немонохроматичного світла, що проходить крізь розчин за допомогою приладів, які називають фотоелектроколориметрами (ФЕК). Немонхроматичне випромінювання з вузьким діапазо-

ном довжин хвиль одержують за допомогою світлофільтрів. Інтенсивність немонахроматичного випромінювання визначають за величиною струму, який виникає у фотоелементі. Шкала цих приборів градуйована у величинах оптичної густини A та відсотках пропускання T . Величина T дорівнює відношенню $\frac{I}{I_0}$. Зв'язок між величинами A і T виражають рівнянням:

$$A = -\lg T. \quad (3.5)$$

Найбільш розповсюдженими є дві принципові схеми фотоелектроколориметрів:

- однопроменева — з одним фотоелементом (рис. 3.3);
- двопроменева — з двома фотоелементами (рис. 3.4).

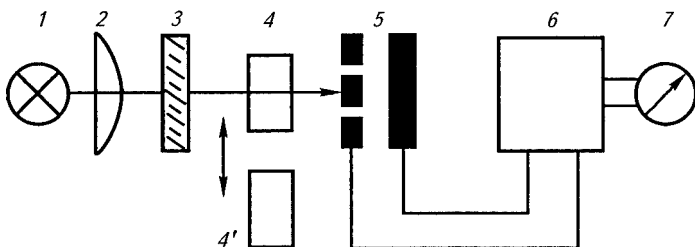


Рис. 3.3. Схема фотоелектроколориметра з одним фотоелементом:

1 — джерело випромінювання; 2 — лінза; 3 — світлофільтр; 4, 4' — кювети з розчинами порівняння та досліджуваним відповідно; 5 — фотоелемент; 6 — підсилювач; 7 — прилад для реєстрації

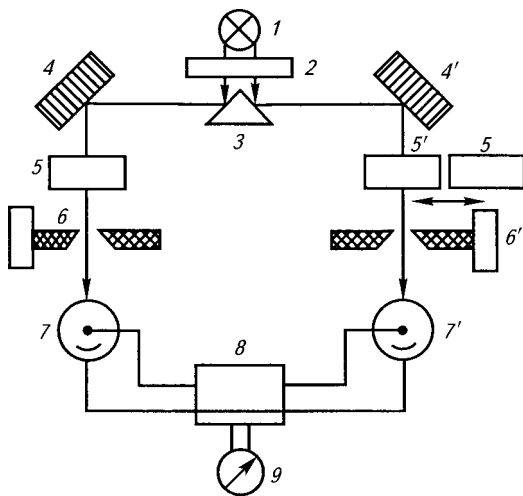


Рис. 3.4. Схема фотоелектроколориметра з двома фотоелементами:

1 — джерело випромінювання; 2 — світлофільтр; 3 — лінза; 4, 4' — дзеркала; 5, 5' — кювети; 6, 6' — щілинні діафрагми; 7, 7' — фотоелементи; 8 — підсилювач; 9 — прилад для реєстрації

Друга схема дозволяє уникнути помилок, які пов'язані з коливаннями напруги в мережі та зміною внаслідок цього фотострумів. У цілому відносна помилка фотоелектроколориметричних вимірювань не перевищує 3 %.

При розробці методик фотометричних визначень слід враховувати ряд факторів:

- вибір світлофільтрів здійснюють таким чином, щоб максимум поглинання розчину (максимум на кривій світлопоглинання) відповідав мінімуму поглинання світлофільтра;

- визначення умов виконання фотометричної реакції (рН, природа і кількість реагенту та інші), які дозволяють отримувати стійкі за часом і достатньо високі значення оптичної густини.

Максимально відтворювані результати при мінімальній помилці визначення на фотоелектроколориметрах мають місце, коли оптична густина знаходиться в інтервалі 0,2—0,7.

СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ

Відмінність цього методу від фотоколориметрії полягає в тому, що аналіз здійснюють за поглинанням речовинами монохроматичного випромінювання у видимій, УФ- і ІЧ-ділянках спектра.

Якісний аналіз речовин за їх спектрами поглинання проводять двома способами:

- за відомими параметрами спектра поглинання досліджуваної речовини;

- порівнянням спектрів поглинання розчину стандартної речовини і розчину досліджуваної речовини одного й того ж складу.

Застосування в аналізі методу спектрофотометрії, як і інших фотометричних методів, ґрунтується на використанні для визначення концентрацій речовин закону Бугера—Ламберта—Бера. На відміну від фотоколориметричних визначень у спектрофотометрії можна аналізувати не тільки забарвлені, але й безбарвні розчини. В останньому випадку аналіз проводять не у видимій, а в УФ- або ІЧ-ділянках спектра.

Спектрофотометричні методи в порівнянні з фотоколориметричними дозволяють вирішити більш широке коло питань:

- одночасове кількісне визначення декількох компонентів багатокомпонентних сумішей;

- визначення складу і констант стійкості комплексних сполук;

- визначення констант іонізації кислот, основ та ін.

Основним видом приладів для спектрофотометрії є спектрофотометри, в яких на відміну від фотоелектроколоримет-

рів монохроматизація забезпечується не світлофільтрами, а спеціальними оптичними пристроями — монохроматограми, які дозволяють безперервно змінювати довжину хвилі електромагнітного випромінювання, що проходить крізь розчин, який аналізують. Сучасні спектрофотометри, як і ФЕКи, мають дві принципові схеми — одно- і двопроменеву (рис. 3.5) і складаються, як правило, з п'яти основних вузлів:

- джерела видимого, ІЧ- або УФ-випромінювання;
- монохроматора (призми або дифракційної ґратки);
- кюветного відділення з кюветами;
- фотоелементів;
- індикатора сигналу фотоструму (гальванометр, цифровий вольтметр, мікропроцесор).

У спектрофотометричному аналізі, як і у фотоколориметрії, необхідно створювати оптимальні умови для досягнення певної точності і відтворюваності результатів. Відносна помилка спектрофотометричних визначень індивідуальних речовин не перевищує 2 %.

При вимірюваннях у видимій та УФ-ділянках спектра придатні розчинники, які не містять домішок, що поглинають у цій спектральній ділянці. Як розчинники використовують воду, спирти, хлороформ, розчини кислот та лугів.

Концентрацію розчину та товщину шару підбирають таким чином, щоб значення оптичної густини знаходилося у межах 0,2—0,7, що забезпечує мінімальну помилку вимірювань.

У кількісному аналізі використовують так звані аналітичні смуги поглинання, які повинні мати достатньо високий показник поглинання для індивідуальної



Рис. 3.5. Схема спектрофотометра:

1 — джерело випромінювання; 2, 3, 5 — дзеркала; 4 — вхідна і вихідна щілини; 6 — призма; 7 — світлофільтри; 8, 8' — кювети; 9 — фотоелементи; 10 — підсилювач

речовини (використовують максимум або мінімум смуги поглинання).

Використання ділянок крутого спаду або підйому кривої призводить до більших помилок вимірювань. У випадку наявності інших компонентів у розчині обрана смуга по можливості не повинна накладатися на смуги інших компонентів.

З метою перевірки правильності показань спектрофотометрів використовують стандартний зразок дикалію дихромату, з якого готують розчин, що містить 60,06 мг зазначеного зразка в одному літрі розчину, який готують за допомогою розчину сульфатної кислоти (концентрація 0,005 моль/дм³).

Величини оптичних густин для зазначеного розчину при різних довжинах хвиль повинні відповідати наведеним у таблиці:

λ , нм	235	257	313	350
A	0,748	0,845	0,292	0,640

Основні методи визначення концентрації розчинів за допомогою абсорбційної спектрофотометрії:

➤ *метод порівняння оптичної густини стандартного і досліджуваного розчинів*

Вимірюють оптичну густину досліджуваного та стандартного розчинів (концентрація останнього повинна бути близькою до концентрації досліджуваного розчину). Розрахунок концентрації досліджуваного розчину C_x здійснюють за формулою:

$$C_x = \frac{A_x \cdot C_0}{A_0}, \quad (3.6)$$

де A_x та A_0 — оптична густина досліджуваного та стандартного розчинів відповідно;

C_0 — концентрація стандартного розчину;

➤ *метод градувального графіка*

Готують серію стандартних розчинів із стандартного зразка та будують градувальний графік у координатах A — C . Вимірюють оптичну густину досліджуваного розчину та визначають його концентрацію за допомогою калібрувального графіка;

➤ *метод визначення за середнім значенням молярного коефіцієнта поглинання*

Визначають оптичну густину досліджуваного розчину і розраховують його концентрацію за допомогою рівняння основного закону світлопоглинання;

➤ *метод домішок*

Вимірюють оптичну густину досліджуваного розчину A_x . Після цього в нього вносять домішку речовини, що досліджується C_x , і визначають оптичну густину одержаного розчину A' . Розрахунок концентрації досліджуваного розчину C_x здійснюють за формулою:

$$C_x = \frac{A_x \cdot C'}{A' - A_x}. \quad (3.7)$$

У разі, коли домішку вводять у вигляді розчину стандартного зразка речовини, необхідно враховувати змінення об'єму досліджуваного розчину;

➤ *метод фотометричного (спектрофотометричного) титрування*

Посереднім методом визначення концентрацій, аналогічним для фотоелектро- і спектрофотометрії, є метод фотометричного (спектрофотометричного) титрування. Фотометричне титрування — один з різновидів титриметричного аналізу, при якому точки еквівалентності визначають за заломленням на кривій титрування, побудованій у координатах: оптична густина, A — об'єм титранту, V . Оскільки цей метод менш чутливий, ніж абсолютні фотометричні методи, його застосовують при визначенні великих кількостей досліджуваних речовин у пробі.

При високих концентраціях розчинів досліджуваних речовин, коли оптична густина стає більшою від одиниці, різко зростає похибка спектрофотометричних вимірювань. Її можна зменшити, якщо використовується **метод диференційної спектрофотометрії**. Цей метод відрізняється від звичайної фотометрії тим, що як розчин порівняння в ньому використовують не розчинник або розчин «холостої» проби, а розчин досліджуваної речовини або його аналітичної форми. При цьому концентрації досліджуваного розчину і розчину порівняння повинні бути близькими. Цей метод дозволяє розширити діапазон фотометричних визначень. Так, якщо розчин порівняння має оптичну густину $A_{\text{пор}} = 1,2$, а досліджуваний розчин $A_x = 1,6$, тоді при вимірюванні оптичної густини досліджуваного розчину відносно оптичної густини розчину порівняння одержують оптичну густину досліджуваного розчину, яка дорівнює різниці вказаних оптичних густин, тобто 0,4. При цьому результат попадає в ділянку шкали оптичних густин 0,2—0,7, де похибка вимірювань буде мінімальною.

Визначення концентрації досліджуваного розчину C_x здійснюють за градувальним графіком. Для його побудування вимірю-

ють оптичні густини серії стандартних розчинів досліджуваної речовини відносно розчину порівняння з концентрацією C_0 . Розрахунок C_x можна зробити також за формулою:

$$C_x = A_x \cdot F + C_0, \quad (3.8)$$

F — аналітичний фактор, який розраховують наступним чином:

$F = \frac{C_x - C_0}{A_0}$, вимірюють оптичні густини ряду стандартних розчинів досліджуваної речовини відносно розчину порівняння з концентрацією C_0 ; при цьому використовують середню величину F .

Екстракційно-фотометричний метод побудований на поєднанні екстракції досліджуваної речовини з подальшим її фотометричним визначенням. Метод дозволяє визначати малі кількості одних речовин у присутності великих кількостей інших. Цим методом часто визначають малі кількості домішок. При цьому метод дозволяє не тільки виділити домішки, а також концентрувати їх.

У фармацевтичному аналізі часто використовують екстракційно-фотометричний метод, заснований на утворенні речовинами з органічними барвниками іонної природи іонних пар (іонних асоціатів), які здатні екстрагуватися органічними розчинниками. Метод знайшов широке використання в тих випадках, коли пряме фотометричне визначення неможливе.

У випадку багатокомпонентних систем, коли неможна виділити аналітичні смуги поглинання для кожного компонента, використовують метод так званої **багатохвильової спектрофотометрії**. Для двокомпонентної системи, коли спектри компонентів накладаються один на одний, визначення концентрації компонентів I та II — C_1 та C_2 проводять за допомогою рішення системи рівнянь:

$$\begin{cases} A_{\lambda_1} = \varepsilon_{\lambda_1}^I \cdot C^I \cdot l + \varepsilon_{\lambda_1}^{II} \cdot C^{II} \cdot l \\ A_{\lambda_2} = \varepsilon_{\lambda_2}^I \cdot C^I \cdot l + \varepsilon_{\lambda_2}^{II} \cdot C^{II} \cdot l, \end{cases} \quad (3.9)$$

де A_{λ_1} і A_{λ_2} — оптичні густини досліджуваного розчину суміші при довжинах хвиль λ_1 і λ_2 відповідно;

$\varepsilon_{\lambda_1}^I$, $\varepsilon_{\lambda_2}^I$, $\varepsilon_{\lambda_1}^{II}$, $\varepsilon_{\lambda_2}^{II}$ — молярні коефіцієнти поглинання компонентів I і II при довжинах хвиль λ_1 і λ_2 відповідно;

l — товщина шару розчину.

Величини коефіцієнтів $\varepsilon_{\lambda_1}^I$, $\varepsilon_{\lambda_2}^I$, $\varepsilon_{\lambda_1}^{II}$, $\varepsilon_{\lambda_2}^{II}$ визначають експериментальним шляхом. Для цього визначають оптичні густини стандартних розчинів речовин I і II при довжинах хвиль λ_1 і λ_2 .

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ КІЛЬКІСНИХ ВИЗНАЧЕНЬ МЕТОДАМИ ФОТОКОЛОРИМЕТРІЇ І СПЕКТРОФОТОМЕТРІЇ

Вибір конкретної методики визначення в методі фотометрії залежить від властивостей досліджуваного розчину, однак у будь-якій методиці можна виділити декілька етапів.

Підготовка розчинів для аналізу

- *Приготування стандартного розчину досліджуваної речовини або декількох речовин із заданою концентрацією*

Стандартні розчини готують із заданої наважки речовини, яку беруть на аналітичних терезах, і розчиняють у точно виміряному об'ємі розчинника в мірній колбі;

- *приготування серії еталонних розчинів із стандартного розчину (приготування шкали стандартних розчинів)*

Серію (шкалу) еталонних розчинів готують із стандартного розчину способом розведення в мірних колбах. Як правило, для приготування еталонних розчинів у методиці визначення наводять таблицю із указанням числа еталонів, об'ємів розчинів і вмістом досліджуваної речовини в кожному з еталонних розчинів;

- *приготування розчину порівняння («нульового розчину»), якщо як такий не використовується чистий розчинник*

Розчин порівняння готують, як і еталонний розчин. Однак до нього додають усі компоненти, крім досліджуваної речовини.

Фотометрування еталонних розчинів на фотоелектроколориметрі або спектрофотометрі

- *Вибір світлофільтра або аналітичної довжини хвилі*

Для цього на ФЕКі або спектрофотометрі вимірюють оптичну густину одного з еталонних розчинів шкали стандартів відносно нульового розчину в певному діапазоні довжин хвиль. У разі роботи з ФЕКом у світловий пучок послідовно вводять різні світлофільтри; при роботі із спектрофотометром записування спектра здійснюється автоматично або напівавтоматично через певний інтервал довжин хвиль. У тих випадках, коли відсутня автоматична реєстрація спектра на папері, результати вимірювань оптичної густини заносять до табл. 3.3. За даними таблиці будують криву світлопоглинання або спектр поглинання і обирають той світлофільтр або довжину хвилі, при якій спостерігається максимум на кривій залежності оптичної густини від довжини хвилі;

Таблиця 3.3

**Результати вимірювання оптичної густини розчинів
при різних довжинах хвиль**

Довжина хвилі, нм	λ_1	λ_2	λ_3	λ_n
Оптична густина	A_1	A_2	A_3	A_n

➤ *вимірювання оптичної густини еталонних розчинів*

Оптичну густину кожного з еталонних розчинів вимірюють на ФЕКі або спектрофотометрі при обраному світлофільтрі або аналітичній довжині хвилі відповідно в кюветах з відповідного оптичного матеріалу (скло, кварц) з точно відомою товщиною шару. Вимірювання оптичної густини завжди проводять відносно до нульового розчину, за винятком методу диференційної фотометрії. Результати вимірювань поміщають у табл. 3.4, в якій вказують концентрації розчинів і відповідні їм значення оптичної густини, відзначають також і аналітичну довжину хвилі;

➤ *обробка даних фотометрування стандартних розчинів*

Залежно від обраного методу визначення концентрації досліджуваної речовини одержані значення оптичної густини еталонних розчинів використовують для розрахункових методів або побудови градуовального графіка. Градуовальний графік будують на основі табл. 3.4 в координатах: оптична густина — вміст досліджуваної сполуки або компонента суміші.

Таблиця 3.4

Результати вимірювання оптичної густини розчинів при різних їх концентраціях

№ досліджуваного розчину	Концентрація розчину	Оптична густина розчину
1	C_1	A_1
2	C_2	A_2
3	C_3	A_3
...
n	C_n	A_n

**Фотометрування досліджуваного розчину
і обчислення результатів кількісного визначення**

➤ *Приготування досліджуваного розчину*

Наважку досліджуваної речовини переносять у мірну колбу, розчиняють у невеликому об'ємі розчинника, а потім додають ті ж

реагенти і в тих же об'ємах, як і у разі приготування шкали стандартів;

➤ *вимірювання оптичної густини досліджуваного розчину*

Проводять вимірювання оптичної густини досліджуваного розчину в тих же умовах, що і вимірювання оптичної густини еталонних розчинів;

➤ *обробка результатів аналізу*

Одержані значення оптичної густини використовують у залежності від обраного методу визначення концентрації в розрахункових формулах або визначають вміст речовини за градувальним графіком. У разі необхідності обчислюють масову відсоткову частку речовини у вихідній наважці за відповідними формулами.

ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Класифікація абсорбційних методів аналізу.
2. Закон Бугера—Ламберта—Бера. Фізичний зміст величин, що входять у нього.
3. Суть методу фотоколориметрії. Апаратура, що застосовується для аналізу розчинів.
4. Оптимальні умови фотоколориметричних визначень.
5. Спектрофотометрія. Теоретичні основи методу, види спектрофотометричних визначень.
6. Типи спектрофотометрів, їх принципова будова, основні вузли оптичної схеми.
7. Якісний аналіз за спектрами поглинання.
8. Вибір оптимальних умов для кількісного спектрофотометричного аналізу.
9. Застосування методів фотоколориметрії і спектрофотометрії для аналізу багатокomпонентних сумішей.
10. Екстракційна фотометрія, її застосування в аналізі лікарських засобів.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1

ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ ДИКАЛІЮ ДИХРОМАТУ В РЕАКТИВІ МЕТОДОМ ФОТОКОЛОРИМЕТРІЇ

Визначення побудоване на поглинанні світла забарвленим розчином дикалію дихромату.

РЕАКТИВИ

Кислота сульфатна, 1 моль/дм³ розчин;
дикалію дихромат, х. ч.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

1. Приготування стандартного розчину досліджуваної речовини, що містить 0,1 мг дикалію дихромату в 1 см³

Точну наважку 0,1000 г дикалію дихромату поміщають у мірну колбу місткістю 100 см³, розчиняють у 20 см³ розчину 1 моль/дм³ сульфатної кислоти і доводять об'єм тим же розчином до мітки. У мірну колбу місткістю 100 см³ піпеткою поміщають 10,00 см³ приготовленого розчину і доводять об'єм до мітки розчином 1 моль/дм³ сульфатної кислоти.

2. Приготування серії еталонних розчинів

Серію еталонних розчинів готують із стандартного розчину в мірних колбах у відповідності з табл. 3.5.

Таблиця 3.5

Приготування еталонних розчинів K₂Cr₂O₇

№ еталонного розчину	V стандартного розчину, см ³	V 1 моль/дм ³ розчину H ₂ SO ₄ , см ³	Вміст K ₂ Cr ₂ O ₇ , мкг/см ³
1	3,00	до 100,00	3,00
2	7,00	7,00
3	11,00	11,00
4	15,00	15,00
5	17,00	17,00
6	19,00	19,00

3. Як розчин порівняння використовують розчин 1 моль/дм³ сульфатної кислоти**4. Вибір світлофільтра**

Вибір світлофільтра здійснюють, використовуючи еталонний розчин № 4.

5. Вимірювання оптичної густини еталонних розчинів**6. Обробка даних фотометрування еталонних розчинів**

Одержані значення оптичної густини еталонних розчинів використовують для побудови градуовального графіка в координатах A—C.

7. Приготування досліджуваного розчину

Точну наважку досліджуваного реактиву (приблизно 0,1 г) розчиняють, як показано в п. 1. Далі роблять, як при приготуванні еталонного розчину № 4.

8. Фотометрування досліджуваного розчину**9. Розрахунки результатів аналізу**

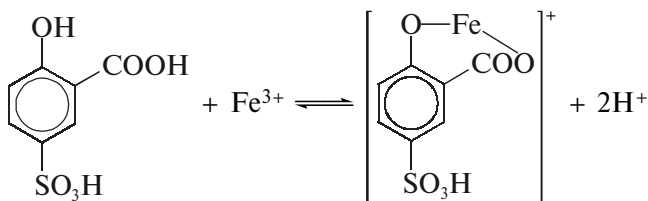
Розрахунки результатів аналізу виконують за формулою:

$$w(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{C \cdot 100 \cdot 100 \cdot 100 \cdot 100}{m_{\text{H}} \cdot 15,00 \cdot 10,00 \cdot 10^6} = \frac{10 \cdot C}{m_{\text{H}} \cdot 15,00},$$

де C — концентрація досліджуваного розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, мкг/см³;
 m_{H} — маса наважки, г;
 10^6 — коефіцієнт перерахунку маси наважки до г/см³.

Лабораторна робота № 2
ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСТОКОВОЇ ЧАСТКИ
ФЕРУМ(III)-ІОНІВ МЕТОДОМ ФОТОКОЛОРИМЕТРІЇ
В ЗАЛІЗО-АМОНІЙНИХ ГАЛУНАХ

Визначення побудоване на вимірюванні оптичної густини розчину феруму (III) моносульфосалцилату, який утворюється при рН = 2...3 за реакцією:

**РЕАКТИВИ**

Залізо-амонійні галуни, х. ч., стандартний розчин з концентрацією Fe^{3+} -іонів 100 мкг/см³. Наважку 0,8633 г $\text{Fe}(\text{NH}_4)\text{SO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ за допомогою 25 мл розчину 0,5 моль/дм³ H_2SO_4 переносять у мірну колбу на 1 дм³ і доводять об'єм водою до поділки;
 кислота сульфосалцилова, 0,01 моль/дм³ розчин;
 кислота сульфатна, 0,5 моль/дм³ розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ**1. Приготування еталонних розчинів феруму (III) моносульфосалцилату**

Серію еталонних розчинів готують у мірних колбах у відповідності з табл. 3.6.

2. Вимірювання оптичної густини еталонних розчинів

Для вимірювання оптичної густини розчинів використовують зелений світлофільтр.

Таблиця 3.6

Приготування еталонних розчинів Fe(III)-іона

№ еталонного розчину	Об'єми розчинів, см ³			Води до загального об'єму розчину, см ³	Вміст Fe (III), мг/100 см ³
	стандартний розчин залізо-амонійних галунів	розчин 0,01 моль/дм ³ сульфосалцилової кислоти	розчин 0,5 моль/дм ³ сульфатної кислоти		
1	—	20,00	4,00	100,00	—
2	2,00	20,00	4,00	100,00	0,20
3	4,00	20,00	4,00	100,00	0,40
4	6,00	20,00	4,00	100,00	0,60
5	8,00	20,00	4,00	100,00	0,80
6	10,00	20,00	4,00	100,00	1,00

3. Обробка даних фотометрування еталонних розчинів

Одержані значення оптичної густини еталонних розчинів використовують для побудови градууювального графіка.

4. Приготування досліджуваного розчину

Точну наважку залізо-амонійних галунів (близько 0,48 г) розчиняють у 25 мл розчину 0,5 моль/дм³ сульфатної кислоти в мірній колбі місткістю 1000 см³ і доводять об'єм розчину водою до мітки. Далі роблять, як показано при приготуванні еталонного розчину № 4.

5. Фотометрування досліджуваного розчину**6. Розрахунки результатів аналізу**

Розрахунки результатів аналізу проводять за формулою:

$$w(\text{Fe}^{3+}) = \frac{C_x \cdot 1000 \cdot 100}{1000 \cdot V \cdot m_n} = \frac{C_x \cdot 100}{V \cdot m_n}, \%$$

де $w(\text{Fe}^{3+})$ — масова відсоткова частка ферум(III)-іонів у досліджуваній речовині;

C_x — знайдений вміст Fe (III), мг/100 см³;

- m_n — маса наважки залізо-амонійних галунів, г;
 V — об'єм вихідного досліджуваного розчину, см³, який використовували для приготування розчину для фотометрування у відповідності з табл. 3.6.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДО АУДИТОРНОЇ ТА ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Визначити молярний коефіцієнт поглинання розчину дикалію дихромату, якщо оптична густина його 0,005 моль/дм³ розчину, вимірюваного в кюветі з товщиною шару 20 мм, дорівнює 0,37.
Відповідь: $\varepsilon = 37$.
2. При фотометричному визначенні розчину, який містить Zn(II)-іони, визначали їх вміст методом визначення по середньому значенню молярного коефіцієнта світлопоглинання. Середня величина молярного коефіцієнта світлопоглинання дорівнює 94 000 дм³/моль · см, оптична густина розчину, що визначають, дорівнює 0,425, товщина шару — 2 см. Яку концентрацію має розчин?
Відповідь: $2 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³.
3. Визначити концентрацію розчину калію гексаціаноферату (II), якщо оптична густина його розчину дорівнює 0,435, а товщина шару — 2 см. Молярний коефіцієнт поглинання речовини — 230 дм³/моль · см.
Відповідь: 0,002 моль/дм³.
4. Визначити величину молярного коефіцієнта світлопоглинання амоніачного комплексу купруму (II), якщо оптична густина його розчину 0,005 моль/дм³ дорівнює 0,545, товщина шару — 3 см.
Відповідь: 36.
5. При вимірюванні оптичної густини розчинів на ФЕКі одержані результати:

λ , нм	430	480	540	580	620	640	690
A	0,20	0,36	0,42	0,52	0,68	0,54	0,36

Вибрати довжину хвилі, при якій необхідно проводити кількісне визначення.

Відповідь: 620 нм.

ЕМІСІЙНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

ФЛУОРИМЕТРІЯ

Флуориметрія — один з методів фотометричного аналізу, побудований на вимірюванні інтенсивності флуоресценції (окремий випадок люмінесценції).

Флуорисценцією називають світіння, яке виникає під впливом електромагнітного випромінювання на деякі речовини і припиняється після видалення джерела випромінювання. Під впливом кванта цього випромінювання $h\nu_0$ молекули і атоми переходять у збуджений стан. Через деякий проміжок часу $\approx 10^{-12}$ с молекули повертаються в основний стан. При цьому відбувається випромінювання енергії у вигляді кванта теплового випромінювання $h\nu_T$, що призводить до стабілізації молекули на нижньому збудженому рівні, а потім відбувається випромінювання кванта $h\nu$ внаслідок повернення молекули в основний стан. Таким чином, енергія (частота) флуоресцентного випромінювання повинна бути меншою, ніж енергія (частота) збуджувального випромінювання $h\nu_0$:

$$h\nu = h\nu_0 - h\nu_T. \quad (3.10)$$

Це явище було відкрито Стоксом і назване з а к о н о м С т о к с а.

У відповідності з цим законом спектр флуоресценції та його максимум завжди зсунуті відносно спектра поглинання та його максимуму в бік довгих хвиль (рис. 3.6).

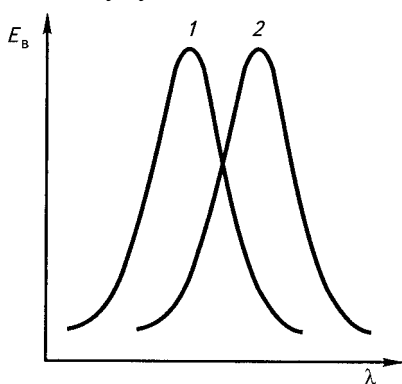


Рис. 3.6. Дзеркальна симетрія спектрів речовин, що флуоресціюють:

1 — спектр поглинання; 2 — спектр випромінювання

поглинаються N_{Π} , називають к в а н т о в и м в и х о д о м B_k :

$$B_k = \frac{N_B}{N_{\Pi}}. \quad (3.11)$$

Відношення величин енергії, що випромінюється E_B , та енергії, що поглинається E_{Π} , називають е нер г е т и ч н и м в и х о д о м B_e :

Тому речовини, що поглинають ультрафіолетове випромінювання, здатні флуоресціювати будь-яким світлом; речовини, флуоресценція яких збуджується світлом, у видимій ділянці дають свічення, яке міститься в більш довгохвильовій ділянці спектра.

Відстань між максимумом спектра поглинання і максимумом спектра флуоресценції називають с т о к с о в и м з с у в о м. Чим воно більше, тим надійніше визначення речовини флуоресцентним методом.

Відношення числа квантів, які випромінюються збудженою молекулою N_B до числа квантів, що поглинаються N_{Π} , називають к в а н т о в и м в и х о д о м B_k :

$$B_e = \frac{E_B}{E_{\Pi}}. \quad (3.12)$$

Через те що енергія кванта E пов'язана з частотою ν та довжиною хвилі λ співвідношенням:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}, \quad (3.13)$$

де h — стала Планка;

c — швидкість розповсюдження світла,

то можна показати залежність між енергетичним виходом B_e та квантовим виходом B_k як:

$$B_e = \frac{E_B}{E_{\Pi}} = \frac{h \cdot \nu \cdot N_B}{h \cdot \nu \cdot N_{\Pi}} = \frac{\nu_B}{\nu_{\Pi}} B_k = \frac{\lambda_{\Pi}}{\lambda_B} B_k. \quad (3.14)$$

Флуоресценція може бути застосована як для кількісного, так і для якісного аналізу.

У багатьох випадках спектральні характеристики флуоресценції органічних речовин дозволяють ідентифікувати ці сполуки за їх спектрами. У простішому випадку якісне визначення речовин може бути проведене за кольором флуоресцентного випромінювання.

Кількісний люмінесцентний аналіз заснований на залежності інтенсивності флуоресценції розчинів від концентрації флуоресціюючої речовини. У діапазоні концентрацій 10^{-7} — 10^{-4} моль/дм³ ця залежність носить лінійний характер і описується рівнянням:

$$F = I_0 \cdot 2,3\varepsilon \cdot b \cdot c \cdot \phi, \quad (3.15)$$

де F — інтенсивність флуоресценції, квант \cdot с⁻¹;

I_0 — інтенсивність збуджуючого світла, квант \cdot с⁻¹;

ε — молярний коефіцієнт поглинання;

b — товщина флуоресцентного шару, см;

c — концентрація розчину, моль/дм³;

ϕ — квантовий вихід флуоресценції, що залежить від природи речовини.

За умови, що I_0 , ε , b і ϕ — сталі величини, рівняння (3.15) приймає вигляд:

$$F = K \cdot c, \quad (3.16)$$

де K — стала.

При високих концентраціях (10^{-4} моль/дм³ і вище) лінійна залежність порушується, тому що спостерігається концентраційне гасіння флуоресценції, що й визначає верхню межу досліджуваних концентрацій.

Інтенсивність флуоресценції істотно залежить від:

- природи речовини;
- температури (у більшості випадків з підвищенням температури вихід і інтенсивність флуоресценції зменшуються — температурне гасіння флуоресценції);
- рН середовища (залежність носить складний характер);
- присутності в розчині побічних речовин (гасіння флуоресценції).

Кількісний флуоресцентний аналіз слід проводити при невисоких температурах і певних значеннях рН. Метод застосовується при визначенні малих концентрацій неорганічних і органічних речовин: антибіотиків, вітамінів, гормонів та ін.

Особливий інтерес для аналітичної хімії має метод об'ємного титрування з використанням люмінесцентних індикаторів. Поєднання люмінесцентного та хроматографічного методів використовують в люмінесцентній хроматографії.

При аналізі розчинів, які містять домішки, що заважають визначенню, досліджувана речовина екстрагується органічним розчинником. Цей спосіб використовують і в тому разі, коли в результаті фотометричної реакції одержують малорозчинні у воді, але добре розчинні в органічних розчинниках комплексні сполуки. Досліджувану речовину, що флуоресціює, виділяють екстракцією і визначають звичайним способом. Цей метод аналізу називається е к с т р а к ц і й н о-л ю м і н е с ц е н т н и м. Використання комбінованих методів флуориметрії і концентрування дозволяє істотно підвищити чутливість методу.

Апаратура

Прилади, за допомогою яких виміряють інтенсивність флуоресценції, називаються ф л у о р и м е т р а м и. Основними вузлами будь-якого приладу для флуоресцентного аналізу є джерело випромінювання, світлофільтри, приймач випромінювання.

Джерело випромінювання використовують з випромінюванням, багатим короткохвильовими УФ-променями. Джерелами такого випромінювання є ртутно-кварцові лампи, типу ЛФК, які мають лінійний спектр випромінювання з інтенсивними лініями при $\lambda = 254$ і 365 нм або ДВС, що дають безперервний спектр пропускання від 440 до 200 нм та ін.

Світлофільтри: первинні — що пропускають світло в ділянці спектра збуджуючого випромінювання, в якій поглинає досліджувана речовина; вторинні — пропускають світло в тій ділянці спектра, де випромінює досліджувана речовина при флуоресценції.

Як приймачі випромінювання використовують фотоелементи; для реєстрації слабких світлових потоків використовують фотопомножувач.

Принципова схема флуориметра наведена на рис. 3.7. УФ-випромінювання від джерела 1 проходить крізь первинний світлофільтр 2, досліджуваний розчин у кюветі 3. Флуоресцентне випромінювання, яке з'явилося, проходить крізь вторинний світлофільтр 4, попадає на фотопомножувач 5, що перетворює світлову енергію в електричний сигнал, який посилюється електронним підсилювачем 6 і реєструється міліамперметром 7. Його показання прямопропорційні інтенсивності флуоресценції досліджуваної речовини в розчині.

Нині використовують прилади таких марок: ФМ-1, ФО-1, ЕФ-3М та ін.

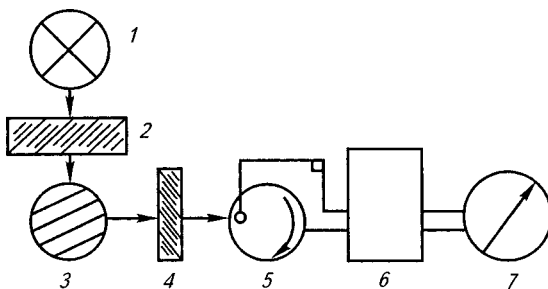


Рис. 3.7. Принципова схема флуориметра

Методика вимірювання інтенсивності флуоресценції

➤ *Вибір світлофільтрів*

Використовуючи спектральні характеристики світлофільтрів до приладів, вибирають відповідні світлофільтри з врахуванням, що первинний світлофільтр повинен пропускати ту частину спектра, яку поглинає досліджувана речовина, а вторинний світлофільтр повинен пропускати ті довжини хвиль, які випромінює флуоресціююча досліджувана сполука;

➤ *приготування стандартних розчинів*

Готують серію розчинів або один стандартний розчин, що флуоресціює;

- *приготування досліджуваного розчину*
Готують досліджуваний розчин;
- *вимірювання інтенсивності флуоресценції стандартних розчинів*
Починають вимірювання з більш концентрованих розчинів;
- *вимірювання флуоресценції досліджуваного розчину*
Вимірюють інтенсивність флуоресценції досліджуваних розчинів; проводять кожне визначення не менше 4—5 разів і знаходять середнє значення;
- *розрахунок концентрації досліджуваної речовини* здійснюють за формулою (3.16), для чого використовують F одного зі стандартних розчинів, близьких до досліджуваного, або методом градуувального графіка.

ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Суть люмінесцентного аналізу, його можливості.
2. Класифікація люмінесцентних методів.
3. Правило Стокса—Ломмеля.
4. Фактори, які впливають на інтенсивність флуоресценції.
5. Принципова схема приладу для вимірювання флуоресцентного випромінювання.
6. Застосування флуоресценції для якісного і кількісного аналізу.
7. Екстракційно-люмінесцентний метод аналізу, його суть.

Лабораторна робота ВИЗНАЧЕННЯ РИБОФЛАВІНУ (ВІТАМІН В₂) У РОЗЧИНІ ФЛУОРИМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

Визначення ґрунтується на вимірюванні особливої інтенсивності флуоресценції рибофлавіну. Розчин рибофлавіну у воді забарвлений у жовтий колір, максимум поглинання — 450 нм. Він флуоресціює жовто-зеленим світлом з максимумом випромінювання 535 нм. Лінійна залежність інтенсивності F від концентрації рибофлавіну у воді додержується до $C = 10^{-4}$ мкг/см³.

РЕАКТИВИ

Рибофлавін (розчин рибофлавіну з концентрацією в межах від 10^{-2} до 10^{-4} мкг/см³).

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

1. Приготування стандартних розчинів

Точну наважку рибофлавіну (близько 0,08 г) переносять у мірну колбу, розчиняють у воді, доводять об'єм розчину водою до

мітки і ретельно перемішують (розчин № 1). З розчину № 1 готують стандартний розчин № 2. Для цього в мірну колбу місткістю 100 см³ відбирають піпеткою 5,00 см³ розчину № 1, доводять об'єм розчину водою до мітки і ретельно перемішують. Потім готують стандартні розчини шляхом розведення розчину № 2 в 10 спеціальних кюветах у відповідності з табл. 3.7.

Таблиця 3.7

Приготування стандартних розчинів рибофлавіну

№ кювети	Об'єм розчину № 2, см ³	Об'єм води, см ³	Концентрація одержаного розчину, мкг/см ³	Показання приладу
1	10,00	0,00	0,40	
2	9,00	1,00	0,36	
3	8,00	2,00	0,32	
4	7,00	3,00	0,28	
5	6,00	4,00	0,24	
6	5,00	5,00	0,20	
7	4,00	6,00	0,16	
8	3,00	7,00	0,12	
9	2,00	8,00	0,08	
10	1,00	9,00	0,04	

2. Вибір світлофільтрів:

- первинний світлофільтр (450 нм);
- вторинний світлофільтр (530 нм).

Вимірюють інтенсивність флуоресценції приготовлених стандартних розчинів, одержані результати заносять у таблицю і будують графік в координатах F — C , мкг/см³.

3. Визначення концентрації рибофлавіну в досліджуваному розчині

Досліджуваний розчин кількісно переносять у мірну колбу, доводять об'єм розчину дистильованою водою до мітки, ретельно перемішують і вимірюють інтенсивність флуоресценції.

Кількість рибофлавіну в досліджуваному розчині в мкг розраховують за формулою (3.16) або визначають за градувальним графіком.

РЕФРАКТОМЕТРІЯ

Рефрактометричний метод аналізу побудований на вимірюванні показника заломлення n речовини, що досліджується.

При переході променя світла з одного оптично прозорого середовища в інше він змінює свій первісний напрямок, тобто заломлюється (рис. 3.8).

Фізичний зміст показника заломлення — це відношення швидкості поширення світла в середовищі 1 (V_1) до швидкості поширення світла в середовищі 2 (V_2):

$$n = \frac{V_1}{V_2} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}. \quad (3.17)$$

Відношення швидкості поширення світла у вакуумі до швидкості поширення світла в середовищі або відношення синуса кута падіння до синуса кута заломлення називається абсолютним показником заломлення; при переході променя світла з повітря в речовину — відносним показником заломлення іншого середовища по відношенню до першого.

Практично n вимірюють по відношенню до повітря, тобто вимірюють відносний показник заломлення. Його величина залежить від агрегатного стану речовини, поляризованості, довжини хвилі світла, що проходить, температури. Як правило, рефрактометричні вимірювання виконують при температурі 20°C і довжині хвилі D лінії спектра атома натрію ($\lambda = 589,3 \text{ нм}$). Показник заломлення, визначений у таких умовах, позначають n_D^{20} .

Застосування рефрактометрії в якісному аналізі

Величину показника заломлення використовують в якісному аналізі для:

- ідентифікації речовин;
- визначення чистоти та тотожності речовин.

Застосування рефрактометрії в кількісному аналізі

Залежність показника заломлення від концентрації речовин у розчині покладена в основу кількісних визначень рефрактометричним методом і використовується для:

- визначення якості приготовлених розчинів та термінів зберігання концентрованих розчинів;
- кількісного визначення компонентів в дво- та багатокомпонентних сумішах.

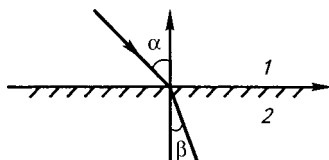


Рис. 3.8. Схема проходження світла із середовища 1 в середовище 2:

α — кут падіння;
 β — кут заломлення

Рефрактометричний метод використовують для кількісного визначення білка в крові, концентрації водних та неводних розчинів органічних та мінеральних кислот та солей, етилового спирту, гліцерину та ін. Його широко використовують в аптеках і контрольно-аналітичних лабораторіях для кількісного визначення лікарських речовин, а також їх сумішей як один з найбільш зручних експрес-методів аналізу.

В основу рефрактометричних вимірювань розчинів покладено залежність між концентрацією розчину речовини та його показником заломлення, яку виражають формулою:

$$n = n_0 + F \cdot C, \quad (3.18)$$

де n — показник заломлення розчину;

n_0 — показник заломлення розчинника;

C — концентрація розчину;

F — фактор, який дорівнює величині приросту показника заломлення при збільшенні концентрації на 1 % (встановлюють експериментально або розраховують за таблицями показників заломлення).

Величини факторів показників заломлення для багатьох водних розчинів, у тому числі лікарських речовин, наведені в довідниках і спеціальних таблицях. Для деяких речовин, що найбільш часто зустрічаються в аналізі, значення представлені в табл. 3.8.

Визначення концентрації розчину рефрактометричним методом можна виконувати також за градувальним графіком у координатах n — C або за таблицями.

Таблиця 3.8

Фактори показників заломлення F розчинів лікарських речовин

Концентрація, %	Глюкоза безводна	Калію йодид	Кислота аскорбінова	Кислота борна
1			0,00160	
2			0,00160	
3			0,00160	
4			0,00160	
5	0,00142	0,00130	0,00159	
6			0,00158	
7			0,00158	
8			0,00158	
9			0,00157	
10			0,00157	

Концентрація, %	Натрію барбітал	Гексаметилен- тетрамін	Калію бромід	Кальцію хлорид $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1		0,00167	0,00120	0,00118
5		0,00168	0,00119	0,00117
10		0,00168	0,00118	0,00116
15		0,00169	0,00117	0,00115
20	0,00182	0,00170	0,00116	0,00114
25		0,00170		0,00113
30		0,00171		0,00112
40		0,00172		0,00110
50		0,00172		0,00108

Концентрація, %	Натрію кофеїн- бензоат	Магнію сульфат $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Натрію бензоат	Натрію бромід
1		0,00096	0,00217	0,00134
5		0,00096	0,00216	0,00133
10		0,00093	0,00214	0,00132
15		0,00092	0,00213	0,00131
20	0,00192	0,00090	0,00211	0,00130
25		0,00089		
30		0,00088		
40		0,00085		
50		0,00082		

Концентрація, %	Натрію йодид	Натрію саліцилат	Натрію хлорид
1		0,00201	0,00170
5		0,00201	0,00167
10	0,00143	0,00200	0,00164
15		0,00199	0,00160
20		0,00198	0,00157

Апаратура

Для вимірювання показника заломлення рідин використовують оптичні прилади — рефрактометри типу Пульфріха, для яких побудована на вимірюванні кута заломлення монохроматичного світла, що забезпечує високу точність визначення показника заломлення $2 \cdot 10^{-5}$, або Аббе, для яких ґрунтується на визначенні кута повного внутрішнього відбиття (рис. 3.9). Показник заломлення при цьому вимірюють у білому світлі, точність визначення $2 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-4}$.

У рефрактометрах типу Пульфріха використовують значні кількості досліджуваного розчину і монохроматичне світло, тому в аналізі більш широке застосування знаходять рефрактометри типу Аббе, наприклад — рефрактометр RL-3.

Методика вимірювання показника заломлення

При вимірюванні показника заломлення n 2—3 краплі розчинника або розчину поміщають між половинами призми і ретельно їх притискають.

Досягають постійності температури призми і розчину пропусканням води певної температури крізь обкладку призми.

Освітлюють призму білим світлом, поле окуляра має бути освітлене рівномірно. Нерівномірне освітлення поля (темні плями) вказує на недостатню кількість досліджуваного розчину або розчинника. При цьому призму треба розкрити і додати декілька крапель досліджуваної рідини. Обертанням призми домагаються темного поля в окулярі; у разі появи спектра на межі розподілу за допомогою компенсатора встановлюють чітку межу світлого і темного полів. Потім за допомогою мікрометричного гвинта сполучають межу темного поля точно на перетинанні ліній в полі зору

окуляра (рис. 3.10) і відлічують показання n за шкалою. Відлік проводять не менше 3—4 разів, переходячи від світлого поля до темного, а потім 3—4 рази при переході від темного поля до світлого. За одержаними даними знаходять середнє значення показника заломлення.

Рис. 3.9. Рефрактометр (принципова схема):

1 — вимірювальна призма; 2 — освітлювальна призма; 3 — рідина; 4 — зорова труба; 5 — окуляр.

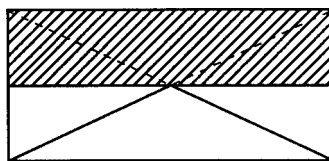
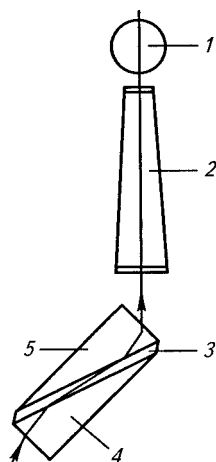


Рис. 3.10. Поле зору в окулярі рефрактометра Аббе

Спочатку вимірюють показник заломлення розчинника, потім досліджуваних розчинів; починають вимірювання з більш розведених розчинів. Після кожного вимірювання призму ретельно очищають ватною, змоченою спиртом, промивають водою і протирають фільтрувальним папером або марлею.

ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Показник заломлення, його фізичний зміст. Абсолютний і відносний показники заломлення.
2. Залежність показника заломлення від різних факторів.
3. Суть рефрактометричного методу аналізу, його переваги і вади.
4. Прилади для вимірювання показника заломлення, їх оптична схема.
5. Методика виконання рефрактометричних визначень.
6. Застосування рефрактометричного методу в якісному і кількісному аналізі, його значення у фармацевтичному аналізі.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1 КОНТРОЛЬ ЯКОСТІ ПРИГОТОВЛЕНИХ РОЗЧИНІВ І ТЕРМІНІВ ЗБЕРІГАННЯ КОНЦЕНТРОВАНИХ РОЗЧИНІВ ЛІКАРСЬКИХ РЕЧОВИН

РЕАКТИВИ

Калію бромід, х. ч.;
калію йодид, х. ч.;
кальцію хлорид, х. ч.;
натрію кофеїн-бензоат, х. ч.;
натрію гідрогенкарбонат, х. ч.;
натрію саліцилат, х. ч.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Готують серію розчинів лікарських речовин, коливання концентрацій яких допустимі в певних межах (табл. 3.9). Вимірюють показники заломлення цих розчинів; порівнюють одержані значення з табличними даними. Роблять висновок про якість приготовлених розчинів.

Для перевірки термінів придатності із серії розчинів, що знаходяться на зберіганні, відбирають указані викладачами склянки з розчинами, відкривають їх і вимірюють показники заломлення розчинів. Порівнюють одержані значення n з табличними даними (табл. 3.9) і роблять висновок про придатність досліджуваної серії розчинів.

Таблиця 3.9

Межі показників заломлення і терміни придатності концентрованих розчинів лікарських речовин

Назва препарату	Концентрація, %	n_D^{20} для розчинів, приготовлених		Терміни придатності	
		ваговим методом	вагооб'ємним методом	до відкриття склянок	після відкриття склянок
Калію бромід	10	1,3454—1,3460	1,3444—1,3450	20 днів	10 днів
	20	1,3586—1,3598	1,3551—1,3561	6 міс.	10 днів
Калію йодид	10	1,3467—1,3473	1,3457—1,3461	10 днів	5 днів
	20	1,3624—1,3636	1,3584—1,3596	10 днів	5 днів
Кальцію хлорид	10	1,3451—1,3457	1,3446—1,3459	6 міс.	5 днів
	20	1,3578—1,3587	1,3559—1,3569	6 міс.	5 днів
Натрію кофеїн-бензоат	10	1,3537—1,3547	1,3518—1,3526	1 рік	20 днів
Натрію гідрогенкарбонат	5	1,3396—1,3402	1,3391—1,3395	3 дні	3 дні
Натрію саліцилат	10	1,3518—1,3523	1,3516—1,3524	10 днів	5 днів

Лабораторна робота № 2 ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ ЕТАНОЛУ В СПИРТОВО-ВОДНИХ РОЗЧИНАХ РЕФРАКТОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

Рефрактометричним методом можна визначити вміст спирту від 1 до 70 %, тому що експериментально встановлено, що показник заломлення спиртово-водних розчинів лінійно зростає в цих межах із збільшенням концентрації спирту. При визначенні більш концентрованих розчинів їх треба попередньо розвести, а при розрахунках концентрацій враховувати розведення.

РЕАКТИВИ

Спиртово-водні розчини (див. табл. 3.10).

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

На призму рефрактометра наносять 4—5 крапель (пов'язано з леткістю спирту) спиртово-водного розчину і відразу ж вимірюють показник заломлення. За таблицею знаходять відповідне значення показника заломлення і визначають концентрацію спирту в суміші. Якщо в таблиці немає такого значення, то його знаходять методом інтерполяції. Наприклад, якщо $n = 1,3562$, то беруть найближче значення $n = 1,3550$, що відповідає 40 % спирту і $n = 1,3570$ — 45 %. Розраховують приріст змін показника заломлення при зміні концентрації на 1 %:

$$\frac{\Delta n}{\Delta C} = \frac{n_2 - n_1}{C_2 - C_1} = \frac{1,3570 - 1,3550}{45 - 40} = 0,0004.$$

Визначають зміну показника заломлення досліджуваного розчину в порівнянні, наприклад, з 40 %-вим розчином: $n = 1,3562 - 1,3550 = 0,0012$. Знаходять, якій концентрації відповідає зміна:

$$C_x = \frac{0,0012 \cdot 1}{0,0004} = 3 \%$$

Розраховують концентрацію досліджуваного розчину:

$$C = C_1 + C_x = 40 + 3 = 43 \%$$

Таблиця 3.10

Показники заломлення спиртово-водних розчинів при температурі 20 °С

Концентрація спирту, %	Показник заломлення	Концентрація спирту, %	Показник заломлення
1	1,33345	17	1,34209
2	1,33400	18	1,34270
3	1,33440	19	1,34330
4	1,33493	20	1,34390
5	1,33535	21	1,34452
6	1,33587	22	1,34512
7	1,33641	23	1,34573
8	1,33700	24	1,34634
9	1,33760	25	1,34697
10	1,33808	40	1,35500
11	1,33870	45	1,35700
12	1,33924	50	1,35900
13	1,33977	55	1,36060
14	1,34043	60	1,36180
15	1,34096	65	1,36300
16	1,34158	70	1,36380

Лабораторна робота № 3 ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ ГЛЮКОЗИ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

РЕАКТИВИ

Глюкоза, х. ч.;
розчини глюкози досліджувані.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Варіант 1. Точні наважки глюкози (близько 2,50; 5,00; 7,50; 10,00; 12,50 г) переносять у мірні колби місткістю 100 см³, розчиняють у дистильованій воді, доводять водою об'єм розчину до мітки і ретельно перемішують. Вимірюють показник заломлення води n_0 , потім показники заломлення приготовлених розчинів n . За одержаними даними будують графік у координатах n — C . Вимірюють показники заломлення досліджуваних розчинів n_x та визначають їх концентрацію за графіком.

Варіант 2. Вимірюють показник заломлення води n_0 , потім показник заломлення досліджуваного розчину глюкози n і розраховують його концентрацію за формулою:

$$C_x = \frac{n - n_0}{F}.$$

Якщо приблизна концентрація досліджуваного розчину невідома, то використовують величину F для 1 %-вого розчину, а потім повторюють розрахунок, підставляючи в рівняння значення фактора для знайденої концентрації і розраховують її точне значення.

Лабораторна робота № 4 ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ КАЛІЮ БРОМІДУ АБО ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМІНУ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

РЕАКТИВИ

Калію бромід, х. ч.;
гексаметилентетрамін, х. ч.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Вимірюють показник заломлення води — n_0 , потім показники заломлення досліджуваних розчинів калію броміду та гексаметилентетраміну n . Їх концентрацію в розчинах розраховують за формулою, наведеною в лаб. роботі № 3. Через те що концентрація досліджуваного розчину невідома, то F беруть для 1 %-вого розчину цієї речовини і розраховують приблизну концентрацію досліджуваного розчину. Потім підставляють в указану раніше формулу значення фактора для знайденої концентрації і розраховують її точне значення.

Лабораторна робота № 5
ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЙ КАЛЬЦІЮ ХЛОРИДУ
І НАТРІЮ БРОМІДУ В СУМІШІ СПОЛУЧЕННЯМ ОБ'ЄМНОГО
ТА РЕФРАКТОМЕТРИЧНОГО МЕТОДІВ

Суміш: CaCl_2 — 2,00 г;
 KBr — 3,00 г;
 H_2O — до 100,00.

Рефрактометричний метод аналізу багатокомпонентних сумішей, компоненти яких не взаємодіють між собою, побудований на адитивності величини показника заломлення суміші. Концентрації всіх інгредієнтів визначають незалежними методами, крім одного, найбільш важкодосліджуваного, вміст якого розраховують з даних рефрактометричного аналізу за формулою:

$$C_2 = \frac{n - n_0 - F_1 C_1}{F_2},$$

де n — показник заломлення розчину;
 n_0 — показник заломлення розчинника;
 F_1 і F_2 — фактори показників заломлення першого (кальцію хлориду) і другого компонентів (калію броміду), які знаходять за таблицями. У даній суміші концентрацію кальцію хлориду C_1 зручно визначати трилонометричним, а калію броміду C_2 — рефрактометричним методом.

РЕАКТИВИ

Трилон Б, 0,01 моль/дм³ розчин;
індикаторна суміш еріохрома чорного Т;
амоніачний буферний розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Піпеткою відбирають 5,00 см³ досліджуваного розчину, переносять у мірну колбу місткістю 100 см³ і доводять об'єм до мітки дистильованою водою, ретельно перемішують, відбирають у колбу для титрування 20,00 см³ одержаного розчину, додають 10 см³ амоніачного буферного розчину, вносять 0,1 г індикаторної суміші еріохрому чорного Т і титрують розчином 0,01 моль/дм³ трилону Б до переходу червоного забарвлення розчину в синє. Розраховують концентрацію CaCl_2 , г/100 см³.

Визначення KBr . Вимірюють показник заломлення води n_0 , потім показник заломлення досліджуваного розчину n і розраховують концентрацію KBr за наведеним вище рівнянням.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДО АУДИТОРНОЇ ТА ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Визначити концентрацію КІ (%), якщо $n = 1,3450$, $F = 0,00130$, а показник заломлення розчинника дорівнює 1,3330.
Відповідь: 9,23 %.
2. Визначити концентрацію розчину глюкози (%), якщо відомо, що показник заломлення цього розчину дорівнює 1,3557, $F = 0,00142$, а показник заломлення розчинника дорівнює 1,3330.
Відповідь: 16,00 %.
3. Визначити концентрацію розчину аскорбінової кислоти (%), якщо відомо, що показник заломлення цього розчину дорівнює 1,3346, $F = 0,00160$, а показник заломлення розчинника дорівнює 1,3330.
Відповідь: 1,00 %.
4. Визначити концентрацію розчину CaCl_2 (%), якщо відомо, що показник заломлення цього розчину дорівнює 1,33025, $F = 0,00115$, а показник заломлення розчинника дорівнює 1,3330.
Відповідь: 15,00 %.

ПОЛЯРИМЕТРІЯ

В основі поляриметричного методу аналізу лежить вимірювання кута обертання площини поляризації поляризованого світла, що пройшло крізь оптично активне середовище.

У неполяризованого світлового променя коливання відбуваються в усіх площинах, які перпендикулярні до напрямку його розповсюдження. Промінь, коливання якого відбуваються тільки в одній площині, називається **поляризованим**; площина, в якій він коливається, називається **площиною коливання** поляризованого променя світла, площина, перпендикулярна до неї — **площиною його поляризації**.

Речовини, які здатні обертати площину поляризації поляризованого променя світла, називають **оптично активними речовинами**. Оптична активність може бути пов'язана з двома факторами: особливостями кристалічної ґратки речовин та особливостями будови молекул.

Оптична активність, обумовлена особливостями кристалічної ґратки (кальцію флуориду та інші), втрачається при її руйнуванні (розчиненні, плавленні). Оптичну активність, обумовлену особливостями будови молекул, виявляють речовини тільки в розчиненому або газуватому стані. Це в більшості — органічні сполуки, у молекулах яких є хіральний центр.

У залежності від природи речовини, обертання площини поляризації може мати різне направлення та величину. При цьому,

якщо від спостерігача, до якого направлене світло, що проходить крізь оптично активну речовину, площина поляризації обертається направо (за годинниковою стрілкою), то речовину називають *п р а в о о б е р т а ю ч о ю* і перед її назвою ставлять індекс *d* або знак «+». Якщо обертання площини поляризації відбувається вліво (проти годинникової стрілки), то речовину називають *л і в о о б е р т а ю ч о ю* і перед її назвою ставлять індекс *l* або знак «-».

Відхилення площини поляризації від початкового положення, виражене в кутових градусах, називають кутом обертання і позначають грецькою літерою α . Його величина залежить від природи речовини, концентрації розчину, товщини шару, довжини хвилі світла та температури.

Оптичну активність речовини характеризують величиною питомого обертання, яку визначають розрахунковим шляхом як кут обертання площини поляризації при проходженні поляризованого світла крізь шар розчину товщиною в 1 дм, з концентрацією 1 г/см³. Величина питомого обертання залежить від природи речовини, довжини хвилі поляризованого світла і температури, тому її вимірювання повинні проводитися при певних значеннях довжини хвилі та температури. Визначення стандартного питомого обертання проводять при температурі 20 °С і довжині хвилі лінії *D* спектра натрію ($\lambda = 589,3$ нм) і позначають $[\alpha]_D^{20}$. Значення $[\alpha]_D^{20}$ є сталими для кожної оптично активної речовини і наводяться в довідковій літературі. Величину питомого обертання для рідких речовин розраховують за формулою:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{l\rho}, \quad (3.19)$$

де α — кут обертання в градусах;

l — товщина шару, дм;

ρ — густина, кг/дм³.

Для розчинів величина питомого обертання залежить від природи розчинника і концентрації оптично активної речовини і розраховується за формулою:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot C}, \quad (3.20)$$

де α — кут обертання в градусах;

l — товщина шару, дм;

C — концентрація, г/100 см³ розчину.

Величини $[\alpha]_D^{20}$ та α використовують:

— в *якісному аналізі* для ідентифікації оптично активних речовин. Вимірюють α і за рівнянням (3.19) розраховують $[\alpha]_D^{20}$. Використовуючи табличні дані величин $[\alpha]_D^{20}$, визначають природу досліджуваної речовини. У випадку дослідження розчинів оптично активних речовин розрахунки величин $[\alpha]_D^{20}$ проводять за формулою (3.20);

— у *кількісному аналізі* для визначення концентрації оптично активних речовин у розчині. Для цього вимірюють кут обертання розчину α і розраховують його концентрацію за формулою:

$$C = \frac{\alpha \cdot 100}{[\alpha]_D^{20} \cdot l} \quad (3.21)$$

або за градувальним графіком.

Апаратура

Для вимірювання кута обертання α використовують прилади — **п о л я р и м е т р и**.

Важливішими частинами поляриметра є поляризатор та аналізатор (рис. 3.11). Вони являють собою призми Ніколя (виготовлені з ісландського шпату).

Поляризатор — нерухомо закріплена призма Ніколя — перетворює неполяризоване світло в поляризоване. Аналізатор — ру-

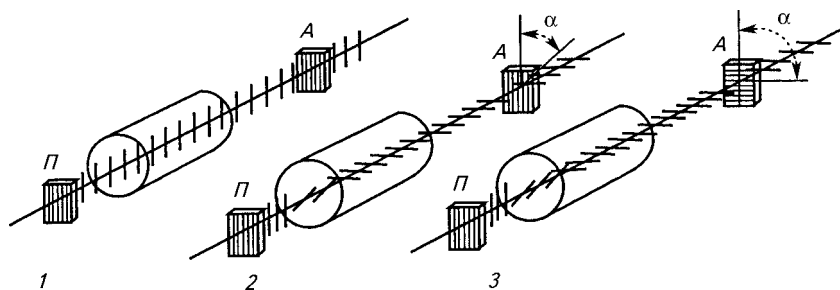


Рис. 3.11. Схема визначення оптичної активності:

1 — речовина оптично неактивна; 2 — речовина оптично активна; 3 — проходження поляризованого світла крізь аналізатор; П — поляризатор; А — аналізатор

хома призма Ніколя, яку можна повертати і кут обертання відлічувати за шкалою.

При нульовому положенні аналізатора осі кристалів обох призм строго паралельні, тому світло, що поляризується поляризатором, вільно проходить через аналізатор. Між поляризатором та аналізатором поміщають кювету з досліджуваним розчином або речовиною. Якщо рідина оптично неактивна, то поляризований промінь проходить крізь неї без зміни площини поляризації, і аналізатор залишається в нульовому положенні (спостерігають рівномірне освітлене поле зору). У разі оптично активних речовин відбувається обертання площини поляризації поляризованого світла на певний кут; і частина поля зору, що спостерігається, затемнюється. Для визначення цього кута необхідно повернути аналізатор так, щоб поле зору було рівномірно освітленим (рис. 3.12). За шкалою приладу відлічують кут обертання α та його знак (+ або -).

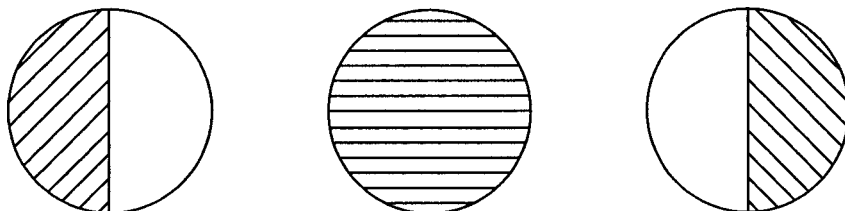


Рис. 3.12. Поле зору в окулярі поляриметра

Методика поляриметричних вимірювань

Встановлюють нульове положення приладу. Для цього заповнюють кювету поляриметра розчинником таким чином: відгвинчують ковпачок, ретельно ополіскують кювету розчинником і заповнюють до верхнього краю. Просуванням збоку накладають захисне скло і загвинчують ковпачок. У заповненій кюветі не повинно бути бульбашок повітря. Поміщають кювету в трубку поляриметра, досягають за допомогою аналізатора однакової освітленості поля зору і відлічують кут обертання α_0 , який повинен бути близьким до нуля. Виконують вимірювання декілька разів і знаходять середнє значення α_0 .

Кювету ретельно ополіскують досліджуваним розчином і заповнюють тим же розчином. Вимірюють не менше трьох разів кут обертання розчину, як описано вище. Його величина дорівнює $\alpha - \alpha_0$.

ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Що називають поляризованим світлом, площиною поляризації?
2. Оптично активні речовини, природа оптичної активності. Приклади оптично активних речовин.
3. Напрямок обертання площини поляризації, кут обертання, його залежність від різних факторів.
4. Питоме обертання площини поляризації, розрахунок $[\alpha]_D^{20}$ для рідких речовин та розчинів.
5. Суть поляриметричного методу аналізу та його можливості.
6. Прилади для вимірювання кута обертання площини поляризації. Їх принципова схема і призначення основних елементів.
7. Застосування поляриметричного методу аналізу в якісному і кількісному аналізі, значення у фармацевтичному аналізі.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1 ВИЗНАЧЕННЯ СТУПЕНЯ ЧИСТОТИ ГЛЮКОЗИ І АСКОРБІНОВОЇ КИСЛОТИ ЗА ВЕЛИЧИНАМИ ПИТОМОГО ОБЕРТАННЯ

Визначення побудоване на вимірюванні кута обертання α розчинів глюкози та аскорбінової кислоти і розрахунку $[\alpha]_D^{20}$. Для 10 %-вого водного розчину глюкози величина $[\alpha]_D^{20}$ знаходиться в межах від $+51,5^\circ$ до $+53,0^\circ$; для 2 %-вого розчину аскорбінової кислоти — від $+22^\circ$ до $+24^\circ$.

РЕАКТИВИ

Глюкоза, ч.;
аскорбінова кислота, ч.;
амоніаку розчин, 10 %.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Наважку глюкози (5,00 г) переносять у мірну колбу місткістю 50 см³, розчиняють у дистильованій воді, додають 10 крапель розчину амоніаку, доводять об'єм розчину до мітки і ретельно перемішують.

Наважку аскорбінової кислоти (1,00 г) переносять у мірну колбу місткістю 50 см³, розчиняють у дистильованій воді, доводять об'єм розчину до мітки і ретельно перемішують.

Вимірюють кут обертання приготвлених розчинів і за рівнянням (3.20) розраховують для кожної з речовин $[\alpha]_D^{20}$. Порівнюють його значення з табличними даними і роблять висновок про відповідність досліджуваної речовини стандарту.

Лабораторна робота № 2 ІДЕНТИФІКАЦІЯ ПРАВО- І ЛІВООБЕРТАЮЧОЇ КАМФОРИ

Визначення ґрунтується на вимірюванні кута обертання площини поляризації спиртових розчинів камфори. Натуральна камфора, одержана з камфорного дерева, — правообертаюча, з ялицевої олії — лівообертаюча, синтетична камфора — оптично неактивна речовина (рацемат). $[\alpha]_D^{20}$ 10 %-вого розчину камфори в 95 %-вому спирті для правообертаючої від $+41^\circ$ до $+44^\circ$, для лівообертаючої від -39° до -44° .

РЕАКТИВИ

Камфора правообертаюча, х. ч.;
камфора лівообертаюча, х. ч.;
етанол, 96 %.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Наважки право- і лівообертаючої камфори, близько 5,00 г, зважують у бюксах, переносять у мірні колби місткістю 50 см³, розчиняють у спирті, доводять об'єми розчинів спиртом до мітки і ретельно перемішують. Вимірюють кут обертання приготовлених розчинів і ідентифікують право- і лівообертаючу камфору.

Лабораторна робота № 3 ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ ГЛЮКОЗИ В РОЗЧИНІ

Поляриметричний метод визначення концентрації глюкози в розчині побудований на вимірюванні кута обертання α досліджуваного розчину.

РЕАКТИВИ

Глюкоза, ч.;
розчин амоніаку, 10 %.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Точні наважки глюкози, близько 1,5; 2,5; 4,0; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5 г переносять у мірні колби місткістю 100 см³, розчиняють у дистильованій воді, додають по 10 крапель розчину амоніаку, доводять об'єми розчинів водою до мітки і ретельно перемішують. Вимірюють кути обертання приготовлених розчинів і будують градуювальний графік в координатах α —С.

Вимірюють кут обертання досліджуваного розчину, визначають його концентрацію за градуювальним графіком або розраховують за формулою (3.21).

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДО АУДИТОРНОЇ ТА ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Визначити концентрацію розчину глюкози, якщо кут обертання α цього розчину дорівнює $+7,05^\circ$, товщина шару — 1 дм, а питоме обертання глюкози $+53,1^\circ$.
Відповідь: 13,27 %.
2. Визначити питоме обертання глюкози, якщо відомо, що кут обертання поляризованого променя дорівнює $+18,60^\circ$ при вимірюванні в кюветі довжиною 1 дм. $C = 35,00$ %.
Відповідь: $53,1^\circ$.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Електрохімічні методи аналізу ґрунтуються на використанні залежності електричних параметрів (сили струму, напруги, рівноважних електродних потенціалів, електричної провідності, кількості електрики) від концентрації досліджуваної речовини в розчині.

Відповідно до рекомендацій ЮПАК електрохімічні методи аналізу розподіляють на два види:

— методи без перебігу електрохімічних реакцій на електродах електрохімічної комірки (кондуктометрія при низьких та високих частотах);

— методи з перебігом електрохімічних реакцій на електродах електрохімічної комірки у відсутності струму (потенціометричні методи аналізу) і під дією струму (кулонометрія, вольтамперометрія).

У відповідності з цим усі електрохімічні методи аналізу класифікують таким чином:

— кондуктометричні методи аналізу, ґрунтуються на використанні залежності електричної провідності розчинів електролітів від їх концентрації;

— потенціометричні методи, ґрунтуються на використанні залежності електрорушійної сили (ЕРС) гальванічного елемента від концентрації речовини, що аналізують;

— кулонометричні методи аналізу, ґрунтуються на використанні залежності кількості електрики, що витрачено на проведення електрохімічної реакції з досліджуваною речовиною, від її концентрації в розчині;

— вольтамперометричні методи аналізу, ґрунтуються на використанні явища поляризації мікроелектрода і одержання поляри-

заційних кривих, які описують залежність сили струму від напруги. Одержана при цьому величина граничного дифузійного струму пропорційна концентрації досліджуваного іона.

Усі вказані електрохімічні методи знаходять застосування при аналізі і дослідженні лікарських речовин. Важливою їх перевагою є можливість використання в широкому інтервалі концентрацій ($1-1 \cdot 10^{-9}$ моль/дм³), простота, автоматизація процесу аналізу.

КОНДУКТОМЕТРІЯ

В основу кондуктометричного методу аналізу покладено залежність електричної провідності водних, змішаних та неводних розчинів електролітів від їх концентрації.

Електрична провідність розчину L виникає в результаті дисоціації розчиненої речовини і міграції іонів під дією зовнішнього джерела напруги і є величиною, оберненою електричному опору R (Ом)

$$L = \frac{1}{R}. \quad (3.22)$$

Одиниця виміру провідності одержала назву сименс (См):

$$1 \text{ См} = \text{Ом}^{-1}.$$

У полі електричного струму іони, що рухаються в розчині, зазнають гальмуючої дії з боку молекул розчинника і протилежно заряджених іонів, які оточують їх, що зумовлює релаксаційний і електрофоретичний ефекти. Результатом такої гальмуючої дії є опір розчину електроліту R , який на ділянці l із перерізом S визначається співвідношенням:

$$R = \rho \frac{l}{S}. \quad (3.23)$$

Величина ρ , яка дорівнює опору куба з довжиною ребра 1 см, називається питомим опором, а величина, обернена їй, називається питомою електричною провідністю χ :

$$\chi = \frac{1}{\rho}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}, \text{ або См} \cdot \text{см}^{-1}, \quad (3.24)$$

де χ — електрична провідність 1 см³ розчину, що знаходиться між електродами, площею 1 см² кожний, відстань між якими 1 см при напрузі електричного поля 1 В/см:

$$\chi = \alpha \cdot C \cdot F \cdot (Z_+ \cdot U_+ + Z_- \cdot U_-) \quad (3.25)$$

де α — ступінь дисоціації електроліту;

C — концентрація електроліту, моль/см³;

F — число Фарадея (96 500 Кл);

U_+ , U_- , Z_+ , Z_- — рухомості і заряди катіонів і аніонів відповідно.

Питома електрична провідність розчину електроліту χ , як правило, зростає зі збільшенням концентрації до відомої межі, а потім знижується, тобто проходить через максимум. Це пояснюється зменшенням рухомості іонів при зростанні їх концентрації внаслідок існування так званої «іонної атмосфери» навколо кожного іона, яка впливає на його рухомість в електричному полі.

Більш зручною характеристикою розчину електроліту є його еквівалентна електрична провідність λ (См · см²/моль · екв) — провідність шару електроліту товщиною 1 см, який поміщається між електродами такої площі, щоб об'єм електроліту між ними містив 1 моль розчиненої речовини.

Питома і еквівалентна електричні провідності пов'язані між собою таким рівнянням:

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{C} = \chi \cdot V, \quad (3.26)$$

де C — концентрація електроліту, моль/дм³;

V — об'єм розчину, в якому знаходиться 1 моль речовини, см³.

Молярна електрична провідність розчину електроліту збільшується з розведенням і досягає максимуму при нескінченному розведенні λ_∞ . Гранична електропровідність λ_∞ залежить від природи електроліту і температури і дорівнює сумі граничних молярних електричних провідностей катіонів та аніонів: λ_∞^+ , λ_∞^- (табл. 3.11):

$$\lambda_\infty = \lambda_\infty^+ + \lambda_\infty^-.$$

Таблиця 3.11

Значення λ_∞^+ і λ_∞^- при 25 °С для деяких катіонів і аніонів

Катіон	λ_∞^+ См · см ²	Аніон	λ_∞^- См · см ²
H ⁺	349,8	OH ⁻	198,3
K ⁺	73,5	Cl ⁻	76,35
N(C ₅ H ₁₁) ₄ ⁺	17,4	CH ₃ COO ⁻	40,9
Na ⁺	50,1	HSO ₄ ⁻	52,0

За наведеними даними іони H^+ та OH^- мають аномально високі значення електричної провідності в порівнянні з іншими іонами, що пояснює найбільше значення питомої електричної провідності в розчинах сильних кислоти і основ.

З ростом концентрації молярна електропровідність розчину зменшується. Для сильного 1—1 валентного електроліту (наприклад, NaCl , HCl , KBr тощо) вона може бути розрахована за рівнянням:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - (A + B\lambda_{\infty}) \cdot \sqrt{C}, \quad (3.27)$$

де A і B — величини, що залежать від температури, в'язкості розчину та діелектричної проникності розчинника.

Молярна електропровідність катіонів та аніонів має велике значення в кондуктометрії, тому що на основі цих величин можна передбачити характер змін електропровідності розчинів у процесі титрування.

Класифікація кондуктометричних методів аналізу

Пряма кондуктометрія

Пряма кондуктометрія побудована на вимірюванні питомої електропровідності χ розчинів електролітів у спеціальних кондуктометричних комірках, основним елементом яких є два платинові електроди. У певних межах концентрацій розчинів спостерігається прямо пропорційна залежність між χ і концентрацією електроліту, що використовується в кількісному аналізі. При цьому треба враховувати, що аналітичний сигнал, який реєструється, не вибірний, тому що електрична провідність розчину є адитивною величиною і визначається наявністю всіх іонів у розчині. У прямій кондуктометрії вимірювання проводять з використанням змінного струму частотою 50—10 000 Гц, що дозволяє уникнути поляризації електродів при вимірюваннях.

Пряма кондуктометрія успішно використовується для оцінки чистоти розчинників, для визначення констант дисоціації електролітів, складу і констант стійкості комплексних сполук, розчинності малорозчинних електролітів.

Низькочастотне кондуктометричне титрування

Метод ґрунтується на використанні хімічної реакції, у результаті якої відбувається помітна зміна електричної провідності розчину. У кондуктометричному титруванні застосовують реакції: нейтралізації, комплексоутворення, окиснення-відновлення, осадження.

Електропровідність розчину змінюється в міру додавання титранту і фіксується графічно.

Одержану залежність називають кривою кондуктометричного титрування.

Точку еквівалентності $T_{\text{екв}}$ визначають перетинанням лінійних ділянок кривої (рис. 3.13). Для одержання різкого злому на кривих титрування необхідно враховувати ефект розбавлення.

Для одержання відтворюваних результатів у кондуктометричному титруванні необхідно враховувати залежність питомої електричної провідності χ від таких факторів: констант дисоціації всіх компонентів, що беруть участь у хімічній реакції, константи автопротолізу розчинника, рухомості іонів, іонної сили розчину та ін.

Значно поширює можливості кондуктометричного методу аналізу використання неводних органічних розчинників.

До переваг методу низькочастотного кондуктометричного титрування слід віднести такі:

- можливість диференційованого титрування суміші кислот або основ;
- титрування непрозорих або забарвлених розчинів;
- титрування солей, які слабо гідролізуються;
- висока чутливість (10^{-4} моль/дм³);
- достатньо висока точність аналізу (відносна помилка титрування не перевищує $\pm 2\%$).

Високочастотне кондуктометричне титрування

Метод ґрунтується на вимірюванні високочастотної електричної провідності розчину в залежності від концентрації електроліту, що визначається, у процесі титрування. Високочастотне титрування — варіант безконтактного кондуктометричного методу аналізу, в якому досліджуваний розчин піддають дії електричного поля високої частоти (від 1 мГц до 100 мГц). При підвищенні частоти зовнішнього електричного поля електропровідність розчинів електролітів збільшується (ефект Дебая—Фалькенгагена), оскільки зменшується амплітуда коливання іонів у полі змінного струму, період коливань іонів стає порівняним з часом релаксації іонної

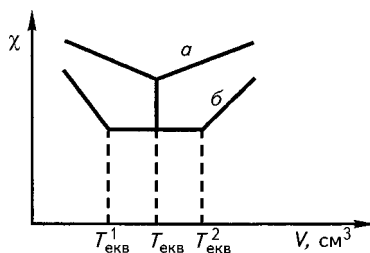


Рис. 3.13. Криві кондуктометричного титрування:

а — однокомпонентний розчин;
б — двокомпонентний розчин.

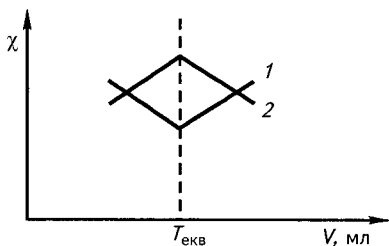


Рис. 3.14. Криві високочастотного титрування

Точку еквівалентності знаходять перетинанням прямолінійних відрізків кривої титрування.

Форма кривої високочастотного кондуктометричного титрування залежить від частоти прикладеного електричного поля, концентрацій розчину електроліту та титранту, типу електролітичної комірки (рис. 3.14).

Метод дозволяє проводити визначення до концентрацій 10^{-5} моль/дм³; відносна помилка $\pm 2\%$. Основна перевага методу — можливість аналізувати агресивні розчини, пасти, емульсії; при титруванні виключена поляризація електродів, які не контактують з досліджуванним розчином, а також їх хімічна взаємодія з компонентами розчину.

Методика кондуктометричних визначень

Пряма кондуктометрія

Кондуктометричні визначення проводять звичайно з використанням струму змінної частоти, рідше — постійного струму. Для вимірювання електропровідності або електричного опору досліджуваних розчинів використовують спеціальні прилади — кондуктометри, в яких як джерело змінного струму з частотою 50—10 000 Гц використовуються генератори звукових частот; у промислових кондуктометрах може бути використаний струм звичайної мережі — 50 Гц.

Вимірювання електропровідності або електричного опору досліджуваного розчину проводять в електрохімічній комірці, що являє собою скляну посудину з вмонтованими в ній пластинчастими платиновими електродами *a* (рис. 3.15), які перед кондуктометричними визначеннями платинують.

атмосфери, і гальмуючий релаксаційний ефект знімається. Поле високої частоти викликає деформаційну та орієнтаційну поляризацію молекули; у результаті чого виникають короточасні струми, що змінюють електричну провідність, діелектричні властивості та магнітну проникність розчинів.

Таким чином, високочастотне титрування має, як правило, більш високу чутливість, ніж низькочастотне.

Конструкція комірки повинна відповідати інтервалу вимірюваних електричних опорів, а константа комірки при вимірюваннях повинна залишатися сталою. Константа комірки K , см^{-1} , визначається площею електродів S , см^2 , відстанню між ними l , см , і залежить від форми посуду і об'єму розчину.

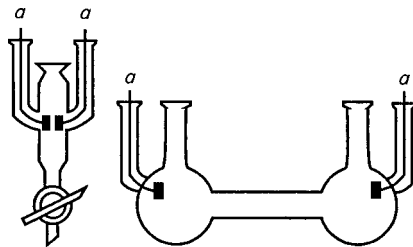


Рис. 3.15. Кондуктометричні комірки

$$K = \frac{l}{S}. \quad (3.28)$$

Для вимірювання константи комірки використовують стандартні розчини KCl з відомими значеннями електричної провідності при різних температурах. Вимірюють опір R комірки, яка заповнена розчином KCl , використовують табличне значення χ (табл. 3.12) і обчислюють константи комірки K за рівнянням:

$$K = \chi \cdot R. \quad (3.29)$$

Таблиця 3.12

Питома електрична провідність χ водних розчинів

Концентрація розчину KCl , моль/дм ³	χ , См/см при різних значеннях температури, °С				
	5	10	15	20	25
1,000	0,07414	0,08319	0,09252	0,10207	0,11180
0,1000	0,00822	0,00933	0,01048	0,01167	0,01288
0,0100	0,00090	0,00102	0,00115	0,00128	0,00141

Платинування електродів. Електролітичну комірку заповнюють 3 %-вим розчином платино-хлоридної кислоти і 0,02—0,03 %-вим розчином плюмбуму (II) ацетату до повного заглиблення електродів і пропускають струм густиною 20—30 мкА/см², змінюючи його напрямок через кожну хвилину. Платинування продовжують 5—10 хв, після чого електроди промивають дистильованою водою.

Визначення константи електролітичної комірки. У комірку заливають мірною піпеткою 15—20 см³ 0,01 моль/дм³ стандартного

розчину KCl, термостатують і вимірюють опір R розчину. Потім промивають комірку, заповнюють 0,1 моль/дм³ стандартним розчином KCl і вимірюють опір. Обчислюють константу комірки K для обох розчинів за формулою (3.29) і знаходять середню величину. Питому електричну провідність χ беруть з табл. 3.12.

Таблиця 3.13

Результати кондуктометричних вимірювань

$V_{\text{титранту}}, \text{ см}^3$	R	$L = \frac{1}{R}$	$A = \frac{V_0 + V}{V_0}$	$L' = A \cdot L$	$\chi = KL' = \frac{KA}{R}$

Вимірювання питомої електричної провідності досліджуваного розчину. У комірку кондуктометра піпеткою заливають 15—20 см³ розчину, термостатують і вимірюють експериментальне значення χ' . Істинне значення χ розраховують за формулою: $\chi = K \cdot \chi'$.

Низькочастотне титрування

Аліквотну частину досліджуваного розчину мірною піпеткою переносять в електролітичну комірку кондуктометра і титрують відповідним стандартним розчином, який додають порціями по 1,0—0,5 см³. Після додавання кожної нової порції титранту розчин перемішують за допомогою магнітної мішалки або пропусканням крізь розчин інертного газу і вимірюють електропровідність розчину L . Результати вимірювань заносять до табл. 3.13, де A — поправковий коефіцієнт на розбавлення розчину; V_0 — об'єм досліджуваного розчину, що взятий для титрування, см³; V — об'єм доданого титранту, см³; L' — електрична провідність розчину, що приведена до первинного об'єму.

За одержаними даними будують графік кондуктометричного титрування в координатах $\chi - V$, визначають точку еквівалентності і розраховують результати за формулами титриметричного аналізу.

Високочастотне титрування

У високочастотному титруванні використовують електролітичні комірки, в яких досліджуваний електроліт не має прямого контакту з електродами і пов'язаний з вимірювальним ланцюгом індуктивно або через ємність, тому електроди можуть бути виготовлені з будь-якого металу (рис. 3.16).

Електродна комірка — це тонкостінний скляний посуд, на стінці із зовнішнього боку якого змонтовано або спіраль із дроту, або

ізолювані одна від одної обкладки, що підключені до високочастотного генератора. Ємнісні комірки використовуються для аналізу розчинів з низькою електропровідністю, індуктивні — з високою.

Досліджуваний розчин переносять у стакан електродної комірки і, додаючи дистильовану воду, встановлюють рівень розчину в стакані на 3—5 мм вище від верхньої границі електрода комірки. Потім включають тумблер «мішалка» і ручкою «перемішування» встановлюють швидкість, при якій глибина воронки, що утворилася, не перевищує 5—6 мм.

Порціями по 1,00 см³ додають титрант, реєструючи показники приладу в ході титрування. Будують криву кондуктометричного титрування в координатах: показання приладу — V титранту, за зломом кривої знаходять еквівалентний об'єм і розраховують результати за формулами титриметричного аналізу.

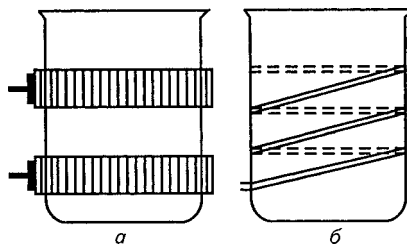


Рис. 3.16. Ємнісна (а) та індуктивна (б) комірки

ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Суть кондуктометричного методу аналізу, види кондуктометрії, сфери їх застосування.
2. Поняття питомої та еквівалентної електропровідності розчину, зв'язок між ними.
3. Фактори, що впливають на електричну провідність.
4. Суть кондуктометричного титрування; кондуктометричне титрування сумішей.
5. Види кривих кондуктометричного титрування.
6. Суть високочастотного кондуктометричного титрування, його можливості та переваги перед низькочастотним.

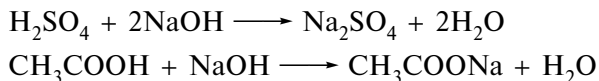
ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ СУЛЬФАТНОЇ ТА АЦЕТАТНОЇ КИСЛОТ У СУМІШІ МЕТОДОМ НИЗЬКОЧАСТОТНОГО КОНДУКТОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ

При титруванні суміші сильної та слабкої кислот на кривій кондуктометричного титрування будуть зареєстровані два перетини, перший з яких відповідає титруванню сильної кислоти H_2SO_4 , другий — титруванню слабкої кислоти CH_3COOH ($\text{p}K_a = 4,76$).

Це пов'язано з тим, що проходить послідовне титрування кислот:



РЕАКТИВИ

Натрію гідроксид, 0,1 моль/дм³ стандартний розчин.

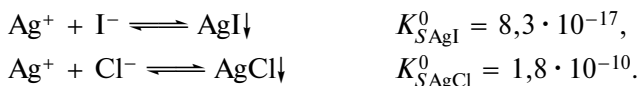
МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Досліджувану суміш сульфатної та ацетаної кислот поміщають у мірну колбу місткістю 100,00 см³ і доводять дистильованою водою до мітки. Аліквотну частину розчину переносять піпеткою в електролітичну комірку і титрують стандартним розчином NaOH, додаючи по 1,0—0,5 см³ титранту. Визначення та розрахунки проводять у відповідності з методикою кондуктометричного титрування.

Лабораторна робота № 2

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ KCl ТА KI В СУМІШІ МЕТОДОМ НИЗЬКОЧАСТОТНОГО КОНДУКТОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ

При титруванні хлорид- і йодид-іонів розчином аргентуму нітрату відбувається послідовне утворення осадів:



Однак рухомості Cl⁻- та I⁻-іонів близькі ($\lambda_{\infty\text{Cl}^-} = 76,4$; $\lambda_{\infty\text{I}^-} = 78,8$) і на кривій титрування спостерігається тільки одна точка еквівалентності, яка відповідає сумі галогенідів. У присутності NH₄OH утворюється розчинний комплекс [Ag(NH₃)₂]⁺. Осад аргентуму йодиду залишається. Тоді на кривій титрування фіксується точка еквівалентності, яка відповідає титруванню тільки калію йодиду.

РЕАКТИВИ

Аргентуму нітрат, 0,01 моль/дм³ стандартний розчин;
амонію гідроксид, концентрований розчин;
універсальний індикаторний папір.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Досліджуваний розчин, що містить калію хлорид та калію йодид у суміші, поміщають у мірну колбу місткістю 100,00 см³ і до-

водять дистильованою водою до мітки. В електролітичну комірку переносять мірною піпеткою $10,00 \text{ см}^3$ одержаного розчину, доливають 40 см^3 води, щоб рівень розчину повністю накрити робочу частину електродів і при безперервному перемішуванні титрують розчином $0,01 \text{ моль/дм}^3 \text{ AgNO}_3$. Реєструють показання приладу після введення кожної порції титранту.

Будують криву титрування в координатах $\chi - V_{\text{AgNO}_3}$ і знаходять об'єм розчину аргентуму нітрату V , що відповідає кінцевій точці титрування суми KCl та KI .

У комірку з мірної колби відміряють нову порцію досліджуваного розчину ($10,00 \text{ см}^3$), додають 40 см^3 води, краплями додають водний розчин амоніаку до $\text{pH} = 9$ (контролюють універсальним лакмусовим папером) і титрують розчином $0,01 \text{ моль/дм}^3 \text{ AgNO}_3$ при перемішуванні. Реєструють показання приладу, будують криву титрування і знаходять об'єм розчину аргентуму нітрату V_1 , що відповідає кінцевій точці титрування калію йодиду. Різниця об'ємів $V - V_1$ відповідає вмісту калію хлориду.

Вміст KCl і KI розраховують за формулами титриметричного аналізу.

Лабораторна робота № 3

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ХЛОРИДНОЇ КИСЛОТИ МЕТОДОМ ВИСОКОЧАСТОТНОГО КОНДУКТОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ

В основу визначення покладено реакцію нейтралізації:



У результаті реакції зменшується концентрація H^+ -іонів, що призводить до зменшення високочастотної електропровідності розчину до точки еквівалентності. При появі в розчині надлишку OH^- -іонів високочастотна електрична провідність збільшується.

РЕАКТИВИ

Натрію гідроксид, $0,1 \text{ моль/дм}^3$ стандартний розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Досліджуваний розчин хлоридної кислоти ($20,00 \text{ см}^3$) відмірюють у стакан електродної комірки і титрують стандартним розчином натрію гідроксиду. За результатами титрування будують криву високочастотного кондуктометричного титрування і знаходять еквівалентний об'єм. Вміст HCl визначають за формулами титриметричного аналізу.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДО АУДИТОРНОЇ ТА ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. У комірку для кондуктометричного титрування поміщують наважку масою 0,5082 г забрудненого MgSO_4 , додають 50 cm^3 води і відтитрують розчином 0,1008 моль/ dm^3 BaCl_2 . Дані титрування наведені в таблиці:

V_{BaCl_2} , cm^3	15,00	16,00	17,00	18,00	19,00	20,00	21,00	22,00	23,00	24,00
Показання приладу	80,0	81,0	79,3	80,4	81,2	80,0	71,3	58,2	43,2	29,1

Побудуйте криву титрування та визначте масову відсоткову частку MgSO_4 в наважці.

В і д п о в і д ь: 48,77 %.

2. Вихідний розчин ацетатної кислоти з концентрацією 0,1025 моль/ dm^3 розвели вдвічі. Визначте в скільки разів при цьому змінилась питомо електропровідність розчину кислоти.

В і д п о в і д ь: у 1,4.

3. Електричний опір кондуктометричної комірки з розчином 0,1000 моль/ dm^3 KCl складає 14,86 Ом. Визначте сталу цієї кондуктометричної комірки.

В і д п о в і д ь: 0,191 cm^{-1} .

4. У комірку для кондуктометричного титрування помістили 20,00 cm^3 розчину, який містить суміш натрію гідроксиду і аніліну. Потім виконали кондуктометричне титрування розчином 0,1012 моль/ dm^3 HCl . Дані титрування наведені в таблиці:

V_{HCl} , cm^3	10,00	11,00	12,00	13,00	14,00	15,00	16,00	17,00
χ , Cm/m	6,64	5,97	5,21	4,48	3,71	3,68	3,82	4,06
V_{HCl} , cm^3	18,00	19,00	20,00	21,00	22,00	23,00	24,00	25,00
χ , Cm/m	4,25	4,50	4,68	5,30	5,95	6,63	7,28	7,91

Побудуйте криву кондуктометричного титрування та визначте концентрацію компонентів розчину.

В і д п о в і д ь: $c_{\text{NaOH}} = 0,0720$ моль/ dm^3 ; $c_{\text{аніліну}} = 0,0280$ моль/ dm^3 .

ПОТЕНЦІОМЕТРІЯ

Метод аналізу побудований на використанні залежності електрорушійної сили (ЕРС) електрохімічного кола від активності досліджуваного іона в розчині, що описується рівнянням Нерста:

$$E = E_0 + \frac{S}{n} \lg a, \quad (3.30)$$

де E_0 — стандартна ЕРС електрохімічного кола;
 n — заряд досліджуваного іона з відповідним знаком;
 a — активність досліджуваного іона;
 S — крутизна електродної функції індикаторного електрода.

Для ідеального електрода

$$S = 2,303 RT/F;$$

де R — газова стала;
 T — абсолютна температура;
 F — стала Фарадея.

При 25 °С $S = 0,0591$ В.

У потенціометричних методах аналізу використовуються електрохімічні кола, що складаються з двох електродів: індикаторного та електрода порівняння. Індикаторним називають електрод, потенціал якого залежить від концентрації досліджуваного розчину у відповідності з рівнянням Нернста. Електродом порівняння називають електрод, потенціал якого має сталі значення.

Якщо обидва електроди занурені в досліджуваний розчин, то таке коло називається колом без переносу; якщо електрод порівняння з'єднаний з досліджуваним розчином через сольовий місток, то це — коло з переносом. Частіше використовують коло з переносом.

$$\begin{array}{c} \text{Індикаторний} \\ \text{електрод} \end{array} \left| \begin{array}{c} \text{Досліджуваний} \\ \text{розчин} \end{array} \right\| \left\| \begin{array}{c} \text{Сольовий} \\ \text{місток} \end{array} \right\| \left\| \begin{array}{c} \text{Електрод} \\ \text{порівняння} \end{array} \right. \quad (3.31)$$

ЕРС кола E дорівнює різниці потенціалів електрода порівняння $E_{\text{пор}}$ і індикаторного $E_{\text{інд}}$:

$$E = E_{\text{пор}} - E_{\text{інд}} + E_d, \quad (3.32)$$

де E_d — дифузійний потенціал, що виникає на межі розділу двох рідинних фаз електрохімічного ланцюга.

Якщо виразити $E_{\text{інд}}$ через рівняння Нернста і врахувати співвідношення $a = f \cdot C$ (f — коефіцієнт активності, C — концентрація досліджуваного іона), то одержимо вираз, який лежить в основі всіх потенціометричних методів аналізу:

$$E = E_0 - \frac{2,303RT}{nF} \lg C - \frac{2,303RT}{nF} \lg f + E_d, \quad (3.33)$$

де E_0 — стандартна ЕРС електрохімічного кола (3.31).

Як сольовий місток зазвичай використовують розчини солей з близькими значеннями рухливості катіона та аніона: KCl , KNO_3 та ін. Місток знижує E_d практично до нуля.

Класифікація потенціометричних методів аналізу

Пряма потенціометрія, або іонетрія

Метод прямої потенціометрії (іонетрії) ґрунтується на визначенні концентрації досліджуваного іона за величиною ЕРС електрохімічного кола з індикаторним електродом, селективним до цього іона.

Для визначення концентрацій за виміряною величиною ЕРС в іонетрії найбільш часто використовують два методи: метод градувального графіка та метод добавок.

Метод градувального графіка. Готують серію стандартних розчинів. Вимірюють ЕРС кола із стандартними розчинами і будують графік в координатах: $\text{ЕРС} - \lg C$. Потім вимірюють ЕРС кола з досліджуваним розчином і за графіком визначають його концентрацію. У стандартні та досліджувані розчини попередньо вводять індиферентний електроліт з високою концентрацією (1 моль/дм³ та вище) для утворення постійної іонної сили розчину.

У деяких випадках градують безпосередньо шкалу іонетрії або рН-метра, наприклад при вимірюванні рН розчинів.

Метод добавок. Вимірюють ЕРС кола з досліджуваним розчином, а потім в нього вводять точно відомий об'єм (добавку) стандартного розчину та знову вимірюють ЕРС. За величиною зміни ЕРС розраховують концентрацію досліджуваного розчину:

$$C_{\text{досл}} = \frac{C_{\text{ст}} \frac{V_{\text{ст}}}{V_{\text{досл}} + V_{\text{ст}}}}{10^{\frac{E}{S}} - \frac{V_{\text{досл}}}{V_{\text{досл}} + V_{\text{ст}}}}, \quad (3.34)$$

де $C_{\text{ст}}$ — концентрація стандартного розчину;

$V_{\text{ст}}$ — об'єм добавленого стандартного розчину;

$V_{\text{досл}}$ — об'єм досліджуваного розчину;

ΔE — зміна ЕРС;

S — крутизна електродної функції індикаторного електрода.

Метод прямої потенціометрії (іонетрії) характеризується експресністю, простотою виконання, відсутністю необхідності використання реагентів.

Потенціометричне титрування

Потенціометричне титрування побудоване на індикації точки еквівалентності за зміною ЕРС потенціометричної комірки в ході титрування. Найбільш часто використовують такі види кривих титрування:

— *інтегральна крива титрування*, її будують в координатах: $E - V_T$ (об'єм титранту); точку еквівалентності визначають як середину стрибка титрування шляхом побудови дотичних (рис. 3.17а);

— *диференційна крива титрування*; її будують в координатах: $\Delta E/\Delta V - V_T$, де ΔE — зміна ЕРС при зміні об'єму титранту ΔV (рис. 3.17б); точка еквівалентності визначається за максимумом кривої титрування;

— *крива Грана*; її будують в координатах $\Delta V/\Delta E - V_T$; точка еквівалентності визначається за мінімумом кривої титрування (рис. 3.17в).

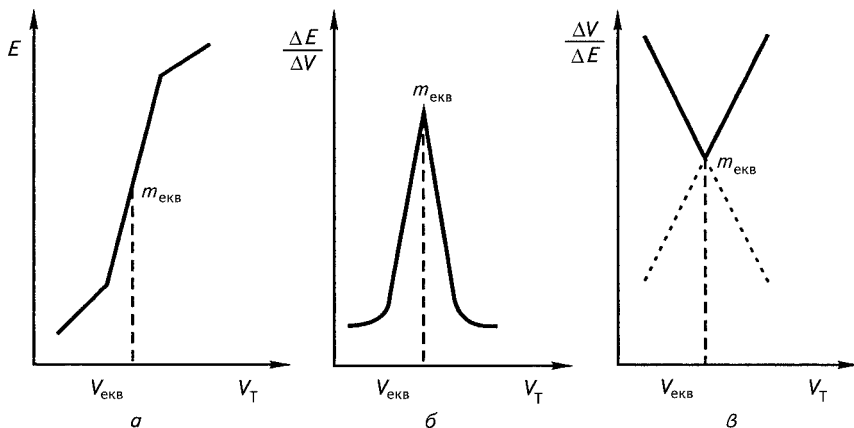


Рис. 3.17. Криві потенціометричного титрування:

а — інтегральна крива титрування; б — диференційна крива титрування;

в — крива Грана

Потенціометричне титрування дозволяє проводити визначення в мутних та забарвлених розчинах. Шляхом підбору титрантів можливе визначення речовин, для яких у цей час відсутні іонселективні електроди. Точність його вище, ніж іонометрії.

З електрохімічних методів потенціометричні методи аналізу знаходять найбільш широке використання. Це зумовлено рядом переваг цього методу.

Усі потенціометричні методи аналізу можуть бути повністю автоматизовані від моменту взяття проби до видачі та запису результатів аналізу.

Апаратура

Індикаторні електроди

У потенціометричному аналізі використовують два типи індикаторних електродів:

— електроди, на міжфазних межах яких відбуваються реакції за участю електронів. Такі електроди називають електрон-обмінними, або окисно-відновними. В аналітичній практиці найбільше застосування знайшов платиновий точковий електрод, який випускається промисловістю: ЕПВ-1-100;

— електроди, на міжфазних межах яких відбуваються реакції обміну іонів. Такі електроди називають іон-обмінними, мембранними або іонселективними. У табл. 3.14 наведені деякі типи мембранних електродів, що випускаються промисловістю.

Таблиця 3.14

Мембранні електроди

Іон, який аналізують	H ⁺	Na ⁺ , Ag ⁺	K ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻
Марка електрода	ЕСЛ-43-07	ЕСЛ-51-07	ЕМ-К-01	ЕМ-Сl-01	ЕМ-NO ₃ -01
Тип мембрани	скляна		полімерна		

Електроди порівняння

В аналітичній практиці звичайно використовують насичені хлоросрібні електроди порівняння, конструктивно з'єднані із сольовим містком, заповненим розчином калію хлориду. Промисловістю випускається декілька типів хлоросрібних електродів порівняння: ЕВЛ М1; ЕВЛ М2; ЕВЛ М3.

Прилади для вимірювання ЕРС

При вимірюванні ЕРС електрохімічного кола з оборотними індикаторними електродами необхідно відбирати від нього як найменший струм, щоб не порушити рівновагу електродної реакції і зменшити витрати напруги на внутрішньому опорі електрода. Вимірювальним приладом, що відповідає цим вимогам, є потенціометр, в якому ЕРС вимірюється компенсаційним способом. Промисловістю випускає декілька типів таких приладів: рН-метри та іономери — рН-121; ЕВ-74; І-130 та ін. Крім того, використовують спеціальні високоомні мілівольтметри, що витрачають малі струми — (10^{-12} — 10^{-14} А), для вимірювання ЕРС прямим способом: Щ-1413; Щ-4313.

Установка для потенціометричних вимірювань

Схема приладу для потенціометричних вимірювань зображена на рис. 3.18. Хімічний стакан з досліджуваним розчином і електродами називається електродною коміркою. При необхідності електродна комірка може бути термостатована, а також доповнена іншими елементами, наприклад бюреткою, магнітною мішалкою тощо.

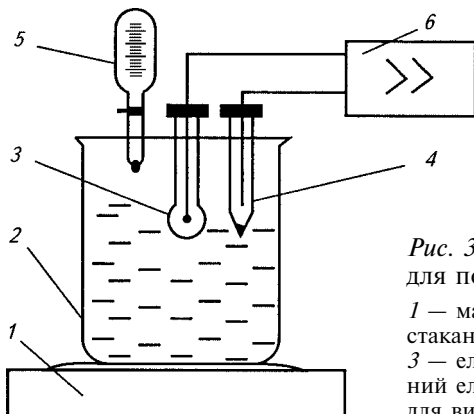


Рис. 3.18. Схема установки для потенціометричного титрування:

1 — магнітна мішалка; 2 — хімічний стакан з досліджувальним розчином; 3 — електрод порівняння; 4 — індикаторний електрод; 5 — бюретка; 6 — прилад для вимірювання ЕРС

Методика потенціометричних визначень

Готують для вимірювань у відповідності з інструкцією обрані індикаторний електрод, електрод порівняння та складають установку для потенціометричного аналізу відповідно до рис. 3.18.

Методи виконання аналізу

Іонометрія. 1. Готують градувальні розчини досліджуваного іона в інтервалі концентрацій 10^{-4} — 10^{-1} моль/дм³. Як розчинник використовується водний розчин 1 моль/дм³ індиферентної до вимірювального електрода солі.

2. Готують досліджуваний розчин. Точну наважку досліджуваної проби переносять у мірну колбу і розчиняють у тому ж розчиннику, який використовувався для приготування градувальних розчинів.

3. Будують градувальний графік. Градувальні розчини по черзі, починаючи з меншої концентрації, поміщають у потенціометричну комірку і вимірюють ЕРС. За одержаними даними будують градувальний графік в координатах ЕРС—lg C.

4. Приготовлений досліджуваний розчин поміщають у потенціометричну комірку і вимірюють ЕРС. Використовуючи одержане значення ЕРС, за градувальним графіком визначають концентрацію досліджуваного розчину.

Метод потенціометричного титрування. 1. У потенціометричну комірку поміщають точний об'єм досліджуваного розчину або точну наважку досліджуваної проби і додають стільки води, щоб електроди були повністю занурені в розчин. Вмикають електромагнітну мішалку і іономер у режим вимірювання ЕРС.

2. Виконують приблизне титрування. З цією метою з бюретки додають у потенціометричну комірку порціями по $0,5 \text{ см}^3$ титрант, кожного разу записуючи значення ЕРС. У ділянці стрибка потенціалу буде спостерігатися найбільша зміна ЕРС від введеної порції титранту. Відмічають загальний об'єм титранту до початку стрибка потенціалу і приблизне титрування закінчують.

3. Виконують точне титрування. Для цього виконують усі операції попередніх пунктів, але в ділянці, близької до стрибка потенціалу, титрант вводять порціями по $0,1-0,05 \text{ см}^3$. Після виявлення стрибка титрування додають ще $3-5$ разів по $0,5 \text{ см}^3$ титранту і титрування закінчують.

4. Результати титрування заносять у табл. 3.15. За одержаними даними будують інтегральну і (або) диференційну криву титрування і за нею визначають еквівалентний об'єм титранту; вміст досліджуваного компонента розраховують за формулами титриметричного аналізу.

Таблиця 3.15

Результати потенціометричних титрувань

№ п/п	$V_T, \text{ см}^3$	$E, \text{ мВ}$	$\Delta V, \text{ см}^3$	$\Delta E, \text{ мВ}$	$\frac{\Delta E}{\Delta V}, \text{ мВ/см}^3$

ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Залежність ЕРС електрохімічного ланцюга з переносом і без переносу від активності потенціаловизначуваного іона.
2. Електроди порівняння і індикаторні електроди. Їх призначення і вибір при потенціометричних вимірюваннях.
3. Метод прямої потенціометрії. Його переваги і вади.
4. Метод потенціометричного титрування, його можливості.
5. Вибір індикаторних електродів для будь-яких видів потенціометричного титрування. Навести приклади.
6. Види кривих потенціометричного титрування.
7. Способи визначення точки еквівалентності при потенціометричному титруванні.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ**Лабораторна робота № 1
ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ рН РОЗЧИНІВ**

Визначення виконується методом іонометрії з використанням вимірювального мембранного електрода, оборотного до гідрогеніонів (табл. 3.14). Потенціометричне визначення рН розчинів має ряд переваг перед індикаторним: висока точність (0,01—0,04 одиниці рН), вимірюванню не заважає забарвлення розчинів, присутність окисників або відновників. У цій роботі для потенціометричного визначення рН розчинів використовується попереднє градування шкали іономіра в одиницях рН.

РЕАКТИВИ

Стандартні буферні розчини з рН 1,68; 4,01; 9,18.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Складають прилад для потенціометричного аналізу відповідно до рис. 3.18. Скляний електрод перед вимірюванням необхідно видержати не менше доби в дистильованій воді, а хлоросрібний електрод заповнити насиченим розчином калію хлориду.

Ручкою «Температура розчину» встановлюють на шкалі приладу величину температури буферних розчинів і вмикають іономір у режим вимірювання рХ/рН.

У потенціометричну комірку послідовно вводять буферний розчин з рН = 1,68, потім — з рН = 9,18 і кожного разу калібрують шкалу приладу. Ці операції повторюють кілька разів до тих пір, поки показники шкали не будуть відрізнятися від значення рН буферного розчину на величину $\pm 0,04$ одиниці. Після цього перевіряють шкалу приладу за буферним розчином з рН = 4,01.

Після виконання градування шкали іономіра вимірюють рН досліджуваних розчинів. Для цього в потенціометричну комірку поміщають досліджуваний розчин, вмикають іономір у режим вимірювання рХ/рН і за шкалою приладу визначають величину рН.

**Лабораторна робота № 2
ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ НІТРАТ-ІОНІВ У ТВЕРДІЙ ПРОБІ
МЕТОДОМ ІОНОМЕТРІЇ**

Визначення виконується методом прямої потенціометрії (іонометрії) з використанням як вимірювального — мембранного нітратселективного електрода.

У цій роботі визначення концентрації проводиться за градууювальним графіком.

РЕАКТИВИ

Калію нітрат, 0,1 моль/дм³ стандартний розчин;
калію сульфат, 1 моль/дм³ розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Нітратселективний електрод перед вимірюванням потрібно видержати не менше доби в розчині $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ калію нітрату.

Градууювальні розчини з вмістом калію нітрату $1 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-3}$ і $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ готують із стандартного розчину калію нітрату розбавленням, використовуючи як розчинник розчин 1 моль/дм³ калію сульфату.

Досліджуваний розчин готують розчиненням у мірній колбі місткістю 100 см³ досліджуваної проби масою 0,1 г (точна наважка) з використанням як розчинника розчину 1 моль/дм³ калію сульфату.

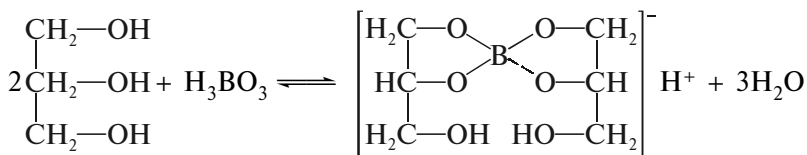
Вміст нітрат-іонів розраховують за формулою:

$$w(\text{NO}_3^-) = \frac{c(\text{NO}_3^-) \cdot V \cdot M(\text{NO}_3^-) \cdot 100}{1000 \cdot m_n},$$

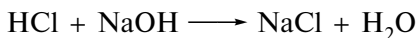
- де V — місткість мірної колби, см³;
 $c(\text{NO}_3^-)$ — концентрація нітрат-іонів, моль/дм³ (знайдена за градууювальним графіком);
 $M(\text{NO}_3^-)$ — молярна маса нітрат-іонів, г/моль;
 m_n — маса наважки, г.

Лабораторна робота № 3 ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ХЛОРИДНОЇ І БОРНОЇ КИСЛОТ У СУМІШІ МЕТОДОМ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ

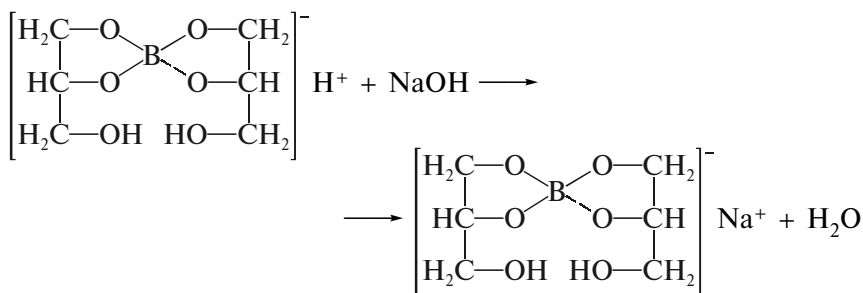
Диференційне титрування суміші хлоридної і борної кислот у водних розчинах неможливе через низьке значення константи іонізації борної кислоти $pK = 9,15$. Однак її кислотні властивості можна посилити при введенні в розчин таких органічних речовин, як маніт або гліцерол, що утворюють комплексні бороманітну ($pK = 5,0$) або борогліцеролову ($pK = 5,3$) кислоти, наприклад:



На початку суміш кислот титрують без додавання вказаних органічних речовин стандартним розчином натрію гідроксиду. При цьому відтитровується сильна хлоридна кислота:



Після цього додають, наприклад, гліцерол і титрують утворену борогліцеролову кислоту:



На кривій потенціометричного титрування відповідно до цього будуть спостерігатися два стрибки титрування: перший відповідає титруванню хлоридної кислоти, другий — борогліцеролової.

РЕАКТИВИ

Натрію гідроксид, 0,1 моль/дм³ розчин;
гліцерин, х. ч.

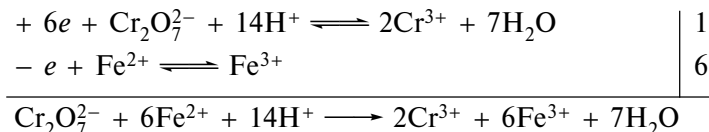
МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Визначення виконують методом потенціометричного титрування з використанням як індикаторного — скляного електрода. Титрантом є розчин 0,1 моль/дм³ натрію гідроксиду. Для титрування відбирають піпеткою 20,00 см³ досліджуваної проби і титрують її розчином натрію гідроксиду до першого стрибка потенціалу, потім додають 10 см³ гліцерину і продовжують титрування. Після другого стрибка потенціалу додають ще 3—4 порції титранту.

Розраховують вміст хлоридної та борної кислот в їх суміші в г/см³ за формулами титриметричного аналізу.

Лабораторна робота № 4
ВИЗНАЧЕННЯ ФЕРУМ (II)-ІОНІВ МЕТОДОМ
ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ

В основу визначення покладено реакцію:



з індикацією точки еквівалентності потенціометричним методом.

РЕАКТИВИ

Дикалію дихромат, 0,1 моль/дм³ стандартний розчин;
 кислота сульфатна, 4 моль/дм³ розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Визначення виконують методом потенціометричного титрування з використанням індикаторного — платинового точкового електроду. Титрантом є стандартний розчин 0,1 моль/дм³ дикалію дихромату. Точну наважку проби переносять у потенціометричну комірку, додають необхідний об'єм води, 5 см³ сульфатної кислоти 4 моль/дм³ і титрують розчином 0,1 моль/дм³ дикалію дихромату.

Розраховують масову відсоткову частку ферум(II)-іонів за формулами титриметричного аналізу.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДО АУДИТОРНОЇ
ТА ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Розрахувати, як зміниться ЕРС електрохімічного кола з калію селективним електродом за умови, що концентрація калій-іона зміниться на 1 %. При розрахунках коефіцієнт активності калію прийняти рівним одиниці.
 Відповідь: на 0,24 мВ.
2. Розрахувати активність хлорид-іонів у розчині, якщо ЕРС кола з хлоридселективним електродом дорівнює -0,156 В, а в розчині з активністю хлорид-іонів 0,010М ЕРС цього ж кола дорівнює -0,104 В.
 Відповідь: $7,57 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³.
3. ЕРС потенціометричної комірки зі скляним електродом у розчині з рН = 4,01 дорівнює 0,2094 В. Розрахувати рН розчину, який досліджується, якщо ЕРС у ньому дорівнює 0,0710 В.
 Відповідь: рН = 6,35.

4. У комірку для потенціометричного титрування помістили 15,00 см³ розчину NaCl і відтитрували його розчином 0,1012 моль/дм³ AgNO₃. Результати титрування наведені в таблиці:

$V_{\text{AgNO}_3}, \text{см}^3$	19,00	20,00	20,10	20,20	20,30	20,40	20,50
ЕРС, мВ	106	175	180	192	222	290	306
$V_{\text{AgNO}_3}, \text{см}^3$	20,60	20,70	21,00	21,50	22,00	23,00	
ЕРС, мВ	315	322	334	350	362	370	

Побудуйте інтегральну та диференційну криві титрування і визначте вміст натрію хлориду у г/см³.

В і д п о в і д ь: 0,0080 г/см³.

5. У комірку для потенціометричного титрування помістили 25,00 см³ розчину оксалатної кислоти і відтитрували розчином 0,0985 моль/дм³ NaOH. Результати титрування наведені в таблиці:

$V_{\text{NaOH}}, \text{см}^3$	10,00	14,00	15,00	15,50	15,60	15,70	15,80	16,00	17,00	18,00
pH	5,89	6,63	7,08	7,75	8,40	9,29	10,07	10,65	11,34	11,63

6. Побудуйте інтегральну та диференційну криві титрування і визначте концентрацію оксалатної кислоти.

В і д п о в і д ь: 0,0610 моль/дм³.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЯ

Вольтамперометричні методи — це група електрохімічних методів аналізу, в яких використовуються процеси поляризації мікроелектрода і одержання поляризаційних (вольтамперометричних) кривих залежності сили струму від напруги.

Для одержання поляризаційних кривих складають електрохімічне коло з двох електродів, один з яких є робочим (індикаторним або поляризованим) електродом, а інший — неполяризованим електродом порівняння. Робочий електрод має малу поверхню, густина струму на ньому велика, тому він поляризується, його рівноважний потенціал безперервно змінюється. Електрод порівняння має відносно велику поверхню, густина струму на ньому дуже мала, тому електрод порівняння не поляризується.

Якщо як робочий електрод використовують електрод з поверхнею, що безперервно поновлюється (наприклад ртутний краплинний електрод), то такий метод аналізу називається **п о л я р о г р а ф і ч н и м**.

При проходженні постійного струму через електролітичну комірку виконується співвідношення:

$$E = E_a - E_k + I \cdot R, \quad (3.35)$$

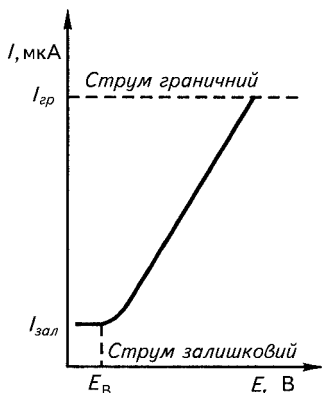
- де E — прикладена напруга, В;
 I — струм, що проходить крізь комірку, А;
 R — опір електролітичної комірки, Ом;
 E_a — потенціал анода, В;
 E_k — потенціал катода, В.

Для зниження опору електролітичної комірки в досліджуваній розчин додають індиферентний електроліт великої концентрації (фоновий електроліт) для підвищення електричної провідності розчину. Тому $R \approx 1000$ Ом, струм не перевищує 10^{-5} А і величиною IR можна знехтувати.

Електрод порівняння не поляризується, тому його потенціал залишається сталим. Приймавши умовно цей потенціал рівним нулю, з рівняння (3.35) одержимо $E = -E_k$, тобто потенціал робочого електрода визначається величиною прикладеної напруги.

Залежність сили струму від прикладеної напруги відбиває електрохімічний процес, що здійснюється на поляризованому електроді і називається *поляризаційною кривою* або *полярограмою*. Якщо в розчині відсутні іони, здатні електрохімічно відновлюватись, струм крізь розчин майже не проходить.

Якщо в розчині присутні іони, здатні електрохімічно відновлюватись (рідше — окиснюватись), то при невеликому значенні напруги крізь електролізер проходить дуже слабкий струм (залишковий), що майже не змінюється з ростом напруги (рис. 3.19).



Потенціал виділення

Рис. 3.19. Полярографічна хвиля

При певному характерному для кожної речовини потенціалі починається процес електролізу: речовина відновлюється або окиснюється на ртутному крапельному електроді. Потенціал, при якому починається електроліз, називається *потенціалом виділення* E_B (рис. 3.19). Початок процесу електролізу характеризується швидким ростом сили струму навіть при незначному збільшенні потенціалу. Але сила струму зростає не безперервно, а досягає деякого граничного значення, після чого не змінюється при подальшому збільшенні потенціалу.

Цей струм називається граничним або дифузійним струмом, а одержана крива — полярографічною хвилею.

Величина дифузійного струму залежить від швидкості дифузії іонів, які відновлюються, що у свою чергу визначається концентрацією цих іонів в розчині, тобто для цієї концентрації величина дифузійного струму стала.

Потенціал, при якому спостерігається перегин кривої, залежить від концентрації полярографічно активної речовини і способів його вимірювання. Тому потенціал виділення для характеристики досліджуваної речовини незручний. Однак криві, одержані для різних концентрацій речовини в розчині, симетричні відносно середини хвилі (рис. 3.20). Напруга, що відповідає напівхвилі, не залежить від концентрації іонів у розчині і від параметрів електрохімічної комірки. Тому в якісному аналізі користуються потенціалом напівхвилі $E_{1/2}$, як якісною характеристикою речовини.

Потенціалом напівхвилі називається потенціал середини полярографічної хвилі, що не залежить від концентрації досліджуваної речовини, а залежить тільки від її природи, природи розчинника і складу фонового електроліту.

Потенціал напівхвилі визначається графічно (рис. 3.21) шляхом проведення дотичної. Визначивши величину потенціалу напівхвилі $E_{1/2}$ і знаючи склад фонового електроліту, можна визначити невідому речовину.

Залежність граничного дифузійного струму від концентрації речовини для ртутного краплинного електрода описується рівнянням Ільковича:

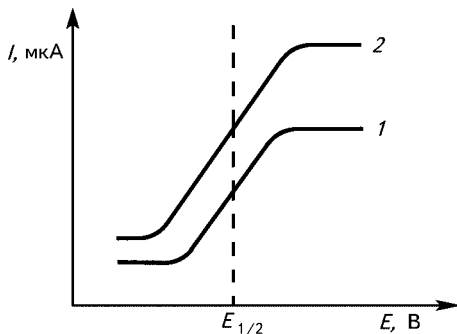


Рис. 3.20. Полярографічні хвилі для іона з різною концентрацією ($C_1 < C_2$):
1 — полярографічна хвиля при C_1 ;
2 — полярографічна хвиля при C_2

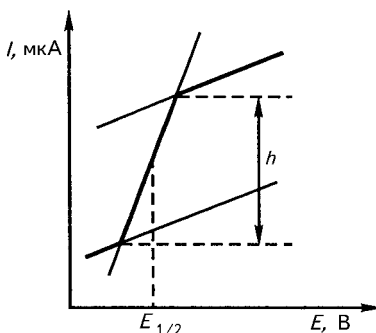


Рис. 3.21. Графічне визначення $E_{1/2}$

$$I_d = 607ncD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}, \quad (3.36)$$

де n — число електронів, що беруть участь в електрохімічних реакціях;

c — концентрація досліджуваної речовини, моль/дм³;

D — коефіцієнт дифузії, см²/с;

m — маса ртуті, що витікає з капіляра в секунду, мг/с;

t — період крапання краплинного електрода, с.

Для визначення концентрації речовини з використанням рівняння Льковича необхідно знати кількість електронів, які беруть участь в електродній реакції, або кінцеві продукти реакцій, що не завжди можливо. Тому це рівняння частіше використовується для розрахунку кількості електронів, що беруть участь у процесі, тобто для встановлення механізму електродної реакції.

Якісний полярографічний аналіз

Якщо в розчині є кілька речовин, здатних відновлюватися на ртутному краплинному електроді, то на полярограмі з'являється

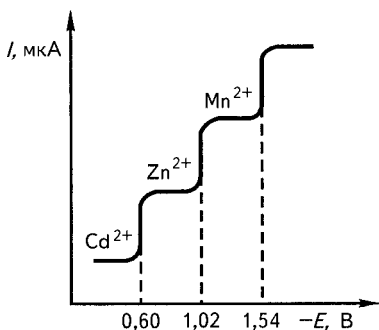
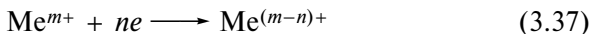


Рис. 3.22. Полярограма суміші іонів

кілька хвиль. Положення цих хвиль характеризується потенціалами напівхвиль $E_{1/2}$ (рис. 3.22). Для якісного визначення декількох речовин у суміші необхідно, щоб їх потенціали напівхвиль розрізнялися не менше ніж на 0,2 В. При різниці менше 0,2 В дві хвилі зливаються в одну, і виявити компоненти в суміші неможливо. У цьому разі іони, що визначаються, переводять у комплексні сполуки, які зсувають положення потенціалу півхвилі.

Якщо в молекулі знаходяться дві або більше полярографічно активних групи, то на поляризационній кривій утворюється дві або більше полярографічних хвиль.

Полярографічним методом широко користуються для аналізу неорганічних катіонів і аніонів. Процес електровідновлення катіонів описується напівреакцією:



Майже всі катіони та багато неорганічних аніонів (NO_3^- , NO_2^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_3^{2-} та інші) відновлюються на ртутному краплинному електроді.

Полярографічно проводять якісний аналіз різних класів органічних речовин: альдегідів, кетонів, фенолів та ін.

Кількісний полярографічний аналіз

Для визначення концентрації досліджуваної речовини необхідно визначити висоту полярографічної хвилі h , яка пропорційна концентрації речовини. Висоту хвилі визначають графічно (рис. 3.21), проводячи дотичні до лінійних ділянок полярограм до їх взаємного перетину і проводячи через точки перетину лінії, паралельні осі абсцис. Відстань між цими лініями визначає висоту полярографічної хвилі.

Визначення концентрації речовини полярографічним методом виводиться такими способами.

Метод стандартних розчинів

Реєструють полярограми досліджуваного розчину і стандартного розчину, що містить речовину, яку визначають, у відомій концентрації. Концентрація стандартного розчину підбирається таким чином, щоб висота хвилі цього розчину була приблизно рівною висоті хвилі досліджуваного розчину. Концентрацію досліджуваного розчину визначають за формулою:

$$C_x = C_{\text{ст}} \cdot h_x / h_{\text{ст}}, \quad (3.38)$$

де C_x , $C_{\text{ст}}$ — концентрації досліджуваного і стандартного розчинів відповідно;

h_x , $h_{\text{ст}}$ — висота хвилі відповідних розчинів на полярограмах.

Метод градувального графіка

Знімають полярограми серії стандартних розчинів різної концентрації і досліджуваного розчину. Будують градувальний графік у координатах $h-C$, за яким для знайденого значення h_x досліджуваного розчину визначають C_x .

Метод добавок

Спочатку знімають полярограму досліджуваного розчину, потім до нього додають певний об'єм стандартного розчину і знімають другу полярограму. Концентрацію досліджуваного розчину C_x визначають за формулою:

$$C_x = \frac{C_{\text{ст}}}{\frac{V_x + V_{\text{ст}}}{V_{\text{ст}}} \cdot \frac{h_{\text{ст}}}{h_x} - \frac{V_x}{V_{\text{ст}}}}, \quad (3.39)$$

де $C_{\text{ст}}$ — концентрація доданого стандартного розчину;

h_x — висота хвилі досліджуваного розчину;

$h_{\text{ст}}$ — висота хвилі, одержана після додавання стандартного розчину;

V_x — об'єм досліджуваного розчину;

$V_{\text{ст}}$ — об'єм стандартного розчину.

Апаратура

Полярографічний аналіз проводять на спеціальних приладах — полярографах, принципова схема яких наведена на рис. 3.23. Основними вузлами є електролітична комірка (електролізер), блок живлення і блок реєстрації.

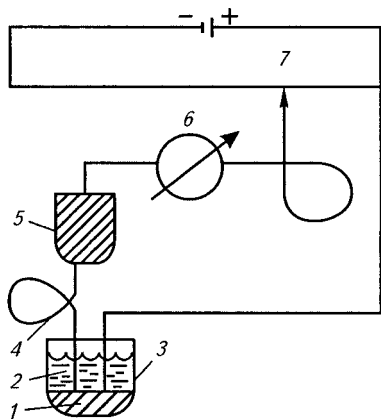


Рис. 3.23. Схема полярографа:

1 — шар ртуті; 2 — розчин досліджуваної речовини; 3 — електролізер; 4 — ртутний краплинний електрод; 5 — резервуар зі ртуттю; 6 — мікроамперметр; 7 — реохорд

Електролітична комірка складається з посудини, наповненої розчином досліджуваної речовини і двох електродів: робочого електрода, що поляризується, і електрода порівняння. Робочим електродом є крапля ртуті, яка утворюється на кінці капіляра, заповненого ртуттю. Під дією сили тяжіння крапля ртуті витікає з капіляра, потім утворюється нова крапля і т. д. При цьому поверхня робочого електрода поновлюється. Електрод порівняння — або ртуть на дні, або зовнішній електрод порівняння (хлоросрібний, каломельний).

З ртутним краплинним електродом можна працювати в діапазоні потенціалів від $+0,2$ до $-1,9$ В. Як робочі електроди використовуються і тверді електроди (платиновий, графітовий та інші), що під час роботи обертаються зі сталою швидкістю.

Полярографічний метод аналізу достатньо селективний, чутливий і використовується в аналізі неорганічних і органічних сполук. Відносна помилка цього методу складає $\pm 2-5$ %.

Поряд з класичною постійнострумовою полярографією одержали розповсюдження інші вольтамперметричні методи аналізу: *інверсійна вольтамперметрія, диференційна полярографія, імпульсна полярографія.*

Застосування цих та інших сучасних електрохімічних методів аналізу дозволяє підвищити чутливість методик і підняти межу визначення до 10^{-8} моль/дм³.

Етапи полярографічних визначень

1. Електрохімічну комірку заповнюють досліджуваним розчином, вносять фоновий електроліт.

2. Через розчин продувають інертний газ (N_2 , Ar) впродовж 5 хв для видалення розчиненого кисню, що знаходиться в розчині.

3. Підключають до полярографа електроди електрохімічної комірки.

4. Вибирають необхідний режим роботи полярографа: амплітуду розгортки поляризуючої напруги, початкову напругу, чутливість.

5. Рееструють полярограму не менше 3 разів.

6. Відключають комірку від полярографа і заповнюють дистильованою водою, при цьому ртутний краплинний електрод залишають у комірці.

Під час роботи ретельно додержуйтесь правил техніки безпеки і правил роботи зі ртуттю.

ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Принцип полярографічного методу аналізу.
2. Механізм утворення полярографічної хвилі.
3. Параметри полярографічної хвилі, що використовуються для якісного аналізу.
4. Параметри полярографічної хвилі, що використовуються для кількісного аналізу.
5. Індикаторні електроди, що використовуються в полярографії.
6. Переваги і вади ртутного краплинного електрода.
7. Переваги і вади твердих електродів.
8. Електроди порівняння в полярографії.
9. Принципова схема полярографа, її основні елементи.
10. Сполуки, що визначають методом полярографії.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1 ПОЛЯРОГРАФІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ Cu^{2+} -, Zn^{2+} -, Co^{2+} -, Mn^{2+} -ІОНІВ

Продуктами відновлення Cu^{2+} -, Zn^{2+} -, Co^{2+} -, Mn^{2+} -іонів на ртутному краплинному електроді є амальгами цих металів. Їх потенціали напівхвиль на фоні аміачного буферного розчину істотно відрізняються: Cu^{2+} -іони відновлюються при $-0,34$ В; Co^{2+} -іони — при $-0,81$ В; Zn^{2+} -іони — при $-1,33$ В; Mn^{2+} -іони — при $-1,54$ В.

РЕАКТИВИ

Натрію сульфід кристалічний;
фоновий електроліт — амоніачний буферний розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

В електролітичну комірку вносять 10 см³ амоніачного буферного розчину, додають декілька кристалів Na₂SO₃, перемішують, опускають електроди, комірку підключають до полярографа і записують полярограму фону в ділянці потенціалів від -0,2 до -1,86 В. Потім у цей же розчин вносять 0,5 см³ досліджуваного розчину, перемішують, полярографують.

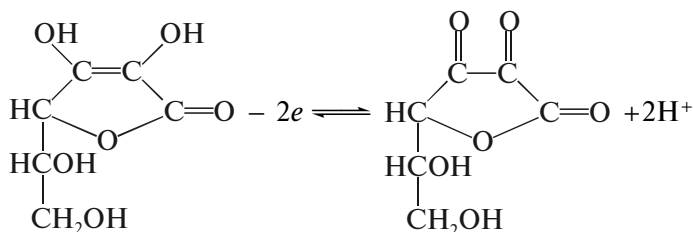
Полярограми обробляють графічно, визначають значення $E_{1/2}$ і порівнюють з табличними даними.

Роблять висновок про якісний склад розчину.

Лабораторна робота № 2

ПОЛЯРОГРАФІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ АСКОРБІНОВОЇ КИСЛОТИ

Аскорбінова кислота (γ -лактон-2,3-дегідро-L-гулонової кислоти) окиснюється на ртутному краплинному електроді в дегідроаскорбінову кислоту за схемою:



РЕАКТИВИ

Ацетатний буферний, 0,2 моль/дм³ розчин;
кислота аскорбінова;
нітроген очищений.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

1. Приготування стандартних розчинів аскорбінової кислоти для побудови градувального графіка

Точну наважку аскорбінової кислоти (0,05 г) кількісно переносять у мірну колбу місткістю 50,00 см³, розчиняють у воді, доводять водою до мітки і ретельно перемішують. Вміст аскорбінової кислоти у вихідному стандартному розчині 1 мг/см³.

Стандартні розчини № 1—6 готують у відповідності з даними табл. 3.16. Вимірювальними піпетками відміряють необхідні об'є-

Таблиця 3.16

Приготування стандартних розчинів аскорбінової кислоти

№ стандартного розчину	V вихідного стандартного розчину, см^3	V буферного розчину, см^3	Загальний об'єм розчину, см^3	Вміст кислоти, $\text{мг}/\text{см}^3$
1	3,00	7,00	10,00	0,30
2	4,00	6,00	10,00	0,40
3	5,00	5,00	10,00	0,50
4	6,00	4,00	10,00	0,60
5	7,00	3,00	10,00	0,70
6	8,00	2,00	10,00	0,80

ми похідного стандартного розчину аскорбінової кислоти і ацетатного буферного розчину в пробірці і ретельно перемішують. Одержані розчини по черзі поміщають в електролітичну комірку і продувають нітроген протягом 15 хв, знімають полярографічну криву анодної поляризації, починаючи з $E = -0,4$ В, визначають для кожного розчину висоту полярографічної хвилі.

Будують градувальний графік. По осі ординат відкладають висоту полярографічної хвилі, а по осі абсцис — вміст аскорбінової кислоти в розчині, $\text{мг}/\text{см}^3$.

2. Визначення аскорбінової кислоти

Точну наважку аскорбінової кислоти (близько 0,05 г) кількісно переносять у мірну колбу місткістю $50,00 \text{ см}^3$, розчиняють у воді і доводять водою до мітки, ретельно перемішують. Відбирають вимірювальними піпетками $5,00 \text{ см}^3$ одержаного розчину, $5,00 \text{ см}^3$ ацетатного буферного розчину і вносять їх в електролітичну комірку, продувають нітроген протягом 15 хв і знімають полярограму, як вказано вище. Визначають висоту хвилі і за градувальним графіком знаходять вміст аскорбінової кислоти C_x , $\text{мг}/\text{см}^3$.

Масову відсоткову частку аскорбінової кислоти w розраховують за формулою:

$$w = \frac{C_x \cdot V}{m} \cdot 100 \%,$$

де V — загальний об'єм, см^3 ;

m — наважка препарату, г.

АМПЕРОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

Амперометричне титрування побудоване на визначенні точки еквівалентності за різкою зміною дифузійного струму в процесі титрування. Його проводять при потенціалі, що відповідає потенціалу напівхвилі речовини, яка бере участь в електродному процесі. Реєструють дифузійний струм, що проходить через електрохімічну комірку, будують графік залежності дифузійного струму від об'єму доданого титранту.

На відміну від полярографії, де досліджуваний іон повинен обов'язково брати участь в електрохімічній реакції, в амперометричному титруванні це не обов'язково. Достатньо, щоб в електродній реакції брав участь один з двох реагентів або продукт реакції. Форма кривих амперометричного титрування залежить від того, який з компонентів хімічної реакції полярографічно активний. Якщо в електродній реакції бере участь речовина, то в процесі титрування дифузійний струм буде зменшуватися внаслідок зв'язування речовини титрантом. Після точки еквівалентності струм буде постійним і матиме малу величину. Форма кривої буде мати вигляд, зображений на рис. 3.24, *а*.

Якщо речовина, яку визначають, полярографічно не активна, але активний титрант, то до точки еквівалентності струм постійний, а після точки еквівалентності зростає у зв'язку зі збільшенням концентрації титранту. Поляризаційна крива цього типу представлена на рис. 3.24, *б*.

Якщо електрохімічно активні досліджувана речовина і титрант, то сила струму спочатку зменшується, а потім після точки еквівалентності зростає (рис. 3.24, *в*).

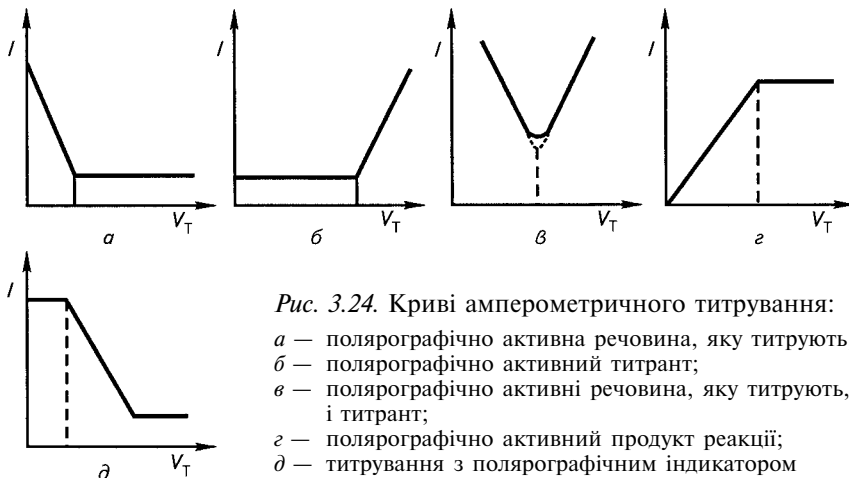


Рис. 3.24. Криві амперометричного титрування:

- а* — полярографічно активна речовина, яку титрують;
- б* — полярографічно активний титрант;
- в* — полярографічно активні речовина, яку титрують, і титрант;
- г* — полярографічно активний продукт реакції;
- д* — титрування з полярографічним індикатором

Якщо полярографічно активний тільки продукт реакції, сила струму буде зростати і досягне максимуму в точці еквівалентності і після цього буде зберігати постійне значення (рис. 3.24, з).

Амперометричне титрування можна проводити навіть у тому разі, якщо ні одна з речовин, які беруть участь у хімічній реакції, і жоден з продуктів реакції не бере участь в електрохімічній реакції. У цьому випадку використовується індикаторний метод: до досліджуваного розчину додають невелику кількість речовини, що бере участь в електрохімічній реакції і взаємодіє з титрантом після того, як закінчиться реакція з іоном (рис. 3.24, д), який визначають.

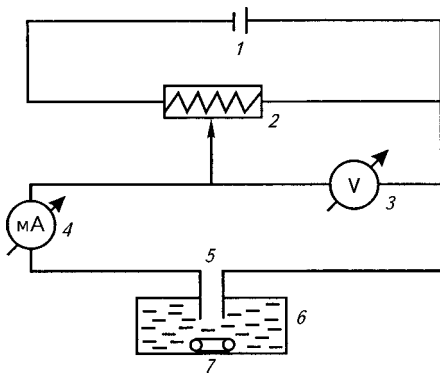
Перед виконанням амперометричного титрування необхідно вибрати потенціал для титрування, який відповідав би ділянці дифузійного струму іона, що бере участь в електрохімічній реакції. Для цього знімають полярограму цього іона в тих же умовах, в яких буде проводитись амперометричне титрування. Звичайно потенціал індикаторного електрода встановлюють на 0,1—0,2 В більш від'ємним, ніж потенціал напівхвилі. Амперометричне титрування широко використовують в аналітичній практиці.

Переваги методу:

- висока селективність;
- визначення можливо проводити в розбавлених розчинах до 10^{-6} моль/дм³;
- можливість визначати більшість елементів періодичної системи Д. І. Менделєєва і багатьох органічних речовин (тіюли, амінокислоти та ін.);
- висока точність, простота аналізу.

Апаратура

Амперометричне титрування можна виконувати на полярографічному приладі, але дешевше і зручніше користуватися більш простими приладами, принципова схема яких наведена на рис. 3.25. Промисловістю серійно випускається прилад для амперометричного титрування.



тими приладами, принципова схема яких наведена на рис. 3.25. Промисловістю серійно випускається прилад для амперометричного титрування.

Рис. 3.25. Схема установки для амперометричного титрування:

- 1 — джерело струму;
- 2 — реостат; 3 — вольтметр;
- 4 — мікроамперметр;
- 5 — електролітична комірка;
- 6 — магнітна мішалка;
- 7 — електроди

Як індикаторні електроди використовують ртутний крапельний (в інтервалі потенціалів від +0,2 до -1,86 В) або твердий електрод (платиновий, графітовий), що обертається, електродами порівняння служать каломельний, хлоросрібний електроди або шар ртуті на дні електрохімічної комірки.

Етапи виконання амперометричного титрування

1. Готують електроди для роботи: тверді електроди промивають водним розчином HNO_3 (1:1) і дистильованою водою; для ртутного краплинного електрода встановлюють необхідну швидкість крапання ртуті.

2. Збирають амперометричний прилад.

3. Заповнюють розчином титранту мікробюретку.

4. У посуд для титрування вносять досліджуваний розчин, фоновий електроліт і заглиблюють електроди.

5. Встановлюють вибраний потенціал за допомогою потенціометра або реостата і частоту обертання твердого електрода в межах 200—600 об/хв.

6. Проводять титрування, додаючи титрант по 0,1 см³ і реєструючи показання мікроамперметра.

7. Будуєть криву титрування в координатах $I-V_T$, за перетином якої визначають точку еквівалентності.

ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Суть амперометричного титрування.
2. Фактори, що впливають на форму кривих амперометричного титрування.
3. Вибір потенціалів індикаторного електрода.
4. Призначення фонового електроліту в цьому методі.
5. Переваги амперометричного титрування перед полярографією.
6. Принципова схема приладу для амперометричного титрування.
7. Переваги платинового електрода, що обертається, у порівнянні з ртутним краплинним електродом.
8. Роль електрода порівняння.

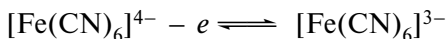
ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Лабораторна робота № 1 АМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ Zn^{2+} -ІОНІВ

Визначення ґрунтується на реакції осадження:



Реєструється струм електрохімічного окиснення титранту на аноді:



Катодом служить насичений каломельний електрод.

РЕАКТИВИ

Калію гексаціаноферат (II), 0,03 моль/дм³ розчин;
калію сульфат, 0,5 моль/дм³ розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

1. Вибір електродного потенціалу

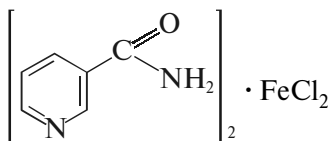
В електрохімічну комірку вносять 1 см³ розчину титранту — розчин 0,03 моль/дм³ K₄[Fe(CN)₆], 30 см³ фонового електроліту (0,5 моль/дм³ K₂SO₄), занурюють електроди, замикають ланцюг, встановлюють сталу швидкість обертання Pt електрода 400 об/хв і, змінюючи ЕРС у межах від 0 до 2,0 В через 0,2 В, реєструють показання мікроамперметра. Будують графік залежності *I* від *E*, вибирають оптимальне значення потенціалу.

2. Визначення цинк-іонів

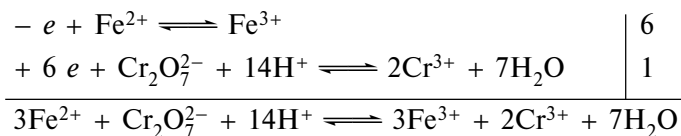
Приблизно 0,05 г (точна наважка) препарату кількісно переносять у мірну колбу місткістю 50,00 см³, розчиняють у воді, доводять водою до мітки і ретельно перемішують. У комірку піпеткою вносять 5,00 см³ досліджуваного розчину, 30,00 см³ фонового електроліту, встановлюють сталу швидкість обертання Pt електрода; встановлюють вибране значення потенціалу і титрують з напівмікробюретки розчином K₄[Fe(CN)₆], додаючи його порціями по 0,1 см³. Будують криву титрування, визначають точку еквівалентності і роблять розрахунки за формулами титриметричного аналізу.

Лабораторна робота № 2 АМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ФЕРАМІДУ

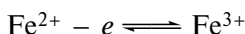
Ферамід — комплексна сполука феруму (II) хлориду з нікотин-амідом:



Визначення побудоване на окисно-відновній реакції Fe²⁺-іона з K₂Cr₂O₇ у сульфатному середовищі:



Реєструється струм електрохімічного окиснення Fe^{2+} -іона на обортовому платиновому аноді:



Катодом служить насичений каломельний електрод. Титрування проводять при потенціалі 1 В.

РЕАКТИВИ

Дикалію дихромат, 0,005 моль/дм³ розчин;
сульфатна кислота, 1 моль/дм³ розчин.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Близько 0,1 г препарату (точна наважка) кількісно переносять у мірну колбу місткістю 100,00 см³, розчиняють у воді, доводять до поділки і ретельно перемішують. У комірку піпеткою вносять 5,00 см³ одержаного розчину, 30,00 см³ розчину 1 моль/дм³ сульфатної кислоти, встановлюють сталу швидкість обертання платинового електрода 400 об/хв, накладають потенціал +1 В і титрують з напівмікробюретки розчином 0,005 моль/дм³ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ порціями по 0,10 см³.

Будують криву титрування, визначають точку еквівалентності, розраховують масову відсоткову частку фераміду за формулами титриметричного аналізу.

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДО АУДИТОРНОЇ ТА ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Вміст кадмію в розчині аналізували полярографічно методом стандартних добавок. 20,00 см³ вихідного розчину помістили в полярографічну комірку і при полярографуванні його визначили величину дифузійного струму, що дорівнює 1,86 мкА. Після введення в ту ж комірку 5,00 см³ добавки стандартного розчину $2,15 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ кадмію дифузійний струм став рівним 5,27 мкА. Розрахувати концентрацію кадмію у вихідному розчині.
В і д п о в і д ь: $2,018 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³.
2. Вміст ніколу в розчині визначали полярографічно методом стандартних розчинів. Висота полярографічної хвилі стандартного розчину $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ дорівнює 56 мм, а висота полярографічної

хвилі розчину, що аналізують, дорівнює 62 мм. Розрахувати концентрацію ніколу у вихідному розчині.

В і д п о в і д ь: $1,1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.

3. Маса краплі ртуті, що витікає з краплинного електрода за 60 с, складає 0,102 г. Час життя 10 крапель дорівнює 44,6 с. Дифузійний струм такого електрода в стандартному розчині $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ плюмбуму дорівнює 9,12 мкА. Розрахувати концентрацію плюмбуму в розчині, якщо величина дифузійного струму складає 17,24 мкА. В і д п о в і д ь: $1,89 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³.
4. Полярнографічно методом градуювального графіка визначали вміст плюмбуму (II) нітрату. Дані для побудови градуювального графіка наведені в таблиці:

$C_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2}$, мг/см ³	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
h , см	1,1	2,1	3,3	4,3	5,6	6,7	8,9

Вихідний розчин для аналізу готували розчиненням наважки масою 0,2037 г у 25,00 см³ фонового електроліту. При полярнографуванні цього розчину була зареєстрована висота хвилі 5,9 см. Визначити масову відсоткову частку плюмбуму (II) нітрату в наважці.

В і д п о в і д ь: 6,17 %.

5. Вміст $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ визначали амперометричним титруванням розчином $0,05020$ моль/дм³ H_2SO_4 . Наважку масою 0,2045 г вносили в амперометричну комірку, додавали 25,00 см³ фонового електроліту і виконували титрування. Результати титрування наведені в таблиці:

$V_{\text{титранту}}$, см ³	0,00	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00
I , мА	2,0	2,0	2,1	1,9	2,0	2,0	2,0

$V_{\text{титранту}}$, см ³	3,50	4,00	4,50	5,00	5,50	6,00
I , мА	6,0	12,1	18,0	24,3	30,2	35,0

Розрахувати масову відсоткову частку плюмбуму (II) нітрату в наважці.

В і д п о в і д ь: 26,02 %.

ХРОМАТОГРАФІЯ

Під хроматографією розуміють процес розділення сумішей речовин, який ґрунтується на кількісних відмінностях поведінки компонентів, які розділяються при їх безперервному перерозподілі між двома фазами, що контактують, одна з яких нерухома, а друга — має сталий напрямок руху. Хроматографію використовують у таких випадках:

— для розділення складних сумішей на компоненти;
— визначення ступеня чистоти або однорідності хімічних сполук;

- ідентифікації речовин;
- кількісного визначення компонентів суміші.

Існують різні варіанти класифікації хроматографічних методів, в основі яких лежить:

I. Агрегатний стан рухомої фази:

1. Рідинна хроматографія.
2. Газова хроматографія:
 - а) газотверда (газоадсорбційна);
 - б) газорідинна.

II. Механізм розділення:

1. Адсорбційна (рідинна, газова).
2. Розподільна.
3. Осадова.
4. Іонообмінна.

III. Техніка виконання аналізу:

1. Колонкова.
2. Капілярна.
3. Площинна (паперова, тонкошарова).

РОЗПОДІЛЬНА ХРОМАТОГРАФІЯ

Розподільна хроматографія побудована на різниці у величинах коефіцієнтів розподілу окремих компонентів між рухомою і нерухомою фазами.

Для хроматографування необхідна наявність двох фаз: нерухомої (полярні розчинники: вода, метиловий спирт) і рухомої (менш полярні рідини, що не змішуються з водою, — хлороформ та інші), а також твердого носія (папір, силікагель, алюмінію оксид).

Особливе значення мають різновиди розподільної хроматографії — паперова і тонкошарова.

Розподільна хроматографія на папері

Цей спосіб ґрунтується на різному розподілі речовин між двома рідинами, що не змішуються.

Як носій нерухомої фази використовується хроматографічний папір, який утримує у своїх порах воду — нерухомий розчинник. При обробці паперу рухомим розчинником нанесені на папір речовини, що хроматографуються, переходять у рухому фазу і, рухаючись з різними швидкостями по капілярах паперу, розділяються, утворюючи хроматограму.

Паперова хроматографія розділяється на висхідну, низхідну і кругову. Висхідні хроматограми одержують під час пересування рухомого розчинника по порах паперу знизу вгору, низхідні — згори вниз. Найбільш швидким є круговий спосіб, але хроматографування висхідним і низхідним способами дає більш повне розділення компонентів.

Здатність речовини до пересування на папері характеризується величиною R_f , яка показує відношення швидкості руху речовини до швидкості руху розчинника.

Розподільна хроматографія в тонкому шарі сорбенту

Тонкошарова хроматографія є одним з найбільш зручних, швидких і достатньо точних методів розділення та ідентифікації органічних та неорганічних сполук.

Відрізняють тонкошарову хроматографію із закріпленим шаром сорбенту, коли сорбент закріплюється на пластинці за допомогою фіксатора і з незакріпленим шаром. Як сорбент використовують силікагель, алюмінію оксид та ін. Часто використовують готові пластинки для тонкошарової хроматографії із закріпленим шаром сорбенту. Хроматографування проводять у спеціальних хроматографічних камерах. Нанесення досліджуваних проб і хроматографування виконують аналогічно методу паперової хроматографії, відповідно наведеної далі методики хроматографічних визначень. Хроматографія в тонкому шарі сорбенту має ряд переваг перед паперовою хроматографією:

- можливість використання як нерухомих фаз різноманітних сорбентів;
- висока швидкість процесу хроматографування;
- можливість використання агресивних рухомих фаз, які взаємодіють з папером;
- можливість використання для проявлення хроматограм агресивних реагентів, які взаємодіють з папером.

Для кількісної оцінки здатності розділення речовин розраховують величини R_f . Щоб запобігти впливу будь-яких побічних факторів на значення величин R_f зазвичай використовують метод свідків. Свідки (стандартні речовини) хроматографують паралельно з пробою досліджуваної речовини. Збіг значень R_f досліджуваних речовин і взятих як свідки дає можливість встановлювати тождність речовин.

Обладнання

Для проведення хроматографічних досліджень необхідно мати хроматографічну камеру, розчинник або систему розчинників для

хроматографування, фільтрувальний папір, насичений нерухомою фазою, або готові для тонкошарової хроматографії пластинки, розчини досліджуваних речовин.

Методика проведення хроматографічних визначень

Проведення висхідної паперової або тонкошарової хроматографії складається з таких операцій.

1. Підготовка хроматографічної камери

У хроматографічну камеру, що являє собою скляну посудину з притертою кришкою, вносять систему розчинників для хроматографування (рухома фаза), ретельно закривають камеру і залишають не менше ніж на 2 год для насичення.

2. Підготовка хроматографічного паперу і пластин

Хроматографічний папір, нарізаний у відповідності з формою і розміром камери, просочують нерухомою фазою (наприклад, буферним розчином), висушують. Пластинку «Silufol» розрізають на смуги певної ширини у відповідності з розмірами камери.

3. Нанесення розчинів речовин, що досліджуються

На висушеному папері або пластинці «Silufol» на відстані 1—2 см від краю відмічають олівцем лінію «старт», а через 10 см лінію «фініш». На лінії «старт» точками позначають місця нанесення проб так, щоб між ними була відстань 2,5—3 см, а від краю смуги 1,5—2 см. Досліджувані розчини наносять мікропіпеткою або капіляром. Після вбирання розчини наносять ще раз і дають ввібратися. Діаметр плями повинен бути не більш 0,5 см. Хроматографічний папір або пластинку поміщають у камеру для хроматографування.

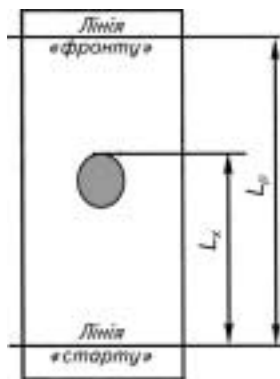


Рис. 3.26. Схема визначення R_f

4. Проявлення хроматограм і обчислення хроматографічних констант

Хроматографування закінчують, коли розчинник досягає лінії «фініш». Папір або пластинку висушують. Проявляють хроматограму в УФ-променях, парами дейоду або оприскують розчином відповідного проявника.

Знаходять верхню кромку плями і визначають величину R_f — як відношення відстані від стартової лінії до верхньої кромки плями і відстані від стартової лінії до лінії фронту розчинника (рис. 3.26).

$$R_f = \frac{L_x}{L_p}, \quad (3.40)$$

де L_x , L_p — відстань, яку пройшла речовина і розчинник відповідно.

Більш точною оцінкою хроматографічної рухомості є величина R_s , яка являє собою відношення величини R_f одної речовини до величини R_f іншої речовини, прийнятої за стандарт.

Методами паперової і тонкошарової хроматографії в сполученні з іншими фізико-хімічними методами можна проводити кількісні визначення речовин.

Хроматографування виконують способом, який описаний вище, проявляють пляму і кількісно елюють її з паперу відповідним розчинником. В одержаному елюаті або в сухому залишку після відгонки розчинника кількість досліджуваної речовини визначають способом, який придатний для вимірювання малих концентрацій (спектрофотометрія, фотоколориметрія). Для компенсації впливу домішок паралельно проводять контрольний дослід.

Кількісне визначення компонентів проби проводять також з вимірювання площини зон, одержаних на хроматограмі.

При хроматографуванні речовина розподіляється на хроматограмі на площі, пропорційній її масі. Щоб уникнути помилок, у цьому методі використовують серію стандартних розчинів з різним вмістом стандарту. Проводять хроматографування досліджуваної речовини та стандартів, вимірюють планіметром площі плям, будують калібрувальний графік залежності площі зон від маси стандарту і за графіком визначають масу компонента в розчині проби. Из-за достатньо великої помилки ($\pm 10\%$) метод використовують для орієнтовних аналізів.

Лабораторна робота
ІДЕНТИФІКАЦІЯ РИВАНОЛУ МЕТОДОМ
ТОНКОШАРОВОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ (ТШХ)

РЕАКТИВИ

Розчин риванолу, спиртовий — 0,05 %;
система розчинників: вода — ацетатна кислота — етанол (5:10:15).

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Техніка виконання роботи описана в теоретичному обґрунтуванні.

Пластинку «Silufol» з нанесеним за допомогою капіляра розчинном риванолу (10 мкл) поміщають у хроматографічну камеру із системою розчинників вода — ацетатна кислота — етанол. Час розвитку хроматограми — 60 хв. Після завершення хроматографування пластинку підсушують на повітрі і проявляють УФ-променями. Спостерігають флуоресціюючу пляму яскраво-зеленого кольору.

Визначають величину R_f досліджуваної речовини та порівнюють з R_f стандарту.

ОСАДОВА ХРОМАТОГРАФІЯ

Метод осадової хроматографії ґрунтується на утворенні малорозчинних сполук компонентами суміші, що розділяють, з осадниками, які знаходяться в порах твердого сорбенту, і на різниці в розчинності осадів, що утворюються.

Як сорбент (носій) використовують високодисперсні речовини, індиферентні до осадника і розчину, що хроматографується (алюмінію оксид, силікагель, крохмаль, папір та ін.).

Осадниками є речовини, які здатні реагувати з досліджуваним розчином з утворенням осадів різної розчинності. Хроматографування може проводитися в колонках, у тонкому шарі сорбенту і на папері.

Виявлення іонів в досліджуваній суміші зручно виконувати методом хроматографування на папері.

Лабораторна робота РОЗДІЛЕННЯ І ВИЯВЛЕННЯ Hg_2^{2+} -, Bi^{3+} -, Ni^{2+} -ІОНІВ МЕТОДОМ ОСАДОВОЇ ХРОМАТОГРАФІЇ НА ПАПЕРІ

РЕАКТИВИ

Гіосечовина, 5 %-вий розчин;
бісмуту нітрат, 0,1 моль/дм³ розчин;
ніколу нітрат, 0,1 моль/дм³ розчин;
димеркурію (I) динітрат, 0,1 моль/дм³ розчин;
реактив Чугаєва.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Фільтрувальний папір марки «синя стрічка» занурюють у 5 %-вий розчин гіосечовини, виймають з розчину, дають можливість стекти надлишку розчину і висушують на повітрі.

На приготований папір наносять капілярами в різні точки по 1 краплі розчинів 0,1 моль/дм³ нітратів Bi^{3+} , Hg_2^{2+} , Ni^{2+} .

Розчини наносять поступово: торкаються капіляром паперу і після вбирання якоїсь кількості розчину капіляр відстороняють

від паперу, а потім цю операцію повторюють кілька разів до повного вбирання досліджуваного розчину.

Одержані після цього хроматограми промивають за допомогою капіляра 2—3 краплями дистильованої води. Кожну наступну краплю вносять після вбирання попередньої. Промивання повторюють до тих пір, поки розмір зони не збільшиться в 2—3 рази.

Хроматограми підсушують і проявляють парами концентрованої розчину амоніаку. У центрі хроматограми з розчином $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ спостерігають утворення чорної плями. Хроматограма з розчином $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ має вигляд жовтого кільця. Хроматограму з розчином $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ обробляють за допомогою пензлика, який змочують розчином реактиву Чугаєва: проводять по хроматограмі від її центра до периферії. Спостерігають утворення зони червоного кольору. Потім одержують за аналогічною методикою хроматограму суміші розчинів 0,1 моль/дм³ нітратів Bi^{3+} , Hg_2^{2+} та Ni^{2+} .

Одержану хроматограму проявляють, як описано вище. Порівнюють хроматограми розчинів 0,1 моль/дм³ нітратів і досліджуваної суміші. Роблять висновок про склад досліджуваного розчину.

ІОНООБМІННА ХРОМАТОГРАФІЯ

Цей метод побудований на зворотному (стехіометричному) обміні іонів, які містяться в досліджуваному розчині, на іони, що входять до складу іонообмінника.

У залежності від здатності іонообмінника обмінювати катіони або аніони вони відповідно поділяються на катіоніти і аніоніти. Існують іоніти, що мають амфотерні властивості і здатні обмінювати і катіони, і аніони. Іонообмінники — органічні високомолекулярні сполуки, які обмежено набрякають у водних розчинах електrolітів або в полярних розчинниках і містять іоногенні групи.

Від ступеня дисоціації іоногенних груп залежить ступінь кислотності або основності іоніту. У відповідності з цим розрізняють такі групи іонітів:

— сильнокислотні катіоніти, що містять сильнодисоційовані кислотні групи (сульфо-кислотні, фосфорнокислотні);

— слабокислотні катіоніти, що містять слабкодисоціюючі кислотні групи (карбоксильні, фенольні);

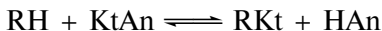
— високоосновні аніоніти, що містять четвертинні амонійні або піридинові угруповання;

— низькоосновні аніоніти, що містять первинні, вторинні, третинні аміногрупи.

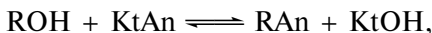
Якість іонообмінних смол характеризується їх сорбційною ємністю і хімічною стійкістю.

Активність сорбенту (ємність) умовно характеризується кількістю електроліту, що поглинається одиницею маси або об'єму сорбенту.

Процес іонного обміну можна представити такими рівняннями:
— катіонообмінний процес:



— аніонообмінний процес:



де RH і ROH — робочі форми катіоніту і аніоніту відповідно;

RKt і RAn — сольові форми катіона і аніона відповідно;

KtAn — сіль складу: катіон Kt^+ , аніон An^- , що піддається іонному обміну;

HAn, KtOH — кислота і основа, що виділяються в процесі іонного обміну відповідно.

Кількісний аналіз методом іонообмінної хроматографії складається з таких операцій:

- підготовка іоніту і заповнення колонки;
- регенерація іоніту;
- пропускання досліджуваного розчину через шар іоніту;
- кислотно-основне титрування кислоти або лугу, що виділяються.

ТЕОРЕТИЧНІ ПИТАННЯ

1. Класифікація та характеристика хроматографічних методів аналізу.
2. Характеристика розподільної хроматографії, її використання в аналізі.
3. Хроматографічні константи та їх обчислення.
4. Адсорбенти і розчинники, які використовуються в хроматографії, їх властивості.
5. Суть осадової хроматографії.
6. Суть іонного обміну. Класифікація іонітів та вимоги до них.
7. Суть визначення солей за методом іонного обміну.
8. Можливості хроматографічних методів.

Лабораторна робота № 1 ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ НАТРІЮ АБО КАЛІЮ ХЛОРИДУ

РЕАКТИВИ

Хлоридна кислота, 2 моль/дм³ розчин;
натрію гідроксид, 2 моль/дм³ розчин;

хлоридна кислота, 0,1 моль/дм³ розчин;
натрію гідроксид, 0,1 моль/дм³ розчин;
індикатори — метиловий оранжевий, спиртовий розчин фенол-фталеїну.

МЕТОДИКА ВИКОНАННЯ РОБОТИ

Для підготовки (регенерації) катіоніту (КУ-1) і аніоніту (АВ-17) крізь колонку пропускають по 25—30 см³ розчинів 2 моль/дм³ НСІ або NaOH відповідно зі швидкістю 1 см³/хв. Потім іоніт відмивають від надлишку кислоти або лугу дистильованою водою. Повноту відмивання перевіряють за універсальним індикатором. Для цього одну краплю розчину, який витікає з колонки, поміщають на смужку індикаторного паперу.

Забарвлення індикаторного паперу повинно співпадати із забарвленням, яке дає дистильована вода.

Точну наважку досліджуваного калію або натрію хлориду розчиняють у 15—20 см³ дистильованої води. Досліджуваний розчин кількісно вносять у підготовлену колонку і пропускають із швидкістю 1 см³/хв. Розчин, що витікає з колонки, збирають у конічну колбу для титрування.

Для вимивання кислоти або лугу, що виділився, крізь іоніт пропускають окремими порціями 80—100 см³ дистильованої води. Нову порцію (5—10 см³) додають після того, як рідина в колонці сягне рівня 1—2 см над шаром іоніту. Повноту вимивання перевіряють за універсальним індикатором.

Розчин кислоти або лугу, що виділився, титрують відповідно стандартними розчинами лугу або кислоти. Розрахунки вмісту, %, досліджуваної речовини проводять за формулою:

$$w[\text{NaCl (KCl)}] = \frac{c_T \cdot V_T \cdot E_{M[\text{NaCl (KCl)}]} \cdot 100}{1000 \cdot m_H}.$$

КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ ДО АУДИТОРНОЇ ТА ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. При хроматографуванні розчинів глюкози та лактози були одержані відповідні відстані від стартової лінії до верхньої кромки плями кожного з них: 4,6 см та 2,3 см відповідно; а відстань від стартової лінії до лінії фронту розчинника 10 см. Визначити R_f для кожного з цукрів.
В і д п о в і д ь: R_f глюкози = 0,46; R_f лактози = 0,23.
2. При хроматографуванні розчинів фруктози та сахарози були одержані відстані від стартової лінії до верхньої кромки плями кожного

- з них: 6,0 см та 4,3 см відповідно; а відстань від стартової лінії до лінії фронту розчинника 12 см. Визначити R_f для кожного з цукрів.
В і д п о в і д ь: R_f фруктози = 0,50; R_f сахарози = 0,36.
3. При хроматографуванні розчинів фенобарбіталу та бутадіону були одержані відстані від стартової лінії до верхньої кромки плями кожного з них: 5,1 см та 6,1 см відповідно; а відстань від стартової лінії до лінії фронту розчинника 10 см. Визначити R_f для кожної з речовин та R_s бутадіону відповідно фенобарбіталу.
В і д п о в і д ь: R_f бутадіону = 0,61; R_f фенобарбіталу = 0,51; $R_s = 1,19$.
4. При хроматографуванні розчинів кофеїну та бутадіону були одержані відстані від стартової лінії до верхньої кромки плями кожного з них: 7,0 см та 6,1 см відповідно; а розчинник за той же час досягнув 10 см. При хроматографуванні розчину, що визначається, одержано пляму, верхній край якої на відстані 8,4 см від стартової лінії, а розчинник досяг відстані 12 см. Яка з речовин була в розчині?
В і д п о в і д ь: $R_f = 0,70$ — кофеїн.
5. Значення R_f при хроматографічному розділенні на папері становлять: $\text{Cd}^{2+} = 0,6$; $\text{Zn}^{2+} = 0,6$; $\text{Co}^{2+} = 0,1$; $\text{Bi}^{3+} = 0,5$; $\text{Al}^{3+} = 0,1$. Які з катіонів не можуть бути ідентифіковані в суміші?
а) Zn^{2+} , Al^{3+} , Co^{2+} ; б) Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} ; в) Bi^{3+} , Al^{3+} , Co^{2+} .
В і д п о в і д ь: а) Al^{3+} — Co^{2+} ; б) Cd^{2+} — Zn^{2+} ; в) Al^{3+} — Co^{2+} .
6. Наважку NaCl масою 0,2015 г розчинили у воді та отриманий розчин пропустили крізь катіоніт у Н-формі. Елюат відтитрували $20,35 \text{ см}^3$ розчином $0,1083 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaOH}$. Визначити масову відсоткову частку NaCl .
В і д п о в і д ь: 63,87 %.
7. Наважку KNO_3 масою 0,5525 г розчинили у воді та отриманий розчин пропустили крізь аніоніт у ОН-формі. Елюат відтитрували $23,15 \text{ см}^3$ розчином $0,1025 \text{ моль/дм}^3 \text{ HCl}$. Визначити масову відсоткову частку KNO_3 .
В і д п о в і д ь: 42,46 %.
8. Наважку NaBr масою 0,5075 г розчинили у воді та отриманий розчин пропустили крізь аніоніт у ОН-формі. Елюат відтитрували $20,90 \text{ см}^3$ розчином $0,1000 \text{ моль/дм}^3 \text{ HCl}$. Визначити масову відсоткову частку NaBr .
В і д п о в і д ь: 42,18 %.

Частина IV

СТАТИСТИЧНИЙ АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ ХІМІЧНОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ

Метрологічні характеристики методик і результатів, одержуваних при статистичній обробці даних експерименту, дозволяють проводити оцінку та порівняння як експериментальних методик, так і досліджуваних об'єктів і на цій підставі розв'язувати низку прикладних задач, пов'язаних із визначенням статистичної вірогідності результатів випробування. Зокрема, описані нижче статистичні підходи та метрологічні характеристики використовуються при валідації розроблених методик і для оцінки коректності одержаних результатів аналізу.

У частині IV викладені підходи, що застосовуються при статистичному аналізі результатів, які є функцією однієї випадкової змінної, та їх застосування і відповідні таблиці.

При викладенні матеріалу використовують терміни, прийняті в загальній статті «Валідація аналітичних методик і випробувань» (ДФУ).

ПРИЙНЯТІ ПОЗНАЧЕННЯ

У цій частині для переважного використання прийняті такі позначення:

A — вимірювана величина;

a — вільний член лінійної залежності;

b — кутовий коефіцієнт лінійної залежності;

F — критерій Фішера;

$f(x, \mu, \sigma)$ — функція щільності ймовірності нормального розподілу;

H_0 — нульова гіпотеза;

H_1 — альтернативна гіпотеза;

i — порядковий номер варіанти;

L — фактор, використовуваний при оцінці збіжності результатів рівнобіжних визначень;

m, n — обсяги вибірки;

- P — довірна ймовірність без конкретизації постановки завдання;
 P_2, P_1 — довірна ймовірність, відповідно, при дво- й однобічній постановці завдання;
 Q_1, Q_n — контрольні критерії для ідентифікації грубих похибок;
 R — розмах варіювання;
 R_c — загальний індекс кореляції;
 r — (лінійний) коефіцієнт кореляції;
 $RSD = s_r \cdot 100\%$ — відносне стандартне відхилення, у відсотках;
 $RSD_{\bar{x}} = s_{\bar{x},r} \cdot 100\%$ — відносне стандартне відхилення середнього результату, у відсотках;
 s — стандартне відхилення;
 s_r — відносне (по відношенню до середнього результату) стандартне відхилення;
 s^2 — дисперсія;
 s_r^2 — відносна дисперсія;
 $s_{\bar{x}}$ — стандартне відхилення середнього результату;
 $s_{\bar{x},r}$ — відносне (по відношенню до середнього результату) стандартне відхилення середнього результату;
 s_{lg} — логарифмічне стандартне відхилення;
 s_{lg}^2 — логарифмічна дисперсія;
 $s_{lg \bar{x}}$ — логарифмічне стандартне відхилення середнього результату;
 s_0^2, s_b^2, s_a^2 — загальна дисперсія та дисперсія коефіцієнтів лінійної залежності;
 t — критерій Стьюдента;
 U — коефіцієнт для розрахунку меж середнього результату гарантії якості аналізованого продукту;
 x, y — поточні координати в рівнянні лінійної залежності;
 X_i, Y_i — значення змінних x та y , обчислені з рівняння лінійної залежності;
 \bar{x}, \bar{y} — середні значення вибірки (координати центра лінійної залежності);
 x_i, y_i — i -та варіанта (i -та пара експериментальних значень x та y);
 $\bar{x} \pm \Delta_{\bar{x}}$ — граничні значення довірчого інтервалу середнього результату;
 $x_i \pm \Delta_x$ — граничні значення довірчого інтервалу результату одного визначення;
 Δ — різниця деяких величин;
 α — рівень значущості, ступінь надійності; похибка першого роду (імовірність прийняття гіпотези H_1 , у той час як насправді вірна гіпотеза H_0);
 β — похибка другого роду (імовірність прийняття гіпотези H_0 , у той час як насправді вірна гіпотеза H_1);

- γ — критична статистика;
 Δ_x — напівширина довірчого інтервалу одиничного визначення;
 $\Delta_{\bar{x}}$ — напівширина довірчого інтервалу середнього результату;
 $\Delta_{x,r}$ — напівширина відносного довірчого інтервалу одиничного визначення;
 $\Delta_{\bar{x},r}$ — напівширина відносного довірчого інтервалу середнього результату;
 $\Delta_{As,r}$ — сумарна невизначеність аналізу;
 $\Delta_{FAO,r}$ — невизначеність кінцевої аналітичної операції;
 $\Delta_{RS,r}$ — невизначеність атестації стандартного зразка;
 $\Delta_{SP,r}$ — невизначеність пробопідготовки;
 δ — відносна величина систематичної похибки;
 $\varepsilon, \bar{\varepsilon}$ — відносні невизначеності відповідно до результату окремого визначення і середнього результату;
 μ — справжнє значення вимірюваної величини;
 ν — число ступенів свободи; перемінний обсяг вибірки при послідовному аналізі;
 ν_{eff} — «ефективне» число ступенів свободи в підході Уелча—Сартертуейта;
 Σ — знак підсумовування (сума);
 σ^2 — дисперсія генеральної сукупності;
 χ^2 — критерій χ^2 -квадрат.

ДОВІДКОВИЙ МАТЕРІАЛ¹

Таблиця Д.1

Числові значення контрольного критерію $Q(P_1, n)$

n	Q		
	$P = 90\%$	$P = 95\%$	$P = 99\%$
3	0,89	0,94	0,99
4	0,68	0,77	0,89
5	0,56	0,64	0,76
6	0,48	0,56	0,70
7	0,43	0,51	0,64
8	0,40	0,48	0,58
9	0,38	0,46	0,55

¹ *Большев Л. Н., Смирнов Н. В.* Таблицы математической статистики.— М.: Наука, 1983.— 415 с.

Таблиця Д.2

Числові значення коефіцієнта Стьюдента $t(P, \nu)$

	Імовірність P_1 або P_2					
$P_1 \rightarrow$	95 %	97,5 %	99 %	99,5 %	99,9 %	99,95 %
$P_2 \rightarrow$	90 %	95 %	98 %	99 %	99,8 %	99,9 %
Число ступенів свободи $\nu \downarrow$	Значення $t(P, \nu)$					
1	6,3138	12,7062	31,8205	63,6567	318,31	636,619
2	2,9200	4,3027	6,9646	9,9248	22,3271	31,5991
3	2,3534	3,1824	4,5407	5,8409	10,2145	12,9240
4	2,1318	2,7764	3,7469	4,6041	7,1732	8,6103
5	2,0150	2,5706	3,3649	4,0321	5,8934	6,8688
6	1,9432	2,4469	3,1427	3,7074	5,2076	5,9588
7	1,8946	2,3646	2,9980	3,4995	4,7853	5,4079
8	1,8595	2,3060	2,8965	3,5554	4,5008	5,0413
9	1,8331	2,2622	2,8214	3,2498	4,2968	4,7809
10	1,8125	2,2281	2,7638	3,1693	4,1437	5,5869
11	1,7956	2,2010	2,7181	3,1058	4,0247	4,4370
12	1,7823	2,1788	2,6810	3,0545	3,9296	4,3178
13	1,7709	2,1604	2,6503	3,0123	3,8520	4,2208
14	1,7613	2,1448	2,6245	2,9768	3,7874	4,1405
15	1,7530	2,1314	2,6025	2,9467	3,7328	4,0728
16	1,7459	2,1199	2,5835	2,9208	3,6862	4,0150
17	1,7396	2,1098	2,5669	2,8982	3,6458	3,9651
18	1,7341	2,1009	2,5524	2,8784	3,6105	3,9216
19	1,7291	2,0930	2,5395	2,8609	3,5794	3,8834
20	1,7247	2,0860	2,5280	2,8453	3,5518	3,8495
21	1,7207	2,0796	2,5176	2,8314	3,5272	3,8193
22	1,7171	2,0739	2,5083	2,8188	3,5050	3,7921
23	1,7139	2,0687	2,4999	2,8073	3,4850	3,7676
24	1,7109	2,0639	2,4922	2,7969	3,4668	3,7454
25	1,7081	2,0595	2,4851	2,7874	3,4502	3,7251
26	1,7056	2,0555	2,4786	2,7787	3,4350	3,7066

Продовження табл. Д.2

	Імовірність P_1 або P_2					
$P_1 \rightarrow$	95 %	97,5 %	99 %	99,5 %	99,9 %	99,95 %
$P_2 \rightarrow$	90 %	95 %	98 %	99 %	99,8 %	99,9 %
Число ступенів свободи $\nu \downarrow$	Значення $t(P, \nu)$					
27	1,7033	2,0518	2,4727	2,7707	3,4210	3,6896
28	1,7011	2,0484	2,4671	2,7633	3,4082	3,6739
29	1,6991	2,0452	2,4620	2,7564	3,3962	3,6594
30	1,6973	2,0423	2,4573	2,7500	3,3852	3,6460
40	1,6839	2,0211	2,4233	2,7045	3,3069	3,5510
50	1,6759	2,0086	2,4033	2,6778	3,2614	3,4960
100	1,6602	1,9840	2,3642	2,6259	3,1737	3,3905
∞	1,6479	1,9647	2,3338	2,5857	3,1066	3,3101

P_1 — імовірність знаходження справжнього значення величини μ в інтервалі $\bar{x} - \Delta_x \leq \mu \leq \infty$ або $-\infty \leq \mu \leq \bar{x} + \Delta_x$ (однобічний розподіл);

P_2 — імовірність знаходження справжнього значення величини μ в інтервалі $\bar{x} - \Delta_x \leq \mu \leq \bar{x} + \Delta_x$ (двобічний розподіл).

Таблиця Д.3

Відсоткові точки розподілу $\chi^2(P_1, \nu)$

ν	$P_1 = 95 \%$	$P_1 = 99 \%$	ν	$P_1 = 95 \%$	$P_1 = 99 \%$
1	3,841	6,635	11	19,675	24,725
2	5,991	9,210	12	21,026	26,217
3	7,815	11,345	13	22,362	27,688
4	9,488	13,277	14	23,685	29,141
5	11,070	15,086	15	24,996	30,578
6	12,592	16,812	16	26,296	32,000
7	14,067	18,475	20	31,410	37,566
8	15,507	20,090	25	37,652	44,314
9	16,919	21,666	30	43,773	50,892
10	18,307	23,209	40	55,758	63,691

P_1 — імовірність того, що оцінюване значення χ^2 не перевищує табличне. Це оцінюване значення розглядається як значуще $P_1 = 95 \%$ або високозначуще $P_1 = 99 \%$.

Критерій Кокрена. Критичні точки статистики $G = \frac{s_{\max}^2}{\sum_{k=1}^g s_k^2}$, побудованої за g незалежними оцінками дисперсії (s_k^2),
кожна з яких має ν ступенів свободи

$\nu \rightarrow$ $g \downarrow$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	16	36	∞
$G (P = 95 \%)$													
2	0,9985	0,9750	0,9392	0,9057	0,8772	0,8534	0,8332	0,8159	0,8010	0,7880	0,7341	0,6602	0,5000
3	0,9669	0,8709	0,7977	0,7457	0,7071	0,6771	0,6530	0,6333	0,6167	0,6025	0,5466	0,4748	0,3333
4	0,9065	0,7679	0,6841	0,6287	0,5895	0,5598	0,5365	0,5175	0,5017	0,4884	0,4366	0,3720	0,2500
5	0,8412	0,6838	0,5981	0,5440	0,5063	0,4783	0,4564	0,4387	0,4241	0,4118	0,3645	0,3066	0,2000
6	0,7808	0,6161	0,5321	0,4803	0,4447	0,4184	0,3980	0,3817	0,3682	0,3568	0,3135	0,2612	0,1667
7	0,7271	0,5612	0,4800	0,4307	0,3974	0,3726	0,3535	0,3384	0,3259	0,3154	0,2756	0,2278	0,1429
8	0,6798	0,5157	0,4377	0,3910	0,3595	0,3362	0,3185	0,3043	0,2926	0,2829	0,2462	0,2022	0,1250
9	0,6385	0,4775	0,4027	0,3584	0,3286	0,3067	0,2901	0,2768	0,2659	0,2568	0,2226	0,1820	0,1111
10	0,6020	0,4450	0,3733	0,3311	0,3029	0,2823	0,2666	0,2541	0,2439	0,2353	0,2032	0,1655	0,1000
12	0,5410	0,3924	0,3264	0,2880	0,2624	0,2439	0,2299	0,2187	0,2098	0,2020	0,1737	0,1403	0,0833
15	0,4709	0,3346	0,2758	0,2419	0,2195	0,2034	0,1911	0,1815	0,1736	0,1671	0,1429	0,1144	0,0667
20	0,3894	0,2705	0,2205	0,1921	0,1735	0,1602	0,1501	0,1422	0,1357	0,1303	0,1108	0,0879	0,0500
24	0,3434	0,2354	0,1907	0,1656	0,1493	0,1374	0,1286	0,1216	0,1160	0,1113	0,0912	0,0743	0,0417
30	0,2929	0,1980	0,1593	0,1377	0,1237	0,1137	0,1061	0,1002	0,0958	0,0921	0,0771	0,0604	0,0333
40	0,2370	0,1576	0,1259	0,1082	0,0968	0,0887	0,0827	0,0780	0,0745	0,0713	0,0595	0,0462	0,0250
60	0,1737	0,1131	0,0895	0,0765	0,0682	0,0623	0,0583	0,0552	0,0520	0,0497	0,0411	0,0316	0,0167
∞	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

$v \rightarrow$ $g \downarrow$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	16	36	∞
$G (P = 99 \%)$													
2	0,9999	0,9950	0,9794	0,9586	0,9373	0,9172	0,8988	0,8823	0,8674	0,8539	0,7949	0,7067	0,5000
3	0,9933	0,9423	0,8831	0,8335	0,7933	0,7606	0,7335	0,7107	0,6912	0,6743	0,6059	0,5153	0,3333
4	0,9676	0,8643	0,7814	0,7212	0,6761	0,6410	0,6129	0,5897	0,5702	0,5536	0,4884	0,4057	0,2500
5	0,9279	0,7885	0,6957	0,6329	0,5875	0,5531	0,5259	0,5037	0,4854	0,4697	0,4094	0,3351	0,2000
6	0,8828	0,7218	0,6258	0,5635	0,5195	0,4866	0,4608	0,4401	0,4229	0,4081	0,3529	0,2858	0,1667
7	0,8376	0,6644	0,5685	0,5080	0,4659	0,4347	0,4105	0,3911	0,3751	0,3616	0,3105	0,2494	0,1429
8	0,7945	0,6152	0,5209	0,4627	0,4226	0,3932	0,3704	0,3522	0,3373	0,3248	0,2779	0,2214	0,1250
9	0,7544	0,5727	0,4810	0,4251	0,3870	0,3592	0,3378	0,3207	0,3067	0,2950	0,2514	0,1992	0,1111
10	0,7175	0,5358	0,4469	0,3934	0,3572	0,3308	0,3106	0,2945	0,2813	0,2704	0,2297	0,1811	0,1000
12	0,6528	0,4751	0,3919	0,3428	0,3099	0,2861	0,2680	0,2535	0,2419	0,2320	0,1961	0,1535	0,0833
15	0,5747	0,4069	0,3317	0,2882	0,2593	0,2386	0,2228	0,2104	0,2002	0,1918	0,1612	0,1251	0,0667
20	0,4799	0,3297	0,2654	0,2288	0,2048	0,1877	0,1748	0,1646	0,1567	0,1501	0,1248	0,0960	0,0500
24	0,4247	0,2871	0,2295	0,1970	0,1759	0,1608	0,1495	0,1406	0,1338	0,1283	0,1060	0,0810	0,0417
30	0,3632	0,2412	0,1913	0,1635	0,1454	0,1327	0,1232	0,1157	0,1100	0,1054	0,0867	0,0658	0,0333
40	0,2940	0,1915	0,1508	0,1281	0,1135	0,1033	0,0957	0,0898	0,0853	0,0816	0,0668	0,0503	0,0250
60	0,2151	0,1371	0,1069	0,0902	0,0796	0,0721	0,0668	0,0625	0,0594	0,0567	0,0461	0,0344	0,0167
∞	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

$$s_{\max}^2 = \max(s_k^2);$$

P — імовірність того, що всі g оцінок дисперсії є вибірковими значеннями тієї самої генеральної сукупності. Гіпотеза рівності дисперсій може бути значущою $P = 95 \%$ або високозначущою $P = 99 \%$.

Відсоткові точки розподілу Фішера [$F(P_1, \nu_1, \nu_2)$ — розподіл]

$\nu_1 \rightarrow$ $\nu_2 \downarrow$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	∞
$P_1 = 95\%$																
1	161,5	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	236,8	238,9	240,5	241,9	243,9	246,0	248,0	249,1	250,1	254,3
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,39	19,4	19,41	19,43	19,45	19,45	19,46	19,50
3	10,13	9,552	9,277	9,117	9,014	8,941	8,887	8,845	8,812	8,786	8,745	8,703	8,660	8,639	8,617	8,527
4	7,709	6,944	6,591	6,388	6,256	6,163	6,094	6,041	5,999	5,964	5,912	5,858	5,803	5,774	5,746	5,628
5	6,608	5,786	5,410	5,192	5,050	4,950	4,876	4,818	4,773	4,735	4,678	4,619	4,558	4,527	4,496	4,365
6	5,987	5,143	4,757	4,534	4,387	4,284	4,207	4,147	4,099	4,060	4,000	3,938	3,874	3,842	3,808	3,669
7	5,591	4,737	4,347	4,120	3,972	3,866	3,787	3,726	3,677	3,637	3,575	3,511	3,445	3,411	3,376	3,230
8	5,318	4,459	4,066	3,838	3,688	3,581	3,501	3,438	3,388	3,347	3,284	3,218	3,150	3,115	3,079	2,928
9	5,117	4,257	3,827	3,633	3,482	3,374	3,293	3,230	3,179	3,137	3,073	3,006	2,937	2,901	2,864	2,707
10	4,965	4,103	3,708	3,478	3,326	3,217	3,136	3,072	3,020	2,978	2,913	2,845	2,774	2,737	2,700	2,538
12	4,747	3,885	3,490	3,259	3,106	2,996	2,913	2,849	2,796	2,753	2,687	2,617	2,544	2,506	2,466	2,296
15	4,543	3,682	3,287	3,056	2,901	2,790	2,707	2,641	2,588	2,544	2,475	2,403	2,328	2,288	2,247	2,066
20	4,351	3,493	3,098	2,866	2,711	2,599	2,514	2,447	2,393	2,348	2,278	2,203	2,124	2,083	2,039	1,843
25	4,242	3,385	2,991	2,759	2,603	2,490	2,405	2,337	2,282	2,236	2,165	2,089	2,007	1,964	1,919	1,711
30	4,171	3,316	2,922	2,690	2,534	2,421	2,334	2,266	2,211	2,165	2,092	2,015	1,932	1,887	1,841	1,622
50	4,034	3,183	2,790	2,557	2,400	2,286	2,208	2,130	2,082	2,026	1,952	1,871	1,784	1,747	1,697	1,438
∞	3,841	2,996	2,605	2,372	2,214	2,099	2,010	1,938	1,880	1,831	1,752	1,666	1,571	1,517	1,459	1,000

$v_1 \rightarrow$ $v_2 \downarrow$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	∞
$P_1 = 99 \%$																
1	4052	5000	5403	5625	5764	5859	5928	5981	6023	6056	6106	6157	6209	6235	6261	6366
2	98,50	99,00	99,17	99,25	99,30	99,33	99,36	99,37	99,39	99,40	99,42	99,43	99,45	99,46	99,47	99,50
3	34,12	30,82	29,46	28,71	28,24	27,91	27,67	27,49	27,35	27,23	27,05	26,87	26,69	26,60	26,51	26,13
4	21,20	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21	14,98	14,80	14,66	14,55	14,37	14,20	14,02	13,93	13,84	13,46
5	16,26	13,27	12,06	11,39	10,97	10,67	10,46	10,29	10,16	10,05	9,888	9,722	9,553	9,467	9,379	9,020
6	13,75	10,93	9,780	9,148	8,746	8,466	8,260	8,102	7,976	7,874	7,718	7,559	7,396	7,313	7,229	6,880
7	12,25	9,547	8,451	7,847	7,460	7,191	6,993	6,840	6,719	6,620	6,469	6,314	6,155	6,074	5,992	5,650
8	11,26	8,649	7,591	7,006	6,632	6,371	6,178	6,029	5,911	5,814	5,667	5,515	5,359	5,279	5,198	4,859
9	10,56	8,022	6,992	6,422	6,057	5,802	5,613	5,467	5,351	5,257	5,111	4,962	4,808	4,729	4,649	4,311
10	10,04	7,559	6,552	5,994	5,636	5,386	5,200	5,057	4,942	4,849	4,706	4,558	4,405	4,327	4,247	3,909
12	9,330	6,927	5,953	5,412	5,064	4,821	4,640	4,499	4,388	4,296	4,155	4,010	3,858	3,781	3,701	3,361
15	8,683	6,359	5,417	4,893	4,556	4,318	4,142	4,004	3,895	3,805	3,666	3,522	3,372	3,294	3,214	2,868
20	8,096	5,849	4,938	4,431	4,103	3,871	3,699	3,564	3,457	3,368	3,231	3,088	2,938	2,859	2,779	2,421
25	7,770	5,568	4,675	4,177	3,855	3,627	3,457	3,324	3,217	3,129	2,993	2,850	2,699	2,620	2,538	2,169
30	7,562	5,390	4,510	4,018	3,699	3,473	3,305	3,173	3,067	2,979	2,843	2,700	2,549	2,469	2,386	2,006
50	7,171	5,057	4,199	3,720	3,408	3,186	3,038	2,890	2,803	2,698	2,536	2,419	2,265	2,202	2,116	1,683
∞	6,635	4,605	3,782	3,319	3,017	2,802	2,639	2,511	2,407	2,321	2,185	2,039	1,878	1,791	1,696	1,000

P_1 — імовірність того, що оцінюване значення F не перевищує табличне. Це оцінюване значення розглядається як значуще $P_1 = 95 \%$ або високозначуще $P_1 = 99 \%$.

Таблиця Д.6

Відсоткові точки вибіркового коефіцієнта кореляції r

	Імовірність P_1 або P_2					
$P_1 \rightarrow$	95 %	97,5 %	99 %	99,5 %	99,75 %	99,95 %
$P_2 \rightarrow$	90 %	95 %	98 %	99 %	99,5 %	99,9 %
Число ступенів свободи $\nu \downarrow$	Значення $R(P, \nu)$					
1	0,9877	0,99692	0,999507	0,999877	0,999969	0,999999
2	0,900	0,9500	0,9800	0,99000	0,99500	0,999000
3	0,805	0,878	0,9343	0,9587	0,9740	0,99114
4	0,729	0,811	0,882	0,9172	0,9417	0,9741
5	0,669	0,754	0,833	0,875	0,9056	0,9509
6	0,621	0,707	0,789	0,834	0,870	0,9249
7	0,582	0,666	0,750	0,798	0,836	0,898
8	0,549	0,632	0,715	0,765	0,805	0,872
9	0,521	0,602	0,685	0,735	0,776	0,847
10	0,497	0,576	0,658	0,708	0,750	0,823
11	0,476	0,553	0,634	0,684	0,726	0,801
12	0,457	0,532	0,612	0,661	0,703	0,780
13	0,441	0,514	0,592	0,641	0,683	0,760
14	0,426	0,497	0,574	0,623	0,664	0,742
15	0,412	0,482	0,558	0,606	0,647	0,725
16	0,400	0,468	0,543	0,590	0,631	0,708
17	0,389	0,456	0,529	0,575	0,616	0,693
18	0,378	0,444	0,516	0,561	0,602	0,679
19	0,369	0,433	0,503	0,549	0,589	0,665
20	0,360	0,423	0,492	0,537	0,576	0,652
25	0,323	0,381	0,445	0,487	0,524	0,597
30	0,296	0,349	0,409	0,449	0,484	0,554
35	0,275	0,325	0,381	0,418	0,452	0,519
40	0,257	0,304	0,358	0,393	0,425	0,490
45	0,243	0,288	0,338	0,372	0,403	0,465

Продовження табл. Д.6

	Імовірність P_1 або P_2					
$P_1 \rightarrow$	95 %	97,5 %	99 %	99,5 %	99,75 %	99,95 %
$P_2 \rightarrow$	90 %	95 %	98 %	99 %	99,5 %	99,9 %
Число ступенів свободи $\nu \downarrow$	Значення $R(P, \nu)$					
50	0,231	0,273	0,322	0,354	0,384	0,443
60	0,211	0,250	0,295	0,325	0,352	0,408
70	0,195	0,232	0,274	0,302	0,327	0,380
80	0,183	0,217	0,257	0,283	0,307	0,357
90	0,173	0,205	0,242	0,267	0,290	0,338
100	0,164	0,195	0,230	0,254	0,276	0,321

P_1 — імовірність того, що $r < R$ або $-R < r$ (однобічний критерій);

P_2 — імовірність того, що коефіцієнт кореляції r знаходиться в інтервалі $-R < r < R$ (двобічний критерій).

Вибірковий коефіцієнт кореляції r значущо (з надійністю P_1 або P_2) відрізняється від нуля, якщо його абсолютна величина $|r|$ перевищує табличне значення $R(P, \nu)$.

ВИБІРКА

Терміном «вибірка» позначають сукупність статистично еквівалентних результатів (варіант). Як таку сукупність можна, наприклад, розглядати ряд результатів, одержаних при рівнобіжних визначеннях вмісту якої-небудь речовини в однорідній за складом пробі.

Окремі значення варіант вибірки обсягу n прийнято позначати через x_i ($1 \leq i \leq n$). Складена за порядком зростання вибірка може бути подана у вигляді

$$x_1; x_2; \dots; x_i; \dots; x_{n-1}; x_n. \quad (4.1)$$

Результати, одержані при статистичній обробці вибірки, будуть вірогідні лише, якщо ця вибірка однорідна. Перевірка однорідності вибірки обговорюється на с. 427—429. Але, якщо метою випробувань є перевірка однорідності серії препарату (наприклад,

при проведенні випробування «Однорідність вмісту діючої речовини в одиниці дозованого лікарського засобу»), оцінюють усі одержані результати (значення варіант) без попередньої перевірки однорідності вибірки.

СЕРЕДНЄ ЗНАЧЕННЯ ТА ДИСПЕРСІЯ

У більшості випадків середнє вибірки \bar{x} є найкращою оцінкою справжнього значення вимірюваної величини μ , якщо його обчислюють як середнє арифметичне всіх варіант:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}. \quad (4.2)$$

При цьому розкид варіант x_i навколо середнього \bar{x} характеризується величиною стандартного відхилення s . У кількісному хімічному аналізі величина s часто розглядається як міра випадкової похибки, властивої даній методиці аналізу. Квадрат цієї величини s^2 називають дисперсією. Величина дисперсії може розглядатися як міра відтворюваності (збіжності) результатів, поданих у цій вибірці. Обчислення величин s^2 і s проводять за рівняннями (4.5) і (4.6). Іноді для цього попередньо визначають значення відхилень d_i і число ступенів свободи (число незалежних варіант) v :

$$d_i = x_i - \bar{x}, \quad (4.3)$$

$$v = n - 1, \quad (4.4)$$

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{v} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 - n \cdot \bar{x}^2}{v}, \quad (4.5)$$

$$s = \sqrt{s^2}. \quad (4.6)$$

Стандартне відхилення середнього результату $s_{\bar{x}}$ обчислюють за формулою:

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}. \quad (4.7)$$

Як правило, при контролі якості лікарських засобів доцільно використовувати відносні (по відношенню до \bar{x}) величини — відносне стандартне відхилення s_r , відносну дисперсію s_r^2 і відносне

стандартне відхилення середнього результату $s_{\bar{x},r}$. Їх обчислюють за формулами:

$$s_r^2 = \frac{s^2}{\bar{x}^2}, \quad (4.5a)$$

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}}, \quad (4.6a)$$

$$s_{\bar{x},r} = \frac{s_r}{\sqrt{n}}. \quad (4.7a)$$

Ці відносні величини залежно від розв'язуваної задачі можуть виражатися також і у відсотках до \bar{x} . У цьому разі вони часто позначаються відповідно як RSD і $RSD_{\bar{x}}$:

$$RSD = s_r \cdot 100 \%. \quad (4.6b)$$

$$RSD_{\bar{x}} = s_{\bar{x},r} \cdot 100 \%. \quad (4.7b)$$

У фармакопейному аналізі абсолютні величини звичайно використовують для прямих, а відносні — для непрямих методів аналізу.

Приклад обчислень наведений на с. 452, приклад 1.

Якщо при вимірах одержують логарифми шуканих варіант, середнє вибірки обчислюють як середнє геометричне, використовуючи логарифм варіант:

$$\lg \bar{x}_g = \frac{\sum_{i=1}^n \lg x_i}{n}, \quad (4.8)$$

звідки:

$$\bar{x}_g = \sqrt[n]{x_1 \cdot x_2 \dots x_n} = \text{anti} \lg (\lg \bar{x}_g). \quad (4.9)$$

Значення s^2 , s і $s_{\bar{x}}$ у цьому разі також розраховують, виходячи з логарифмів варіант, і позначають відповідно через s_{\lg}^2 , s_{\lg} і $s_{\lg \bar{x}}$.

ПЕРЕВІРКА ОДНОРІДНОСТІ ВИБІРКИ. ВИКЛЮЧЕННЯ ЗНАЧЕНЬ ВАРІАНТ, ЩО ВИПАДАЮТЬ

Як було зазначено вище, значення \bar{x} , s^2 , s і $s_{\bar{x}}$ можуть бути визнані вірогідними, якщо жодна з варіант вибірки не обтяжена грубою похибкою, тобто якщо вибірка однорідна. Виявлення грубих похибок — дуже делікатне завдання, щодо якого

в літературі немає єдиної усталеної думки (див. розд. 7.3. ст. 5.3. «Статистичний аналіз результатів біологічних випробувань і кількісних визначень». — Доповнення до ДФУ). Це особливо стосується вибірок зовсім малих за обсягом (3—5 вимірів). Перевірку таких вибірок на однорідність доцільно проводити тільки в тому разі, якщо методика метрологічно атестована (див. с. 442). Нижче наводяться підходи, які найчастіше використовують для перевірки однорідності вибірок малих ($n \leq 10$) та великих ($n > 10$) за обсягом.

Перевірка однорідності вибірок малих за обсягом ($n \leq 10$) здійснюється без попереднього обчислення статистичних характеристик. Із цією метою після подання вибірки у вигляді (4.1) для крайніх варіант x_1 і x_n (які передбачаються такими, що випадають) розраховують значення контрольного критерію Q , виходячи зі значення розмаху варіювання R :

$$R = \begin{cases} |x_1 - x_n| & \text{для } n = 3 \dots 7 \\ |x_1 - x_{n-1}| & \text{для } n = 8 \dots 10, \end{cases} \quad (4.10)$$

$$Q_1 = \frac{|x_1 - x_2|}{R}, \quad (4.11a)$$

$$Q_n = \frac{|x_n - x_{n-1}|}{R}. \quad (4.11b)$$

Вибірка визнається неоднорідною, якщо хоча б одне з обчислених значень Q_1 чи Q_n перевищує табличне значення $Q(P_1, n)$, знайдене для довірчої імовірності P_1 (див. табл. Д.1). Варіанти x_1 або x_n , для яких відповідне значення $Q > Q(P_1, n)$, відкидаються, і для одержаної вибірки зменшеного обсягу виконують новий цикл обчислень за рівняннями (4.10) і (4.11) з метою перевірки її однорідності.

При $|x_1 - x_2| < |x_2 - x_3|$ і $|x_n - x_{n-1}| < |x_{n-1} - x_{n-2}|$ рівняння (4.11a) і (4.11b) приймають вигляд:

$$Q_1 = \frac{|x_2 - x_3|}{R}; \quad Q_n = \frac{|x_{n-1} - x_{n-2}|}{R}. \quad (4.12)$$

Одержану в кінцевому підсумку однорідну вибірку використовують для обчислення \bar{x} , s^2 , s і $s_{\bar{x}}$.

Приклад обчислень наведений на с. 453, приклад 2.

Для вибірок великих за обсягом ($n > 10$) перевірку однорідності проводять після попереднього обчислення статистичних характеристик \bar{x} , s^2 , s і $s_{\bar{x}}$. При цьому вибірка визнається однорідною, якщо для всіх варіант (4.3) виконується умова:

$$|d_i| \leq 3s. \quad (4.13)$$

Якщо вибірка визнана неоднорідною, варіанти, для яких $|d_i| > 3s$, відкидаються як обтяжені грубими похибками з довірчою ймовірністю $P_2 > 99,0\%$. У цьому разі для одержаної вибірки скороченого обсягу повторюють цикл обчислень статистичних характеристик за формулами (4.2—4.7) і знову проводять перевірку однорідності. Обчислення статистичних характеристик вважають закінченим, коли вибірка скороченого обсягу виявляється однорідною.

ДОВІРЧІ ІНТЕРВАЛИ Й ОЦІНКА ЇХ ВЕЛИЧИНИ

Якщо випадкова однорідна вибірка кінцевого обсягу n одержана в результаті послідовних вимірів деякої величини A , що має справжнє значення μ , середнє цієї вибірки \bar{x} слід розглядати лише як наближену оцінку A . Вірогідність цієї оцінки характеризується величиною довірчого інтервалу $\bar{x} \pm \Delta_{\bar{x}}$, для якої із заданою довірчою ймовірністю P виконується умова:

$$(\bar{x} - \Delta_{\bar{x}}) \leq \mu \leq (\bar{x} + \Delta_{\bar{x}}). \quad (4.14)$$

Слід зазначити, що даний довірчий інтервал не характеризує (як це нерідко вважається) похибку визначення величини μ , оскільки знайдена величина \bar{x} може бути насправді дуже близькою до справжнього значення μ . Але справжнє значення невідоме. Одержаний довірчий інтервал характеризує ступінь невизначеності наших знань про справжнє значення μ величини A за результатами послідовних вимірів вибірки кінцевого обсягу n .

Розрахунок граничних значень довірчого інтервалу при відомому значенні стандартного відхилення s або для вибірок великих за обсягом проводять за рівнянням:

$$(\bar{x} \pm \Delta_{\bar{x}}) = \bar{x} \pm \frac{U(P) \cdot s}{\sqrt{n}}, \quad (4.15)$$

припускаючи, що варіанти, які входять до вибірки, розподілені нормально. При цьому $U(P)$ – табличне значення функції нормального розподілу.

Для вибірок невеликих за обсягом граничні значення довірчого інтервалу розраховують з використанням критерію Стьюдента:

$$(\bar{x} \pm \Delta_{\bar{x}}) = \bar{x} \pm \frac{t(P, v) \cdot s}{\sqrt{n}} \quad (4.16)$$

або з використанням відносних величин:

$$\left(1 \pm \frac{\Delta_{\bar{x}}}{\bar{x}}\right) = (1 \pm \Delta_{\bar{x},r}) = 1 \pm \frac{t(P, \nu) \cdot s_r}{\sqrt{n}}, \quad (4.16a)$$

де $t(P, \nu)$ — табличне значення критерію Стьюдента (див. табл. Д.2). Розподіл Стьюдента $t(P, \nu)$ є узагальненням нормального розподілу $U(P)$ і переходить у нього при досить великому числі ступенів свободи ν , тобто $t(P, \nu) \rightarrow U(P)$. З урахуванням цього для уніфікації далі скрізь буде використовуватися більш часто вживане співвідношення (4.16) і (4.16a), навіть якщо йдеться про обробку досить великих вибірок.

Напівширини відносних довірчих інтервалів одиничного ($\Delta_{x,r}$) і середнього ($\Delta_{\bar{x},r}$) результатів часто виражають у відсотках до \bar{x} . У цьому разі у виразі (4.16a) замість величини s_r використовують *RSD*, а замість 1 беруть 100 %, тобто:

$$(100 \pm \Delta_{\bar{x},r} \%) = 100 \pm \frac{t(P, \nu) \cdot RSD}{\sqrt{n}}. \quad (4.16b)$$

Якщо при вимірі тією ж самою методикою двох близьких значень A були одержані дві випадкові однорідні вибірки обсягом n і m , то при $m < n$ для вибірки обсягом m справедливий вираз:

$$\bar{x}_m \pm \Delta_{\bar{x}(m)} = \bar{x}_m \pm \frac{t(P, \nu_n) \cdot S_n}{\sqrt{m}} \quad (4.17)$$

(індекс означає приналежність величин до вибірки обсягом m чи n).

Вираз (4.17) дозволяє оцінити величину довірчого інтервалу середнього \bar{x}_m , знайденого для вибірки обсягом m . Інакше кажучи, довірчий інтервал середнього \bar{x}_m вибірки відносно малого обсягу m може бути звужений завдяки використанню відомих величин s_n і $t(P, \nu_n)$, знайдених раніше для вибірки більшого обсягу n . Більш загальним підходом для звуження довірчого інтервалу є об'єднання вибірок з розрахунком об'єданого стандартного відхилення та ступенів свободи за рівняннями (4.31—4.32). Це стандартне відхилення і відповідний об'єданому числу ступенів свободи критерій Стьюдента підставляють потім у вираз (4.17).

Аналогічно (4.14—4.16) визначається довірчий інтервал окремого визначення. Підставляючи $n=1$ у вираз 4.16, маємо:

$$x_i \pm \Delta_x = x_i \pm t(P, \nu) \cdot s \quad (4.18)$$

або з використанням відносних величин:

$$\frac{x_i}{\bar{x}} \pm \Delta_{x,r} = \frac{x_i}{\bar{x}} \pm t(P, \nu) \cdot s_r. \quad (4.18a)$$

Цей інтервал є довірчим інтервалом результату окремого визначення. Для нього з довірчою ймовірністю P виконуються взаємозалежні умови:

$$x_i - \Delta_x \leq \mu \leq x_i + \Delta_x \quad (4.19)$$

$$\mu - \Delta_x \leq x_i \leq \mu + \Delta_x. \quad (4.20)$$

Значення $\Delta_{\bar{x}}$ і Δ_x із виразів (4.16) і (4.18) використовують при обчисленні відносних невизначеностей окремої варіанти ε і середнього результату $\bar{\varepsilon}$, виражаючи ці величини у відсотках:

$$\varepsilon = \Delta_{x,r} \cdot 100 = \frac{\Delta_x}{\bar{x}} \cdot 100 \%, \quad (4.21)$$

$$\bar{\varepsilon} = \Delta_{\bar{x},r} \cdot 100 = \frac{\Delta_{\bar{x}}}{\bar{x}} \cdot 100 \%. \quad (4.21a)$$

Приклад обчислень у відсотках наведених на с. 454, приклад 3. Якщо при вимірах одержують логарифми вихідних варіант, вирази (4.16) і (4.18) набувають вигляду:

$$\lg \bar{x} \pm \Delta_{\lg \bar{x}} = \lg \bar{x} \pm \frac{t(P, \nu) \cdot s_{\lg}}{\sqrt{n}}, \quad (4.22)$$

$$\lg x_i \pm \Delta_{\lg x} = \lg x_i \pm t(P, \nu) \cdot s_{\lg}. \quad (4.23)$$

Потенціювання виразів (4.22) і (4.23) призводить до несиметричних довірчих інтервалів для значень \bar{x} і x_i :

$$\text{antilg}(\lg \bar{x} - \Delta_{\lg \bar{x}}) \leq \bar{x} \leq \text{antilg}(\lg \bar{x} + \Delta_{\lg \bar{x}}), \quad (4.24)$$

$$\text{antilg}(\lg x_i - \Delta_{\lg x}) \leq x_i \leq \text{antilg}(\lg x_i + \Delta_{\lg x}), \quad (4.25)$$

де

$$\Delta_{\lg \bar{x}} = \frac{t(P, \nu) \cdot s_{\lg}}{\sqrt{n}}, \quad (4.26)$$

$$\Delta_{\lg x} = t(P, \nu) \cdot s_{\lg}. \quad (4.27)$$

При цьому для нижніх і верхніх меж довірчих інтервалів \bar{x} і x_i маємо:

$$\bar{\varepsilon} = \left[\frac{|\text{antilg}(\lg \bar{x} \pm \Delta_{\lg \bar{x}}) - \bar{x}|}{\bar{x}} \right] \cdot 100 \%, \quad (4.28a)$$

$$\varepsilon = \left[\frac{|\text{antilg}(\lg x_i \pm \Delta_{\lg x}) - x_i|}{x_i} \right] \cdot 100 \%. \quad (4.28b)$$

ОДНОБІЧНІ ТА ДВОБІЧНІ ДОВІРЧІ ІНТЕРВАЛИ

Співвідношення (4.14—4.28) характеризують так звані «двобічні» довірчі інтервали. Вони базуються на двобічному t -розподілі та широко застосовуються при оцінці точності методик і поданні результатів. Однак при рішенні питань гарантії якості продукції (див. с. 443—444), а також при контролі серійної продукції, зокрема при контролі якості готових лікарських засобів, нерідко виникає необхідність використання так званих «одnobічних» довірчих інтервалів. Наприклад, для готового лікарського засобу межі вмісту активного компонента встановлені 90—110 % від номінального. У процесі аналізу одержане середнє значення вмісту $\bar{x} = 94$ % від номінального значення. Нас цікавить, чи не виходить довірчий інтервал за межі вмісту (90—110 %). Очевидно, що в цьому разі цей довірчий інтервал може вийти тільки за нижню межу (90 %), але не за нижню й верхню (110 %) межі одночасно. Питання про можливість виходу справжньої величини μ за верхню межу нас у цьому разі не цікавить (у зв'язку з його вкрай низькою ймовірністю). Таким чином, справжнє значення μ знаходиться в інтервалі:

$$\bar{x} - \Delta_{\bar{x}} \leq \mu \leq \infty. \quad (4.29a)$$

Аналогічний вираз можна записати для випадку, коли \bar{x} перевищує 100 % (наприклад, $\bar{x} = 105$ %):

$$-\infty \leq \mu \leq \bar{x} + \Delta_{\bar{x}}. \quad (4.29б)$$

Співвідношення (4.29a—4.29б) характеризують одnobічні довірчі інтервали, оскільки величина μ ними обмежується лише з одного боку. Це відрізняє їх від співвідношення (4.14), де величина μ обмежується з обох боків. Табличні значення критерію Стьюдента для одnobічного і двобічного розподілу наведені в табл. Д.2. Існує таке співвідношення між двобічним P_2 і одnobічним P_1 критеріями Стьюдента:

$$t[P_2, \nu] = t[(2P_1 - 1), \nu]. \quad (4.30)$$

Зокрема, одnobічний критерій Стьюдента для ймовірності 0,95 (тобто 95 %) збігається з двобічним критерієм Стьюдента для ймовірності 0,90 (тобто 90 %).

Таким чином, P_2 — це ймовірність того, що математичне сподівання (або справжнє значення) оцінюваної величини знаходиться у двосторонньо обмежених інтервалах (4.14—4.28), а P_1 — це ймовірність того, що воно знаходиться в односторонньо обмежених інтервалах (4.29—4.30). У літературі (зокрема, у таблицях) нерідко використовують величини (які по-різному позначаються) $(1 - P_2)$

ОБ'ЄДНАННЯ ВИБІРОК

Об'єднана дисперсія й об'єднане середнє. Якщо є g вибірок з однієї генеральної сукупності з порядковими номерами k ($1 \leq k \leq g$), розрахунок дисперсії s^2 слід проводити за формулою:

$$s^2 = \frac{\sum_{k=1}^{k=g} \sum_{i=1}^{i=n_k} d_{ik}^2}{v_t} = \frac{\sum_{k=1}^{k=g} [(n_k - 1) s_k^2]}{v_t} = \frac{\sum_{k=1}^{k=g} \left(\sum_{i=1}^{i=n_k} x_{ik}^2 - n_k \bar{x}_k^2 \right)}{v_t} \quad (4.31)$$

або для відносних величин, зважаючи, що $n_k - 1 = v_k$:

$$s_r^2 = \frac{\sum_{k=1}^{k=g} v_k \cdot s_{k,r}^2}{v_t}, \quad (4.31a)$$

$$RSD_{tot}^2 = \frac{\sum_{k=1}^{k=g} v_k \cdot RSD_k^2}{v_t}. \quad (4.31b)$$

При цьому об'єднане число ступенів свободи v_t дорівнює

$$v_t = \sum_{k=1}^g v_k, \quad (4.32)$$

- де \bar{x}_k — середнє k -тої вибірки;
 n_k — число варіант у k -тій вибірці;
 v_t — число ступенів свободи в k -тій вибірці;
 x_{ik} — i -та варіанта k -тої вибірки; s_k^2 — дисперсія k -тої вибірки;
 $s_{k,r}^2$ — відносна дисперсія k -тої вибірки;
 d_{ik} — відхилення i -тої варіанти k -тої вибірки.

Якщо g вибірок з однієї генеральної сукупності з порядковими номерами k ($1 \leq k \leq g$) характеризуються вибірковими середніми значеннями \bar{x}_k , отриманими з n_k варіант, середнє значення \bar{x} по всіх вибірках обчислюють за формулою:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{k=1}^{k=g} n_k \cdot \bar{x}_k}{\sum_{k=1}^{k=g} n_k}. \quad (4.33)$$

Необхідною умовою спільної статистичної обробки декількох вибірок є відсутність статистично значущої різниці між окремими значеннями \bar{x}_k (тобто справедливості гіпотези рівності дисперсій). У найпростішому випадку можна обмежитися порівнянням граничних значень s_k^2 з використанням критерію Фішера F , як зазначено на с. 437. У більш загальному випадку використовують критерій Бартлета та Кокрена.

Критерій Бартлета. Для перевірки гіпотези, що всі $s_{k,r}^2$ належать до однієї генеральної сукупності, використовують вираз, наближено розподілений як χ^2 :

$$\chi^2 = 2,303 \cdot \left(v_t \cdot \lg s^2 - \sum_{k=1}^g v_k \cdot \lg s_k^2 \right). \quad (4.34)$$

При цьому величини s і v_t обчислюють за формулами (4.31) і (4.32). Знайдену в такий спосіб величину χ^2 порівнюють з відсотковою точкою хі-квадрат розподілу $\chi^2(P_1, v_\chi)$ (табл. Д.4). Якщо є g вибірок, число ступенів свободи для $\chi^2(P_1, v_\chi)$ береться рівним $v_\chi = g - 1$. Перевірювана гіпотеза приймається за умови $\chi^2 < \chi^2(P_1, v_\chi)$. А якщо ні, обчислене значення χ^2 коректують за формулою:

$$\chi^{*2} = \chi^2 / C, \quad \text{де } C = \frac{\left[\sum_{k=1}^g (1/v_k) \right] - 1/v_t}{3(g-1)} + 1 \quad (4.35)$$

і знову порівнюють з відсотковою точкою хі-квадрат розподілу $\chi^2(P_1, v_\chi)$. Якщо $\chi^{*2} > \chi^2(P_1, v_\chi)$, між деякими стандартними відхиленнями є значущі розходження. У цьому разі необхідно провести аналіз наявних даних, відкинути одне чи кілька значень дисперсії, що найбільш сильно відрізняються від інших, і знову провести тест Бартлета. Слід мати на увазі, що критерій Бартлета (так само як і критерій Кокрена) дуже чутливий до порушення вимоги нормальності. Але саме тому він може бути дуже корисним при формуванні надійних аналітичних архівів.

Описаний критерій Бартлета застосовується лише за умови, що число ступенів свободи у всіх поєднаних дисперсіях більше 3 (тобто всі $v_k > 3$). Однак саме цей випадок нерідко і становить найбільший інтерес. Тому Бартлетом була запропонована більш складна модифікація цього критерію, яка застосовується при будь-яких ступенях свободи. Однак використання її на практиці досить важке без застосування комп'ютерних програм.

Критерій Кокрена. Якщо всі поєднувані дисперсії мають однакове число ступенів свободи (тобто $v_1 = v_2 = \dots = v_g = v$), для перевірки гіпотези рівності дисперсій можна застосовувати значно простіший критерій Кокрена зі статистикою:

$$G = \frac{s_{\max}^2}{\sum_{k=1}^g s_k^2} \quad (4.36)$$

$$s_{\max}^2 = \max(s_k^2).$$

Критичні точки критерію Кокрена наведені в табл. Д.4. Розраховане значення G на обраному рівні значущості (95 або 99 %) не має перевищувати табличне значення. У противному разі гіпотеза рівності дисперсій не може бути прийнята, і формули (4.31—4.32) об'єднання вибірок не є коректними.

У рівняннях (4.34) і (4.36) замість абсолютних дисперсій s_k^2 можуть використовуватися відносні величини $s_{r,k}^2$ та RSD_k . Приклади застосування критеріїв Бартлета і Кокрена наведені на с. 455, приклад 4.

ПЕРЕВІРКА НАЯВНОСТІ ЗНАЧУЩОЇ СИСТЕМАТИЧНОЇ ПОХИБКИ

При відомому вмісті μ компонента, що визначається, у зразку слід вирішити питання про наявність статистично значущої систематичної похибки. Для цього обчислюють критерій Стьюдента t :

$$t = \frac{|\mu - \bar{x}| \cdot \sqrt{m}}{s} \quad (4.37)$$

або у відносних величинах:

$$t = \frac{\left|1 - \frac{\bar{x}}{\mu}\right| \cdot \sqrt{m}}{s_r}. \quad (4.37a)$$

Якщо, наприклад, при $P = 95\%$ і $v = m - 1$ реалізується нерівність

$$t > t(P, v), \quad (4.38)$$

одержані даною методикою результати обтяжені систематичною похибкою, відносна величина якої δ може бути оцінена за формулою:

$$\delta = \left| 1 - \frac{\bar{x}}{\mu} \right| \cdot 100 \%. \quad (4.39)$$

Значущі систематичні похибки (тобто похибки, для яких реалізується нерівність 4.38) мають бути обов'язково виключені з результатів аналізу.

Приклад обчислень наведений на с. 455, приклад 4.

При проведенні спільної статистичної обробки декількох вибірок, одержаних при аналізі зразків із різним вмістом μ компонента, що визначається, дані в графах 1, 2, 3, 4, 7 і 8 табл. 4.1 наводять окремо для кожної вибірки. При цьому в графах 2, 4, 6, 7 в останньому рядку під рискою наводять узагальнені значення v , s , t , Δ_x .

Якщо для обчислення метрологічних характеристик методики використовуються дані аналітичного архіву, значення μ невідоме і відповідно заповнюються не всі графи табл. 4.1.

ПОРІВНЯННЯ ДВОХ МЕТОДИК АНАЛІЗУ ЗА ВІДТВОРЮВАНІСТЮ

Таке порівняння проводять шляхом з'ясування значущості розбіжності вибірових дисперсій аналізу цих двох методик. У більш загальному випадку такий підхід застосовується для оцінки значущості розбіжності двох вибірових дисперсій, наприклад, з метою з'ясування, чи можна їх вважати вибіровими оцінками однієї і тієї самої дисперсії генеральної сукупності.

При порівнянні відтворюваності (збіжності) двох методик аналізу з оцінками дисперсій s_1^2 і s_2^2 ($s_1^2 > s_2^2$) обчислюють критерій Фішера F :

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}. \quad (4.40)$$

Критерій F характеризує при $s_1^2 > s_2^2$ вірогідність розходження між s_1^2 і s_2^2 .

Обчислене значення F порівнюють з табличним значенням $F(\bar{P}, v_1, v_2)$, знайденим при $\bar{P} = 99\%$ (див. табл. Д.5).

Якщо

$$F > F(\bar{P}, v_1, v_2), \quad (4.41)$$

розбіжність дисперсій s_1^2 і s_2^2 визнається статистично значущою з імовірністю \bar{P} , що дозволяє зробити висновок про більш високу відтворюваність другої методики. При

$$F \leq F(P_1, \nu_1, \nu_2) \quad (4.42)$$

розбіжність значень s_1^2 і s_2^2 не може бути визнана значущою, і висновок про розбіжність відтворюваності (збіг) методик не можна зробити через недостатній обсяг інформації. Якщо

$$F(P_1 = 0,95, \nu_1, \nu_2) < F < F(P_1 = 0,99, \nu_1, \nu_2), \quad (4.43)$$

доцільно провести подальші експериментальні дослідження для методики з кращою відтворюваністю.

При порівнянні двох методик аналізу результати статистичної обробки можуть бути подані у вигляді табл. 4.2. Порівняння бажано проводити при $\mu_1 = \mu_2$, $\nu_1 > 10$ і $\nu_2 > 10$. Якщо точні значення μ_1 і μ_2 невідомі, величини δ і $t_{\text{обч}}$ не визначають.

Таблиця 4.2

Дані для порівняльної метрологічної оцінки двох методик аналізу

Методика; № пор.	μ	ν	\bar{x}	s	P	$t(P, \nu)$	Δ_x	ε	$t_{\text{обч}}$	$F(P, \nu_1, \nu_2)$ (табл.) $P = 99\%$	$F_{\text{обч}}$	δ	Примітки
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1													
2													

Якщо при вимірах одержують логарифми вихідних варіант, замість величин μ , \bar{x} і s у табл. 4.2 наводять величини $\lg \mu$, $\lg \bar{x}_g$ і s_{\lg} . При цьому в графу 8 вносять величину $\Delta_{\lg x}$, а в графу 9 — максимальне за абсолютною величиною значення ε . Аналогічні заміни проводять при обчисленні t за рівнянням (4.37) і F за рівнянням (4.40).

Приклад обчислень наведений на с. 457, приклад 5.

МЕТРОЛОГІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА СЕРЕДНЬОГО РЕЗУЛЬТАТУ

Якщо за допомогою цієї методики аналізу (вимірювання) треба визначити значення деякої величини A , для одержаної експериментально однорідної вибірки обсягом m розрахову-

ють величини, необхідні для заповнення табл. 4.3. Якщо методика має метрологічну атестацію, графі 2, 4, 5, 7, 8 і 9 табл. 4.3 заповнюються на підставі даних табл. 4.1. Це дозволяє значно звужити межі довірчого інтервалу за рахунок більшого числа ступенів свободи [див. рівняння (4.17)]. Якщо $n \leq 15$, а $\frac{m+n}{n} > 1,5$, величини s і v доцільно обчислювати за формулами (4.31) і (4.32).

Таблиця 4.3

Метрологічні характеристики середнього результату

m	v	\bar{x}	s	$s_{\bar{x}}$	P	$t(P,v)$	Δ_x	$\Delta_{\bar{x}}$ або $\bar{x} \pm \Delta_{\bar{x}}$	$\bar{\varepsilon}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

У багатьох випадках простіше використовувати відносні (по відношенню до \bar{x}) величини. У цьому разі доцільно проводити розрахунки за табл. 4.3а.

Таблиця 4.3а

Метрологічні характеристики середнього результату

m	v	\bar{x}	s	s_r	$s_{\bar{x},r}$	P	$t(P,v)$	$\Delta_{\bar{x},r}$	$\bar{\varepsilon}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Таким чином, на підставі виразу (4.14) для вимірюваної величини A за незначущості систематичної похибки з імовірністю P виконується умова:

$$\bar{x} - \Delta_{\bar{x}} \leq A \leq \bar{x} + \Delta_{\bar{x}}, \quad (4.44)$$

тобто

$$A = \bar{x} \pm \Delta_{\bar{x}} \quad (4.45)$$

або з використанням відносних величин:

$$\frac{A}{\bar{x}} = 1 \pm \Delta_{\bar{x},r}. \quad (4.45a)$$

Якщо при вимірах одержують логарифми вихідних варіант, у графі 9 табл. 4.3 наводять величину $\Delta_{\lg \bar{x}}$, а кожну із граф 3, 9 і 10 розбивають на дві (а, б). У графі 3а наводять значення \bar{x}_g , у графі 3б — значення $\lg \bar{x}_g$, у графах 9а і 9б — відповідне значення

нижньої та верхньої меж довірчого інтервалу для \bar{x}_g [(див. рівняння (4.24) і (4.25)]. Нарешті, у графі 10 наводять максимальне за абсолютною величиною значення ε [див. рівняння (4.28a)].

ПОРІВНЯННЯ СЕРЕДНІХ РЕЗУЛЬТАТІВ ДВОХ ВИБІРОК

Якщо в результаті вимірів однієї і тієї самої величини A одержані дві вибірки обсягом n_1 і n_2 , причому $\bar{x}_1 \neq \bar{x}_2$, може виникнути необхідність перевірки статистичної вірогідності гіпотези:

$$\bar{x}_1 = \bar{x}_2, \quad (4.46)$$

тобто значущості різниці $(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)$.

Така перевірка необхідна, якщо величина A визначалася двома різними методиками з метою їхнього порівняння або якщо величина A визначалася тією ж самою методикою для двох різних об'єктів, ідентичність яких слід довести. Для перевірки гіпотези (4.46) треба установити, чи існує статистично значуще розходження між дисперсіями s_1^2 і s_2^2 . Ця перевірка проводиться так, як описано на с. 437—439.

Розглянемо три випадки.

Розходження дисперсій s_1^2 і s_2^2 статистично незначуще. Для цього справедлива нерівність (4.42). У цьому разі середньозважене значення s^2 обчислюють за рівнянням (4.31), а дисперсію s_p^2 різниці $|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|$ — за рівнянням (4.47):

$$S_p^2 = \frac{s^2(n_1 + n_2)}{n_1 \cdot n_2}, \quad (4.47)$$

$$S_p = \sqrt{S_p^2}. \quad (4.48)$$

Далі обчислюють критерій Стьюдента:

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S_p} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}, \quad (4.49)$$

$$v = n_1 + n_2 - 2. \quad (4.50)$$

Якщо при обраному значенні P_2 (наприклад, при $P_2 = 95\%$)

$$t > t(P_2, v), \quad (4.51)$$

результат перевірки позитивний — різниця $(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)$ є значущою, і гіпотезу $\bar{x}_1 = \bar{x}_2$ відкидають. Якщо ні, слід визнати, що ця гіпотеза не суперечить експериментальним даним.

Розходження значень s_1^2 і s_2^2 статистично значуще. Для цього справедлива нерівність (4.41). Якщо $s_1^2 > s_2^2$, дисперсію s_P^2 різниці $(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)$ знаходять за рівнянням (4.52), а число ступенів свободи v' — за рівнянням (4.53):

$$S_P^2 = \frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}, \quad (4.52)$$

$$v' = (n_1 + n_2 - 2) \cdot \left(0,5 + \frac{s_1^2 \cdot s_2^2}{s_1^4 + s_2^4} \right). \quad (4.53)$$

Отже, у цьому разі:

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S_P} = |\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_2 \cdot s_1^2 + n_1 \cdot s_2^2}}. \quad (4.54)$$

Обчислене за рівнянням (4.54) значення t порівнюють з табличним значенням $t(P_2, v')$, як це описано вище для випадку 1.

Розгляд проблеми спрощується, коли $n_1 \approx n_2$ і $s_1^2 \gg s_2^2$. Тоді за відсутністю систематичної похибки середнє \bar{x}_2 вибірки об'єму n_2 приймають за досить точну оцінку величини A , тобто $\bar{x}_2 = \mu$. Справедливість гіпотези $\bar{x}_1 = \mu$, еквівалентної гіпотезі (4.46), перевіряють за допомогою виразів (4.37) і (4.38), приймаючи $v_1 = n_1 - 1$. Гіпотеза (4.46) відхиляється як статистично вірогідна, якщо виконується нерівність (4.38).

Відоме точне значення величини A . Якщо $A = \mu$, перевіряють дві гіпотези: $\bar{x}_1 = \mu$ і $\bar{x}_2 = \mu$. Перевірку виконують так, як описано на с. 433—438 за допомогою виразів (4.37) і (4.38), окремо для кожної з гіпотез. Якщо обидві гіпотези, що перевіряються, статистично вірогідні, слід визнати вірогідною і гіпотезу (4.46). А якщо ні, гіпотеза (4.46) має бути відкинута.

Якщо при вимірах одержують логарифми вихідних варіант, при порівнянні середніх використовують величини $\lg \bar{x}_g$, s_{\lg}^2 і s_{\lg} .

Якщо різниця $(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)$ виявляється значущою, визначають довірчий інтервал для різниці відповідних генеральних середніх $x_1 - x_2$

$$|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| - t(P_2, v) \cdot s_P \leq |x_1 - x_2| \leq |\bar{x}_1 - \bar{x}_2| + t(P_2, v) \cdot s_P. \quad (4.55)$$

Приклади розрахунків наведені на с. 458, приклад 6.

ІНТЕРПРЕТАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ АНАЛІЗУ, ОДЕРЖАНИХ ЗА ДОПОМОГОЮ МЕТРОЛОГІЧНО АТЕСТОВАНОЇ МЕТОДИКИ

Ця інтерпретація ґрунтується на тому, що для метрологічно атестованої методики відома прийнята оцінка стандартного відхилення.

ОЦІНКА ЗБІЖНОСТІ РЕЗУЛЬТАТІВ ПАРАЛЕЛЬНИХ ВИПРОБУВАНЬ

При рутинних аналізах звичайно проводиться два-три, рідше чотири рівнобіжних визначення. Варіанти одержаної при цьому упорядкованої вибірки обсягом m , як правило, досить значно відрізняються один від одного. Якщо методика аналізу метрологічно атестована, максимальна різниця результатів двох рівнобіжних визначень має задовольняти нерівність:

$$|x_1 - x_n| < L(P, m) \cdot s, \quad (4.56)$$

де s — прийнята оцінка стандартного відхилення;
 $L(P, m)$ — фактор, обчислений за Пірсоном при $P = 95\%$.

m	2	3	4
L	2,77	3,31	3,65

Якщо нерівність (4.56) не виконується, слід провести додаткове визначення і знову перевірити, чи задовольняє величина $|x_1 - x_n|$ нерівність (4.56).

Якщо для результатів чотирьох рівнобіжних визначень нерівність (4.56) не виконується, вважають, що конкретні умови аналізу призвели до зниження відтворюваності методики і прийнята оцінка величини s стосовно цього випадку є заниженою. У цьому разі визначення проводять, як зазначено на с. 427—428.

ВИЗНАЧЕННЯ НЕОБХІДНОГО ЧИСЛА ПАРАЛЕЛЬНИХ ВИПРОБУВАНЬ

Якщо необхідно одержати середній результат \bar{x} із відносною невизначеністю $\bar{\varepsilon} \leq \varphi$ (де φ — будь-яке число, напри-

клад 2 %), причому методика аналізу метрологічно атестована, необхідне число паралельних визначень m знаходять з рівняння:

$$m \geq \left(\frac{\Delta_x \cdot 100}{\varphi \cdot \bar{x}} \right)^2. \quad (4.57)$$

ГАРАНТІЯ ЯКОСТІ ПРОДУКЦІЇ

Описаний нижче підхід застосовується в метрологічно атестованій методиці. В іншому разі можуть застосовуватися інші підходи (див. загальну статтю ДФУ «Валідація аналітичних методик і випробувань»).

Припустимо, що якість продукції регламентується граничними значеннями a_{\min} і a_{\max} величини A , що визначають за результатами аналізу. Візьмемо, що ймовірність відповідності якості продукції умові:

$$a_{\min} < A < a_{\max} \quad (4.58)$$

має становити P_1 %.

Нехай величину A знаходять експериментально як середнє вибірки обсягом m , а методика її визначення метрологічно атестована. Тоді умова (4.58) буде виконуватися з імовірністю P_1 , якщо значення $\bar{x} = A$ буде знаходитися в межах:

$$a_{\min} + \Delta_{\bar{A}} < A < a_{\max} - \Delta_{\bar{A}}, \quad (4.59)$$

де
$$\Delta_{\bar{A}} = \frac{U(P_1) \cdot s}{\sqrt{m}}. \quad (4.60)$$

Значення коефіцієнта U для ймовірності $P_1 = 95$ % і $P_1 = 99$ % відповідно дорівнюють 1.65 і 2.33.

Інакше кажучи, для гарантії якості, що спостерігаються, межі змін величини A на практиці слід обмежити значеннями:

$$A_{\min} = a_{\min} + \Delta_{\bar{A}} = a_{\min} + \frac{U(P_1) \cdot s}{\sqrt{m}}, \quad (4.61)$$

$$A_{\max} = a_{\max} - \Delta_{\bar{A}} = a_{\max} - \frac{U(P_1) \cdot s}{\sqrt{m}}. \quad (4.62)$$

Навпаки, якщо задані значення A_{\min} і A_{\max} , значення a_{\min} і a_{\max} , що входять до нерівності (4.58), можуть бути знайдені шляхом розв'язування рівнянь (4.61) і (4.62). Нарешті, якщо задані пари

значень A_{\min} , a_{\min} і A_{\max} , a_{\max} , рівняння (4.61) і (4.62) можуть бути розв'язані відносно m . Це може бути використане для оцінки необхідного числа паралельних випробувань величини A .

Якщо при вимірах одержують логарифми вихідних варіант, описані у цьому розділі, обчислення проводять з використанням величин $\lg \bar{x}_g$, $\lg x_i$, s_{\lg} та ін.

Приклади розрахунків наведені на с. 462, приклад 7.

РОЗРАХУНОК І СТАТИСТИЧНА ОЦІНКА ПАРАМЕТРІВ ЛІНІЙНОЇ ЗАЛЕЖНОСТІ

При використанні ряду хімічних і фізико-хімічних методів кількісного аналізу безпосередньому виміру піддається деяка величина y , що є лінійною функцією шуканої концентрації (кількості) x визначуваної речовини або елемента. Інакше кажучи, в основі таких методів аналізу лежить існування лінійної залежності:

$$y = bx + a, \quad (4.63)$$

де y — вимірювана величина;

x — концентрація (кількість) речовини або елемента, що визначаються;

b — кутовий коефіцієнт лінійної залежності;

a — вільний член лінійної залежності.

Для використання залежності (4.63) в аналітичних цілях, тобто для визначення конкретної величини x за виміряним значенням y , слід заздалегідь знайти числові значення констант b і a , тобто провести калібрування. Іноді константи функції (4.63) мають той чи інший фізичний зміст, і їх значення мають оцінюватися з урахуванням відповідного довірчого інтервалу. Якщо калібрування проведене і значення констант a і b визначені, величину x знаходять за виміряним значенням y_i :

$$x_i = \frac{1}{b} y_i - \frac{a}{b}. \quad (4.64)$$

При калібруванні величину x розглядають як аргумент, а величину y — як функцію. Наявність лінійної залежності між x і y не завжди є очевидною. Через ці причини експериментальні дані, одержані при калібруванні, у першу чергу використовують для оцінки жорсткості, тобто ступеня невипадковості лінійного зв'язку між x і y , і лише потім визначають значення констант a і b та їх

довірчі інтервали. У першому наближенні судити про жорсткість лінійного зв'язку між змінними x і y можна за величиною лінійного коефіцієнта кореляції (або просто коефіцієнта кореляції) r , що обчислюють за формулою:

$$r = \frac{m \sum_1^m x_i y_i - \sum_1^m x_i \cdot \sum_1^m y_i}{\sqrt{\left[m \cdot \sum_1^m x_i^2 - \left(\sum_1^m x_i \right)^2 \right] \left[m \cdot \sum_1^m y_i^2 - \left(\sum_1^m y_i \right)^2 \right]}}, \quad (4.65)$$

виходячи з експериментальних даних.

Лінійний коефіцієнт кореляції може змінюватися від -1 до $+1$. Позитивні значення r вказують на збільшення, негативні — на зменшення y із збільшенням x .

Лінійний коефіцієнт кореляції r є окремим випадком загального індексу кореляції R_c , який застосовується також і для нелінійних залежностей між величинами y і x :

$$R_c = \sqrt{1 - \frac{s_0^2}{s_y^2}}, \quad (4.65a)$$

де s_0 — залишкове стандартне відхилення [рівняння (4.69)];

s_y — стандартне відхилення величин y_i відносно середнього значення \bar{y} [рівняння (4.77)]; розраховують із використанням рівняння (4.5).

Рівняння (4.65a) завдяки своїй простоті і наочності зазвичай використовується замість співвідношення (4.65a) у разі, якщо знак коефіцієнта кореляції не має значення.

Чим ближче абсолютна величина $|r|$ до одиниці, тим менше випадкова спостережувана лінійна залежність між змінними x і y .

Коефіцієнт кореляції r використовується звичайно для виявлення стахостичного взаємозв'язку між величинами, функціональна залежність між якими може бути і відсутня. Коефіцієнт кореляції є значущим, якщо його величина для даної ймовірності P і числа ступенів свободи ν перевищує значення, наведені в табл. Д.6. В іншому разі не можна говорити про існування значимих залежностей (4.63—4.64).

Значущість коефіцієнта кореляції є обов'язковою, але не достатньою умовою використання рівнянь (4.63—4.64) для аналітичних цілей (див. нижче). В аналітичній хімії здебільшого використовують лінійні залежності з коефіцієнтом кореляції $|r| \geq 0,98$ (при відповідності вимогам табл. Д.6) і лише при аналізі слідових кількостей розглядають лінійні залежності з коефіцієнтом кореляції $|r| \geq 0,9$.

Коефіцієнти a і b та інші метрологічні характеристики залежності (4.63) розраховують з використанням методу найменших квадратів за експериментально виміряними значеннями змінної y для заданих значень аргументу x . Нехай у результаті експерименту знайдені наведені в табл. 4.4 пари значень аргументу x і функції y .

Таблиця 4.4

i	x_i	y_i
1	x_1	y_1
2	x_2	y_2
...
m	x_m	y_m

Якщо величини y_i мають однакову невизначеність (а таке допущення звичайно виконується для досить вузького діапазону варіювання величин y_i):

$$b = \frac{m \cdot \sum_1^m x_i y_i - \sum_1^m x_i \cdot \sum_1^m y_i}{m \cdot \sum_1^m x_i^2 - \left(\sum_1^m x_i \right)^2}, \quad (4.66)$$

$$a = \frac{\sum_1^m y_i - b \cdot \sum_1^m x_i}{m}, \quad (4.67)$$

$$v = m - 2. \quad (4.68)$$

Якщо одержані значення коефіцієнтів a і b використовувати для обчислення значень y за заданими в табл. 4.4 значеннями аргументу x згідно з залежністю (4.63), обчислені значення y позначають через $Y_1, Y_2, \dots, Y_p, \dots, Y_n$. Розкид значень y_i відносно значень Y_i характеризує величина залишкової дисперсії s_0^2 , яку розраховують за рівнянням:

$$s_0^2 = \frac{\sum_1^m (y_i - Y_i)^2}{v} = \frac{\sum_1^m y_i^2 - a \sum_1^m y_i - b \sum_1^m x_i y_i}{v}. \quad (4.69)$$

Для того щоб рівняння (4.63—4.64) адекватно описували експериментальні дані, необхідно, щоб залишкова дисперсія s_0^2 не відрізнялася значущо за критерієм Фішера [співвідношення (4.40—4.46)] від дисперсії відтворюваності (збіжності) величин y_i . Остан-

ня може бути знайдена експериментально або спрогнозована (див. розд. 10) з паспортних даних обладнання.

У свою чергу дисперсії констант b і a розраховують за рівняннями:

$$s_b^2 = \frac{ms_0^2}{m \sum_1^m x_i^2 - \left(\sum_1^m x_i \right)^2}, \quad (4.70)$$

$$s_a^2 = \frac{s_b^2}{m} \sum_1^m x_i^2. \quad (4.71)$$

Стандартні відхилення s_b і s_a і величини Δ_b і Δ_a , необхідні для оцінки довірчих інтервалів констант, розраховують за рівняннями:

$$s_b = \sqrt{s_b^2}, \quad (4.72)$$

$$s_a = \sqrt{s_a^2}, \quad (4.73)$$

$$\Delta_b = t(P_2; \nu) \cdot s_b, \quad (4.74)$$

$$\Delta_a = t(P_2; \nu) \cdot s_a. \quad (4.75)$$

Коефіцієнти a і b мають значущо відрізнятися від нуля, тобто перевищувати відповідно величини Δ_a і Δ_b .

Рівняння (4.63) з константами a і b обов'язково задовольняє точка з координатами \bar{x} і \bar{y} , названа центром калібрувальної кривої:

$$\bar{x} = \frac{\sum_1^m x_i}{m}, \quad (4.76)$$

$$\bar{y} = \frac{\sum_1^m y_i}{m}. \quad (4.77)$$

Найменші відхилення значень y_i від значень Y_i спостерігаються біля центра кривої. Стандартні відхилення s_y і s_x величин y і x , розрахованих відповідно за рівняннями (4.63) і (4.64), виходячи з відомих значень x і y , визначають з урахуванням віддалення останніх від координат центра кривої:

$$s_y = \sqrt{s_0^2 \left[\frac{1}{m} + \frac{m(x - \bar{x})^2}{m \sum_1^m x_i^2 - \left(\sum_1^m x_i \right)^2} \right]}, \quad (4.78)$$

$$s_x = \sqrt{\frac{s_0^2}{b^2} \left[\frac{1}{n_j} + \frac{1}{m} + \frac{m(\bar{y}_j - \bar{y})^2}{b^2 \left[m \sum_1^m x_i^2 - \left(\sum_1^m x_i \right)^2 \right]} \right]}, \quad (4.79)$$

де \bar{y}_j — середнє значення;

n_j — число варіант, використаних при визначенні \bar{y}_j .

При $x = \bar{x}$ і $\bar{y}_j = \bar{y}$:

$$s_y = \sqrt{\frac{s_0^2}{m}}, \quad (4.78a)$$

$$s_x = \sqrt{\frac{s_0^2}{b^2} \left[\frac{1}{n_j} + \frac{1}{m} \right]}.$$

З урахуванням значень s_y і s_x можуть бути знайдені значення величин Δ_y і Δ_x .

$$\Delta_y = s_y \cdot t(P_2; \nu), \quad (4.80)$$

$$\Delta_x = s_x \cdot t(P_2; \nu). \quad (4.81)$$

Значення s_x і Δ_x , знайдені при $n_j = 1$, є характеристиками відтворюваності (збіжності) аналітичної методики, якщо x — концентрація, а y — функція x .

Звичайно результати статистичної обробки за методом найменших квадратів зводять у табл. 4.5.

Таблиця 4.5

Результати статистичної обробки експериментальних даних, одержаних при вивченні лінійної залежності вигляду $y = bx + a$

ν	\bar{x}	\bar{y}	b	a	$t(P_2; \nu)$ при $P_2 = 95\%$	Δ_b	Δ_a	s_0^2	R	s_x при $n_j = 1$ $y_j = \bar{y}$	Δ_x	$\frac{\Delta_{x,r} \cdot 100}{\bar{x}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13

Примітки: 1. Якщо метою експериментальної роботи було визначення констант b і a , графи 11, 12 і 13 табл. 4.5 не заповнюються.

2. Якщо $y = b \lg x + a$, обчислення, описані в розд. 7, виконують з використанням рівнянь (4.8), (4.9), (4.22—4.25).

3. Порівняння дисперсій s_0^2 , одержаних за різних умов для двох лінійних залежностей, може бути проведено, як зазначено на с. 437—438.

ПОСЛІДОВНА СХЕМА СТАТИСТИЧНОГО АНАЛІЗУ РЕЗУЛЬТАТІВ ХІМІЧНИХ ВИМІРЮВАНЬ

Традиційно у фармакопейному аналізі переважають методи статистичного аналізу з фіксованим обсягом вибірки. Поряд з цим за останній час все ширше застосовують методи так званого послідовного (секвенціонального) аналізу*. Використання цих методів має сенс, якщо виконання кожного аналізу дороге, трудомістке або тривале і при цьому є можливість аналізувати результати послідовно, у міру їх надходження.

Окремим випадком послідовної схеми є метод перевірки із дворазовою вибіркою. Такий метод застосовують у фармакопейному аналізі, наприклад, при контролі однорідності дозування: береться перша вибірка, і за одержаними результатами партія або визнається придатною, або бракується, або приймається рішення аналізувати іншу вибірку. Така схема дозволяє заощадити (у середньому) число спостережень, необхідне для ухвалення рішення. Ще економічніша послідовна схема в загальному вигляді. За даними** коефіцієнт вигоди при зіставленні з традиційними схемами (фіксований обсяг вибірки) коливається між двома і трьома.

Послідовний критерій для розрізнення двох простих гіпотез H_0 : вибірка витягнута з генеральної сукупності $f(x, \mu_0, \sigma)$; H_1 : вибірка витягнута з генеральної сукупності $f(x, \mu_1, \sigma)$, запропонований Вальдом*** [тут $f(x, \mu, \sigma)$ — функція щільності ймовірності нормального розподілу]. Критична статистика γ^n (n — число спостережень) має вигляд:

$$\gamma^n = \sum_{i=1}^n \ln \frac{f(x_i, \mu_1, \sigma)}{f(x_i, \mu_2, \sigma)} \quad n = 1, 2, \dots \quad (4.82)$$

Ділянку можливих значень критичної статистики розбивають на три (а не на дві, як у разі вибірок фіксованого обсягу) частини:

1) ділянка прийняття гіпотези H_0

$$\gamma^n \leq \ln \frac{\beta}{1 - \alpha}, \quad (4.83)$$

* Див., наприклад, D. Siegmund. *Sequential Analysis*.— Springer-Verlag, 1985.
** Айвазян С. А. Теория вероятности и ее применение.— 1959.— Т. 4.— № 1.— С. 87—93.

*** Вальд А. Последовательный анализ.— М.: Физматгиз, 1960.

2) ділянка прийняття гіпотези H_1

$$\gamma^n \geq \ln \frac{1-\beta}{\alpha}, \quad (4.84)$$

3) ділянка продовження спостережень:

$$\ln \frac{\beta}{1-\alpha} < \gamma^n < \ln \frac{1-\beta}{\alpha}, \quad (4.85)$$

де α — похибка першого роду (імовірність прийняття гіпотези H_1 , у той час як насправді вірна гіпотеза H_0);

β — похибка другого роду (імовірність прийняття гіпотези H_0 , у той час як насправді вірна гіпотеза H_1).

Якщо результати n випробувань розглядати як випадкову вибірку з генеральної сукупності, що підкоряється нормальному розподілу з дисперсією σ^2 (яка передбачається відомою з попередніх експериментів), то:

$$\gamma^n = \frac{\mu_1 - \mu_0}{\sigma^2} \sum x_i + \frac{n}{2\sigma^2} (\mu_0^2 - \mu_1^2). \quad (4.86)$$

Якщо значення критичної статистики, обчислене на кроці n , потрапляє в ділянку 1, приймається гіпотеза H_0 ; якщо воно потрапляє в ділянку 2, приймається гіпотеза H_1 ; якщо значення критичної статистики потрапляє в ділянку 3, проводиться ще одне вимірювання. Доведено, що з імовірністю 1 цей процес закінчується прийняттям однієї з двох альтернативних гіпотез.

Критерій Вальда є оптимальним у тому сенсі, що серед усіх послідовних критеріїв він вимагає мінімального середнього числа випробувань при заданих значеннях похибки першого і другого роду.

На практиці обчислення можуть бути організовані в такий спосіб. На графік наносять чотири прями, що задають рівняннями, в яких n — номер випробування.

$$T_0 = a_0 + bn, \quad (4.87a)$$

$$T_1 = a_1 + bn, \quad (4.87б)$$

$$T'_0 = a'_0 + b'n, \quad (4.87в)$$

$$T'_1 = a'_1 + b'n, \quad (4.87г)$$

де

$$a_0 = a_0' = \frac{\sigma}{\delta_\mu} \ln \frac{\beta}{1 - \frac{\alpha}{2}}, \quad (4.88a)$$

$$a_1 = a_1' = \frac{\sigma}{\delta_\mu} \ln \frac{1 - \beta}{\frac{\alpha}{2}}, \quad (4.88б)$$

де σ — стандартне відхилення методу, що передбачається відомим;

b і b' — верхня та нижня межі вмісту аналізованої речовини в зразку;

$\delta_\mu = |\mu_2 - \mu_1|$ — різниця середніх генеральних сукупностей $f(x, \mu_0, \sigma)$ і $f(x, \mu_0, \sigma)$; δ_μ задається експериментатором і характеризує здатність методу розрізняти ці генеральні сукупності.

Прямі (4.87а—4.87г) розбивають площину на п'ять ділянок (див. рис. 4.1). Ділянка 3 — це ділянка прийняття гіпотези H_0 ; ділянки 1 і 5 — ділянки прийняття гіпотези H_1 , ділянки 2 і 4 — ділянки продовження спостережень. Чим менше σ і більше δ_μ , тим більш вузькими є ділянки 2 і 4 і тим швидше сходиться метод.

Випробування проводять послідовно. Після кожного випробування по осі ординат відкладається накопичувальна сума одержаних результатів. У залежності від того, де знаходиться чергова точка, приймається одне з трьох можливих рішень: якщо точка знаходиться в ділянці 3, це означає, що зразок витримує випробування; якщо точка знаходиться в ділянці 1 або 5, це означає, що зразок не витримує випробування; якщо точка знаходиться в ділянці 2 або 4, то випробування мають бути продовжені.

Конкретніше застосування секвенціонального аналізу описано в прикладі 8 (с. 461).

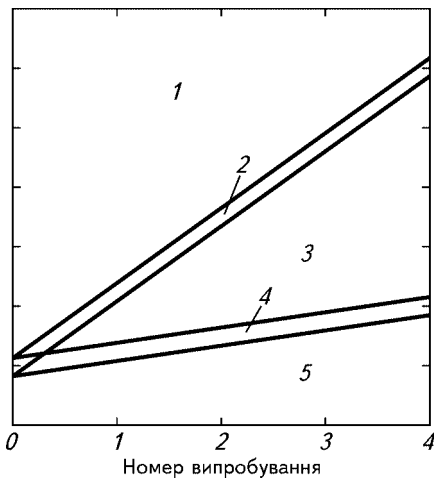


Рис. 4.1. Практична організація схеми послідовних випробувань

ПРИКЛАДИ

Приклад 1. Обчислення середнього значення та дисперсії. При визначенні вмісту стрептоциду в лініменті стрептоциду були одержані такі дані.

i	1	2	3	4	5
$x_i, \%$	9,52	9,55	9,83	10,12	10,33

$$n = 5; \nu = n - 1 = 5 - 1 = 4,$$

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} = \frac{9,52 + 9,55 + 9,83 + 10,12 + 10,33}{5} = 9,87,$$

$$d_i = |x_i - \bar{x}| = |x_i - 9,87| \text{ тобто } d_1 = |9,52 - 9,87| = 0,35 \text{ та ін.}$$

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n d_i}{\nu} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 - n\bar{x}^2}{\nu} =$$

$$= \frac{(9,52^2 + 9,55^2 + 9,83^2 + 10,12^2 + 10,33^2) - 5 \cdot 9,87^2}{4} = 0,1252,$$

$$s = \sqrt{s^2} = \sqrt{0,1252} = 0,3538,$$

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} = \frac{0,3538}{9,87} = 0,03585,$$

$$RSD = s_r \cdot 100 = 3,59 \%,$$

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{0,3538}{\sqrt{5}} = 0,1582,$$

$$s_{\bar{x},r} = \frac{s_{\bar{x}}}{\bar{x}} = \frac{0,1582}{9,87} = 0,01603,$$

$$RSD_{\bar{x}} = s_{\bar{x},r} \cdot 100 = 1,60 \%.$$

Приклад 2. Перевірка однорідності вибірки малого обсягу. При проведенні дев'яти ($n = 9$) визначень вмісту загального нітрогену в плазмі крові щурів були одержані такі дані (за порядком зростання):

i	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$x_i, \%$	0,62	0,81	0,83	0,86	0,87	0,90	0,94	0,98	0,99

За рівняннями (4.10) і (4.11а) обчислюємо:

$$R = |x_1 - x_{n-1}| = |0,62 - 0,98| = 0,36,$$

$$Q_1 = \frac{|x_1 - x_2|}{R} = \frac{|0,62 - 0,81|}{0,36} = 0,53.$$

За табл. Д.1 обчислюємо:

$$Q(9; 95 \%) = 0,46 < Q_1 = 0,53,$$

$$Q(9; 99 \%) = 0,55 > Q_1 = 0,53.$$

Отже, гіпотеза про те, що значення $x_1 = 0,62$ має бути виключеним із сукупності результатів вимірювань, які розглядаються, як обтяжене грубою похибкою, може бути прийнята з довірчою імовірністю 95 %, але має бути відкинута, якщо обране значення довірчої ймовірності дорівнює 99 %.

Приклад 3. Обчислення довірчих інтервалів і невизначеностей вимірів. У результаті визначення вмісту хінону в стандартному зразку хінгідрону були одержані такі дані ($n = 10$):

i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$x_i, \%$	49,80	49,83	49,87	49,87	49,92	50,01	50,05	50,06	50,10	50,11

Обчислення за формулами (4.2, 4.4—4.7) дали такі результати:

$$\bar{x} = 49,96; \quad v = 9; \quad s^2 = 0,01366; \quad s = 0,1169; \quad s_{\bar{x}} = 0,03696.$$

Довірчі інтервали результату окремого визначення і середнього результату при $P_2 = 90 \%$ одержуємо відповідно до (4.18) і (4.16):

$$x_i \pm \Delta_x = x_i \pm t(P_2, \nu) \cdot s = x_i \pm t(90\%, 9) \cdot s = \\ = x_i \pm 1,83 \cdot 0,1169 = x_i \pm 0,21,$$

$$\bar{x} \pm \Delta_{\bar{x}} = \bar{x} \pm \frac{t(P_2, \nu) \cdot s}{\sqrt{n}} = 49,96 \pm \frac{1,83 \cdot 0,1169}{\sqrt{10}} = 49,96 \pm 0,07.$$

Тоді відносні невизначеності ε і $\bar{\varepsilon}$, відповідно (4.21) і (4.21а), дорівнюють:

$$\varepsilon = \frac{\Delta_x}{\bar{x}} \cdot 100\% = \frac{0,21}{49,96} \cdot 100\% = 0,42\%,$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\Delta_{\bar{x}}}{\bar{x}} \cdot 100\% = \frac{0,07}{49,96} \cdot 100\% = 0,14\%.$$

Позначаючи істинний вміст хінону в хінгідроні через μ , можна вважати, що з 90 % довірчою ймовірністю справедливі нерівності:

$$\mu - 0,21 \leq x_i \leq \mu + 0,21,$$

$$x_i - 0,21 \leq \mu \leq x_i + 0,21 \quad (\text{при будь-якому } i),$$

$$\mu - 0,07 \leq \bar{x} \leq \mu + 0,07; \quad \bar{x} - 0,07 \leq \mu \leq \bar{x} + 0,07$$

(при $n = 10$).

Приклад 4. Перевірка гіпотези рівності дисперсій

1. Об'єднання результатів вибірок різних за обсягом. У процесі проведення внутрішньолабораторних досліджень невизначеності методики титрування субстанції кислоти ацетилсаліцилової чотирма (тобто $g = 4$, $\nu_x = 3$) різними аналітиками одержані середні значення \bar{x}_k і відносні стандартні відхилення (RSD_k %) для зазначеного числа випробувань (n_k), наведені в таблиці.

Вибірка	\bar{x}_k	RSD_k %	n_k	ν_k	ν_t	RSD_{tot}^2	RSD_{tot} %	χ^2	C	χ^{*2}	Табличне $\chi^2(P_1 = 95\%, \nu_x = 3)$
1	99,9	0,3	5	4	25	0,552	0,74	4,62	1,072	4,31	7,815
2	99,4	0,8	7	6							
3	99,2	0,7	9	8							
4	99,3	0,9	8	7							

Чи можна вважати дані RSD_k вибірками з однієї генеральної сукупності та які об'єднане \bar{x} і RSD_{tot} ?

Спочатку перевіряють гіпотезу рівності дисперсій, тобто що всі RSD_k є вибірками з однієї генеральної сукупності.

Величини v_t обчислюють за формулою (4.32):

$$v_t = \sum_{k=1}^g v_k = 4 + 6 + 8 + 7 = 25.$$

RSD_{tot}^2 обчислюють за формулою (4.31):

$$RSD_{tot}^2 = \frac{\sum_{k=1}^{k=g} v_k \cdot RSD_k^2}{v_t} = \frac{4 \cdot 0,3^2 + 6 \cdot 0,8^2 + 8 \cdot 0,7^2 + 7 \cdot 0,9^2}{25} = 0,552.$$

χ^2 обчислюють за формулою (4.34):

$$\chi^2 = 2,303 \cdot \left(v_t \cdot \lg RSD_{tot}^2 - \sum_{k=1}^g v_k \cdot \lg RSD_k^2 \right) =$$

$$= 2,303 \cdot (25 \cdot \lg 0,552 - (4 \cdot \lg 0,09 + 6 \cdot \lg 0,64 + 8 \cdot \lg 0,49 + 7 \cdot \lg 0,81)) = 4,62.$$

Табличне значення (за табл. Д.4) $\chi^2(P_1 = 0,95, v_\chi = 3) = 7,815 > 4,62$.

Таким чином, значення χ^2 менше критичного, тому можна прийняти гіпотезу про рівність дисперсій.

Значення χ^2 менше критичного, і тому немає необхідності в розрахунку коригувального фактора C і величини χ^{*2} . Для ілюстрації ці величини обчислюють за формулою (4.35):

$$C = \frac{[(1/4) + (1/6) + (1/8) + (1/7)] - (1/25)}{3 \cdot (4 - 1)} + 1 = 1,072$$

$$\chi^{*2} = \chi^2 / C = 4,62 / 1,072 = 4,31.$$

Як видно, значення χ^{*2} менше критичного значення (7,815), що підтверджує гіпотезу про рівність дисперсій.

Розраховують об'єднане RSD_{tot} :

$$RSD_{tot} = \sqrt{RSD_{tot}^2} = \sqrt{0,552} = 0,74 \%$$

Об'єднане середнє \bar{x} за всіма чотирма вибірками обчислюють за формулою (4.33):

$$\bar{x} = \frac{99,9 \cdot 5 + 99,4 \cdot 7 + 99,2 \cdot 9 + 99,3 \cdot 8}{5 + 7 + 9 + 8} = 99,4 \%$$

Таким чином, за даними внутрішньолабораторних випробувань відносно стандартне відхилення титрування субстанції кислоти ацетилсаліцилової дорівнює 0,74 %, а її вміст — 99,4 %.

2. *Об'єднання результатів вибірок однакових за обсягом.* При аналізі методом ВЕРХ п'яти різних серій (тобто $g = 5$) лікарського засобу одержані такі значення відносних стандартних відхилень (RSD_i %) площ піків при 3-кратному (тобто $n = 3$) хроматографуванні розчинів кожної серії:

$$1,08 \%; 0,60 \%; 0,43 \%, 1,59 \% \text{ і } 0,71 \%$$

Чи можна поєднувати дані вибірки (результати аналізу 5 серій) і яке об'єднане відносно стандартне відхилення?

Оскільки в нашому випадку число ступенів свободи для всіх 5 вибірок (серій) однакове і дорівнює $\nu = n - 1 = 3 - 1 = 2$, для перевірки гіпотези рівності дисперсій застосовують критерій Кокрена (див. с. 436 і табл. Д.4). При $s_{\max} = 1,59 \%$, $\nu = 2$, $g = 5$, і співвідношення (4.36) дає:

$$G = \frac{s_{\max}^2}{\sum_{k=1}^g s_k^2} = \frac{1,59^2}{1,08^2 + 0,60^2 + 0,43^2 + 1,59^2 + 0,71^2} = 0,533 < < 0,684 = G(P = 0,95; 2; 5).$$

Як видно, розраховане значення G менше табличного на 95 %-вому рівні значущості. Отже, дані вибірки можна об'єднати.

Об'єднане число ступенів свободи обчислюють за формулою (4.32):

$$\nu_t = \sum_{k=1}^g \nu_k = 5 \cdot 2 = 10.$$

Об'єднане відносно стандартне відхилення (RSD_{tot}) обчислюють за формулою (4.31б):

$$RSD_{tot}^2 = \frac{\sum_{k=1}^{k=g} \nu_k \cdot RSD_k^2}{\nu_t} = \frac{2 \cdot (1,08^2 + 0,60^2 + 0,43^2 + 1,59^2 + 0,71^2)}{10} = 0,9510.$$

$$\text{Звідси } RSD_{tot} = \sqrt{0,9510} = 0,98.$$

Приклад 5. Порівняння двох методик аналізу за відтворюваністю.

Нехай для двох вибірок аналітичних даних (1 і 2), що характеризують, наприклад, різні методики аналізу, одержані метрологічні характеристики, наведені нижче в таблиці в графах 1—10.

Вибір-ка	μ	ν	$\bar{x}, \%$	s	$P_2, \%$	$t(P_2, \nu)$ (табл.)	Δx	ε	$t_{\text{обч}}$	$F(P_1, \nu_1, \nu_2)$ (табл.) $P = 99 \%$	$F_{\text{обч}}$	δ
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	100	20	100,13	0,464	95	2,09	0,97	0,97	1,28	3,36	17,92	—
2	100	15	98,01	0,110	95	2,13	0,23	0,24	72,36	3,36	17,92	1,99

Для заповнення графі 10 обчислюють значення t_1 і t_2 :

$$t_1 = \frac{|\mu - \bar{x}_1| \sqrt{m_1}}{s_1} = \frac{|100 - 100,13| \cdot \sqrt{20 + 1}}{0,464} = 1,28,$$

$$t_2 = \frac{|\mu - \bar{x}_2| \sqrt{m_2}}{s_2} = \frac{|100 - 98,01| \cdot \sqrt{15 + 1}}{0,110} = 72,36.$$

Оскільки $t_1 = 1,28 < t_1(95 \%, 20) = 2,09$, гіпотеза $|\mu_1 - \bar{x}_1| \neq 0$ може бути відкинута, що дозволяє вважати результати вибірки 1 вільними від систематичної похибки.

Навпаки, оскільки $t_2 = 72,36 \gg t_2(95 \%, 15) = 2,13$, гіпотезу $|\mu_2 - \bar{x}_2| \neq 0$ визнають статистично вірогідною, що свідчить про наявність систематичної похибки в результатах вибірки 2. У графу 13 вносять:

$$\delta_2 = \frac{|\mu_1 - \bar{x}_2|}{\mu_1} \cdot 100 \% = \frac{|100 - 98,01|}{100} \cdot 100 \% = 1,99 \%$$

Заповнюють графі 11 і 12:

$$F(99 \%; 20; 15) = 3,36,$$

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{0,215}{0,012} = 17,92,$$

$$F = 17,92 \gg F(99 \%; 20; 15) = 3,36.$$

Отже, при $P_1 = 99 \%$ гіпотезу про розходження дисперсій s_1^2 і s_2^2 слід визнати статистично вірогідною.

В и с н о в к и:

а) результати, одержані з використанням першої методики, є правильними, тобто вони не обтяжені систематичною похибкою;

б) результати, одержані з використанням другої методики, обтяжені систематичною похибкою;

в) за відтворюваністю друга методика істотно краща за першу методику.

Приклад 6. Порівняння середніх результатів двох вибірок. При визначенні вмісту основної речовини у двох зразках препарату, виготовлених за різною технологією, одержані метрологічні характеристики середніх результатів, наведені в таблиці.

Зразок	n	ν	$\bar{x},$ (%)	s	$s_{\bar{x}}$	$P_2,$ (%)	$t(P_2, \nu)$	Δx	$\Delta \bar{x}$	$\bar{\varepsilon},$ (%)
0	1	2	3	5	6	7	8	9	10	11
1	8	7	99,10	0,50	0,18	95	2,36	1,18	0,42	0,42
2	6	5	98,33	0,56	0,23	95	2,57	1,44	0,59	0,60

Слід вирішити, чи є перший зразок за даним показником кращим у порівнянні з другим зразком.

Оскільки $F = \frac{s_2^2}{s_1^2} = \frac{0,31}{0,25} = 1,24 < F(99\%, 5, 7) = 7,46$, згідно з нерівністю (4.42) статистично вірогідне розходження величин s_1^2 і s_2^2 відсутнє.

Отже, гіпотеза $\bar{x}_1 = \bar{x}_2$ (4.46) перевіряється за допомогою рівнянь (4.31), (4.32), (4.47) і (4.48).

$$s = \frac{\sum_{k=1}^g [(n_k - 1) \cdot s_k^2]}{\sum_{k=1}^g (n_k - 1)} = \frac{\nu_1 s_1^2 + \nu_2 s_2^2}{\nu_1 + \nu_2} = \frac{7 \cdot 0,25 + 5 \cdot 0,31}{7 + 5} = 0,275,$$

$$s = \sqrt{s^2} = \sqrt{0,275} = 0,524,$$

$$s_p^2 = \frac{s^2 (n_1 + n_2)}{n_1 \cdot n_2} = \frac{0,275(8 + 6)}{8 \cdot 6} = 0,0802,$$

$$S_p = \sqrt{S_p^2} = \sqrt{0,0802} = 0,283,$$

$$v = n_1 + n_2 - 2 = 8 + 6 - 2 = 12,$$

$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S_p} = \frac{|99,10 - 98,33|}{0,283} = 2,72,$$

$$t = 2,72 > t(95\%; 12) = 2,18,$$

$$t = 2,72 < t(99\%; 12) = 3,08.$$

Отже, з довірчою ймовірністю $P_2 = 95\%$ гіпотеза $\bar{x}_1 \neq \bar{x}_2$ може бути прийнята (тобто перший зразок кращий за другий за вмістом основної речовини). Однак з довірчою ймовірністю $P_2 = 99\%$ прийняти цю гіпотезу не можна через недостатність інформації.

Якщо гіпотеза $\bar{x}_1 \neq \bar{x}_2$ прийнята, визначають довірчий інтервал різниці генеральних середніх $\hat{x}_1 - \hat{x}_2$ [(рівняння (4.55)]:

$$|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| - t(P_2, v) \cdot s_p \leq |\hat{x}_1 - \hat{x}_2| \leq |\bar{x}_1 - \bar{x}_2| + t(P_2, v) \cdot s_p,$$

$$(P_2 = 95\%; v = 12).$$

$$|99,10 - 98,33| - 2,18 \cdot 0,283 \leq |\hat{x}_1 - \hat{x}_2| \leq |99,10 - 98,33| + 2,18 \cdot 0,283,$$

$$0,15 \leq |\hat{x}_1 - \hat{x}_2| \leq 1,39.$$

Приклад 7. Оцінка якості продукції. Розглянемо дані таблиці у прикладі 6, що належать до вибірки 1, як метрологічну характеристику використовуваного метрологічно атестованої методики аналізу.

а) Нехай $a_{\min} = 98\%$, $a_{\max} = 100,50\%$. Тоді для випробовуваного зразка продукту середній результат аналізу A при проведенні трьох рівнобіжних визначень ($m = 3$) має знаходитися в межах:

$$a_{\min} + \frac{U(P_1) \cdot s}{\sqrt{m}} < A < a_{\max} - \frac{U(P_1) \cdot s}{\sqrt{m}}.$$

При $P_1 = 99\%$:

$$98 + \frac{2,33 \cdot 0,464}{\sqrt{3}} < A < 100,5 - \frac{2,33 \cdot 0,464}{\sqrt{3}}; 98,62 < A < 99,88.$$

При $P_1 = 95\%$:

$$98 + \frac{1,65 \cdot 0,464}{\sqrt{3}} < A < 100,5 - \frac{1,65 \cdot 0,464}{\sqrt{3}}; 98,44 < A < 100,06.$$

б) Реальний середній результат аналізу зразка випробовуваного препарату $A = 99\%$ (при $m = 3$). Тоді визначення меж a_{\min} і a_{\max} ,

гарантовано характеризуючих якості даного зразка із заданою довірчою ймовірністю P_1 , проводять, виходячи з рівняння (4.61) або (4.62), вважаючи $A_{\min} = A_{\max} = A$.

$$a_{\min} = A - \frac{U(P_1) \cdot s}{\sqrt{m}}, \quad a_{\max} = A + \frac{U(P_1) \cdot s}{\sqrt{m}}.$$

При $P_1 = 99 \%$:

$$a_{\min} = 99 - \frac{2,33 \cdot 0,464}{\sqrt{3}} = 98,38 \%,$$

$$a_{\max} = 99 + \frac{2,33 \cdot 0,464}{\sqrt{3}} = 99,62 \%.$$

При $P_1 = 95 \%$:

$$a_{\min} = 99 - \frac{1,65 \cdot 0,464}{\sqrt{3}} = 98,56 \%,$$

$$a_{\max} = 99 + \frac{1,65 \cdot 0,464}{\sqrt{3}} = 99,64 \%.$$

Одержані значення a_{\min} і a_{\max} близькі до меж довірчого інтервалу $A \pm \Delta_{\bar{x}} = A \pm \frac{\Delta_x}{\sqrt{m}} = 99 \pm \frac{0,97}{\sqrt{3}} = 99 \pm 0,56$.

Приклад 8. Контроль вмісту кислоти саліцилової в спирті саліциловому за допомогою секвенціонального аналізу. Визначення вмісту кислоти саліцилової (КС, $M = 138,12$) у спирті саліциловому 2 %-вому проводять шляхом титрування розчином лугу спиртовим з молярною концентрацією 0,1000. Для титрування беруть проби по 5 мл. На титрування витрачається V мл лугу. Результати титрування (x — знайдений вміст КС у відсотках до номінального вмісту) двох різних зразків наведені в таблиці:

№ пор.	Зразок 1				Зразок 2			
	V , мл	x %	$x - 85$	$\Sigma(x - 85)$	V , мл	x %	$x - 85$	$\Sigma(x - 85)$
1	6,71	92,68	7,68	7,68	6,40	88,26	3,26	3,26
2	7,20	99,45	14,45	22,12	6,40	88,40	3,40	6,66
3	7,08	97,79	12,79	34,91	6,20	85,77	0,77	7,43

Попередні дослідження показали, що $\sigma = 0,5 \%$. Межі вмісту кислоти саліцилової $b = 90 \%$ і $b' = 110 \%$.

Звичайно приймають $\alpha = \beta = 0,05$. Нехай розходження генеральних середніх $\delta_\mu = 2$.

Рівняння (4.88а) і (4.88б) дають:

$$a_0 = a'_0 = \frac{\sigma}{\delta_\mu} \ln \frac{\beta}{1 - \frac{\alpha}{2}} = \frac{0,5}{2} \ln \frac{0,05}{1 - (0,05/2)} = 0,25 \cdot \ln 0,0513 = -0,25 \cdot 2,97 = -0,743,$$

$$a_1 = a'_1 = \frac{\sigma}{\delta_\mu} \ln \frac{1 - \beta}{\frac{\alpha}{2}} = \frac{0,5}{2} \cdot \ln \frac{1 - 0,05}{(0,05/2)} = 0,25 \cdot \ln 38 = 0,25 \cdot 3,64 = 0,909.$$

Для зручності представлення на кривій (щоб накопичувальні суми змінювалися в неширокому діапазоні) віднімемо від величин b і b' деяку величину, наприклад, 85% . Цю саму величину віднімемо і від кожного результату x (див. таблицю вище).

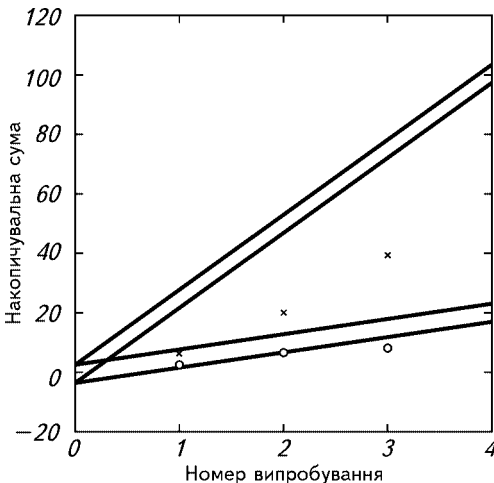
Тоді рівняння (4.87а—4.87г) матимуть вигляд:

$$T_0 = -0,743 + 5 \cdot n,$$

$$T_1 = 0,909 + 5 \cdot n,$$

$$T'_0 = -0,743 + 25 \cdot n,$$

$$T'_1 = 0,909 + 25 \cdot n.$$



Ці рівняння утворюють коридори, показані на рис. 4.2. Накопичувальні суми результатів титрувань (див. табл.) позначені хрестиками.

Рис. 4.2. Результати титрування спирту саліцилового (2%) розчином луѓу спиртовим.

Хрестиками позначені результати для зразка 1, кружечками — для зразка 2

Для зразка 1 перший результат знаходиться в ділянці нижнього коридору, це означає, що випробування слід продовжити. Другий результат знаходиться в ділянці позитивних рішень. Це дає підставу зробити висновок, що зразок витримує випробування. Третє випробування в цьому разі не потрібне; відповідний результат показаний для більшої наочності рисунка. Перший результат для зразка 2 (кружечки) указує на необхідність продовжити випробування; другий — знову виявляється в тій самій ділянці — у нижньої межі. Третій результат знаходиться в ділянці негативних рішень — зразок не витримує випробування.

РОЗРАХУНОК НЕВИЗНАЧЕНОСТІ ФУНКЦІЇ КІЛЬКОХ ВИПАДКОВИХ ЗМІННИХ

Наведені в попередніх розділах розрахунки довірчих інтервалів невизначеності методик аналізу застосовні лише в тому разі, якщо вимірювана величина (концентрація, вміст та інші) є функцією тільки однієї випадкової змінної. Така ситуація звичайно виникає при використанні прямих методів аналізу (титрування, визначення сульфатної золи, важких металів та ін.). Однак більшість методик кількісного визначення у фармакопейному аналізі є непрямими, тобто використовують стандартні зразки. Отже, вимірювана величина є функцією, як мінімум, двох випадкових змінних — аналітичних сигналів (оптична густина, висота або площа піка та інші) випробовуваного і стандартного зразків. Крім того, нерідко виникає проблема прогнозування невизначеності аналітичної методики, що складається з декількох стадій (зважування, розведення, кінцева аналітична операція), кожна з яких є по відношенню до іншої випадковою величиною.

Таким чином, виникає загальна проблема оцінки невизначеності непрямо вимірюваної величини, яка залежить від декількох вимірюваних величин, зокрема, як розраховувати невизначеність усієї аналітичної методики, якщо відомі невизначеності окремих її складових (стадій).

Якщо вимірювана у випробуванні величина y є функцією n незалежних випадкових величин x_i , тобто

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n), \quad (4.89)$$

і число ступенів свободи величин x_i однакові або досить великі (> 30 , щоб можна було застосовувати статистику Гауса, а не Стьюдента), дисперсія величини y зв'язана з дисперсіями величин x_i співвідношенням (правило поширення невизначеностей):

$$s_y^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \cdot s_{x_i}^2. \quad (4.90)$$

Однак на практиці ступені свободи величин x_i звичайно невеликі та не рівні один одному. Крім того, звичайно інтерес являють не самі дисперсії (стандартні відхилення), а довірчі інтервали, розрахувати які, використовуючи рівняння (4.90) при невеликих і неоднакових ступенях свободи, неможливо. Тому для розрахунку невизначеності величини y (Δ_y) запропоновані різні підходи, серед яких можна виділити два основні: лінійна модель і підхід Уелча—Сатертуейта.

ЛІНІЙНА МОДЕЛЬ

Якщо випадкові змінні x_i статистично незалежні, довірчий інтервал невизначеності функції Δ_y зв'язаний з довірчими інтервалами змінних Δ_{x_i} співвідношенням (довірчі інтервали беруть для тієї самої імовірності):

$$\Delta_y^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \cdot \Delta_{x_i}^2. \quad (4.91)$$

Дане співвідношення є узагальненням співвідношення (4.90).

У фармакопейному аналізі вимірювана величина y являє собою звичайно добуток чи частку випадкових і постійних величин (мас наважок, розведень, оптичних густин або площ піків та інших), тобто (K -певна константа):

$$y = \frac{K \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot \dots \cdot x_m}{x_{m+1} \cdot x_{m+2} \cdot \dots \cdot x_n}. \quad (4.92)$$

У цьому разі співвідношення (4.90) набуває вигляду:

$$\Delta_{y,r}^2 = \sum_{i=1}^n \Delta_{x_i,r}^2, \quad (4.93)$$

де використані відносні довірчі інтервали.

Співвідношення (4.93) застосовується при будь-яких ступенях свободи (у тому числі і нескінченних) для величин x_i . Його пере-

вагою є простота та наочність. Використання абсолютних довірчих інтервалів призводить до набагато більш громіздких виразів, тому рекомендується використовувати відносні величини.

При проведенні фармакопейного аналізу в сумарній невизначеності $\Delta_{As,r}$ аналізу звичайно завжди можна виділити такі типи невизначеностей: невизначеність пробопідготовки $\Delta_{SP,r}$, невизначеність кінцевої аналітичної операції $\Delta_{FAO,r}$ і невизначеність атестації стандартного зразка $\Delta_{RS,r}$. Величина $\Delta_{RS,r}$ звичайно настільки мала, що нею можна знехтувати. З огляду на це, а також на те, що аналіз проводиться і для випробовуваного розчину (індекс «*sm*»), і для розчину порівняння (індекс «*st*»), вираз (4.93) можна навести у вигляді:

$$\Delta_{As,r} = \sqrt{[(\Delta_{SP,r}^{sm})^2 + (\Delta_{SP,r}^{st})^2] + [(\Delta_{FAO,r}^{sm})^2 + (\Delta_{FAO,r}^{st})^2]}. \quad (4.94)$$

При цьому кожний з доданків обчислюють із вхідних до нього компонентів за формулою (4.93).

Якщо число ступенів свободи величин x_i однакове або досить велике (> 30), вираз (4.93) дає:

$$s_{y,r}^2 = \sum_{i=1}^n s_{x_i,r}^2. \quad (4.95)$$

Це саме співвідношення за тих самих умов одержують з виразу (4.90).

Зважене середнє. Слід зазначити, що в рамках лінійної моделі (4.91) можна одержати зважене середнє декількох нерівноточних вибірок різних генеральних сукупностей, використовуючи як ваги квадрати відповідних довірчих інтервалів. Якщо мають g вибірових середніх \bar{x}_k різних генеральних сукупностей, одержаних з невизначеностями $\Delta_{\bar{x},k}$, середнє цих вибірок \bar{x} визначають із співвідношення:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{k=1}^g (1 / \Delta_{\bar{x},k}^2) \cdot \bar{x}_k}{\sum_{k=1}^g (1 / \Delta_{\bar{x},k}^2)}. \quad (4.96)$$

Абсолютний довірчий інтервал $\Delta_{\bar{x}}$ цього зваженого середнього визначається із співвідношення:

$$\Delta_{\bar{x}}^2 = \frac{1}{\sum_{k=1}^g (1 / \Delta_{\bar{x},k}^2)}. \quad (4.96a)$$

Якщо число ступенів свободи вибірових середніх \bar{x}_k однако-ве або досить велике (> 30), вираз (4.96) дає:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{k=1}^g (1 / s_{x,k}^2) \cdot \bar{x}_k}{\sum_{k=1}^g (1 / s_{x,k}^2)}, \quad (4.97)$$

$$s_x^2 = \frac{1}{\sum_{k=1}^g (1 / s_{x,k}^2)}, \quad (4.97a)$$

де $s_{x,k}^2$ — дисперсія одиничного результату k -мої вибірки.

Відзначимо, що окремий випадок (4.97) набагато менш застосовний, ніж загальне співвідношення (4.96).

Вибіркові середні \bar{x}_k звичайно близькі поміж собою і до зваженого середнього \bar{x} , тому у співвідношеннях (4.96) і (4.96a) замість абсолютних довірчих інтервалів можуть бути використані відносні довірчі інтервали, а в співвідношеннях (4.97) і (4.97a) замість абсолютних дисперсій — відносні дисперсії.

Якщо вибірки являють собою, наприклад, результати аналізу тієї самої речовини в різних лабораторіях, іноді виникає необхідність оцінити середню невизначеність аналізу цієї речовини по всіх лабораторіях. У цьому разі не зовсім коректно яким-небудь чином усереднювати довірчі інтервали $\Delta_{\bar{x},k}$, оскільки вони залежать від числа аналізів і теоретично можуть бути одержані як завгодно малим збільшенням числа випробувань. Більш коректно оцінювати міжвибірове відносне стандартне відхилення. Для цього можуть бути використані співвідношення (4.31б) і (4.32). Слід зазначити, що в цьому разі одержане міжвибірове відносне стандартне відхилення не є оцінкою деякого «генерального стандартного відхилення», а являє собою просто деяку середню величину.

ПІДХІД УЕЛЧА—САТЕРТУЕЙТА

У цьому підході дисперсію величини y (s_y^2) розраховують за співвідношенням (4.90), незважаючи на розходження в ступенях свободи ν_i величин x_i . Для одержаної дисперсії s_y^2 розраховують деяке «ефективне» число ступенів свободи ν_{eff} (яке звичайно є дробовим), на основі якого потім за таблицями для заданої імовірності інтерполяцією знаходять коефіцієнт Стюдента. На підставі його далі звичайним шляхом розраховують довірчий інтервал величини y (Δ_y).

$$v_{eff} = \frac{s_y^4}{\sum_{i=1}^n \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^4 \cdot s_{x_i}^4}{v_i}}. \quad (4.98)$$

У фармакопейному аналізі для визначуваної величини у звичайно виконується рівняння (4.92). У цьому разі в підході Уелча—Сатертуейта співвідношення (4.90) переходить у вираз (4.95), і співвідношення (4.98) набуває більш простого вигляду:

$$v_{eff} = \frac{s_{y,r}^4}{\sum_{i=1}^n \frac{s_{x_i,r}^4}{v_i}}, \quad (4.99)$$

де величину $s_{y,r}^4$ розраховують із співвідношення (4.95).

Підхід Уелча—Сатертуейта звичайно дає більш вузькі довірчі інтервали, ніж лінійна модель. Однак він набагато складніший у застосуванні і не дозволяє виділити невизначеність різних етапів (з наступними рекомендаціями щодо їх мінімізації) так просто, як лінійна модель у формі виразу (4.94).

При прогнозуванні невизначеності аналізу використовуються генеральні величини (з нескінченним числом ступенів свободи). У цьому разі підхід Уелча—Сатертуейта збігається з лінійною моделлю.

ПРИКЛАДИ РОЗРАХУНКІВ НЕВИЗНАЧЕНОСТІ ФУНКЦІЇ ДЕКІЛЬКОХ ЗМІННИХ

Розрахунок невизначеності випробування готового лікарського засобу методом вискоєфективної рідинної хроматографії (ВЕРХ)

У таблетці із середньою масою 0,50 г міститься 0,050 г речовини *A*. У процесі проведення кількісного визначення методом ВЕРХ наважку $m = 0,5052$ г порошку розтертих таблеток поміщають у мірну колбу місткістю 50 мл і доводять розчинником до мітки. Паралельно готують розчин порівняння: 0,0508 г стандартного зразка поміщають у мірну колбу місткістю 50 мл і доводять об'єм розчину розчинником до мітки. Попеременно хроматографують випробовуваний розчин і розчин порівняння, одержуючи по п'ять хроматограм кожного розчину. В таблиці наведено площі одержаних піків:

	Площі піків (S і S_{st}) для хроматограм				
	1	2	3	4	5
Випробовуваний розчин	13957605	13806804	13924245	13715195	14059478
Розчин порівняння	14240777	14102192	14316388	14205217	14409585

1. Кінцева аналітична операція

Розраховують середні значення, вміст речовини A в одній таблетці і відносні стандартні відхилення площ піків для досліджуваного розчину і розчину порівняння в кінцевій аналітичній операції.

а) Середні значення площ піків:

Випробовуваний розчин: $(13\,957\,605 + 13\,806\,804 + 13\,924\,245 + 13\,715\,195 + 14\,059\,478) / 5 = 13\,892\,665$.

Розчин порівняння: $(14\,240\,777 + 14\,102\,192 + 14\,316\,388 + 14\,205\,217 + 14\,409\,585) / 5 = 14\,254\,832$.

б) Вміст аналізованої речовини A , у грамах, у перерахунку на середню масу таблетки:

$$X = \frac{S \cdot m \cdot 50 \cdot 0,5}{S^{st} \cdot m_{st} \cdot 50} = \frac{13\,892\,665 \cdot 0,0508 \cdot 50}{14\,254\,832 \cdot 0,5052 \cdot 50} \cdot 0,5 = 0,0490.$$

в) Відносні стандартні відхилення площ піків:

Випробовуваний розчин:

$$RSD = \frac{100}{13\,846\,665} \cdot \sqrt{\frac{(13\,957\,605 - 13\,892\,665)^2 + (13\,806\,804 - 13\,892\,665)^2 + (13\,924\,245 - 13\,892\,665)^2 + (13\,715\,195 - 13\,892\,665)^2 + (14\,059\,478 - 13\,892\,665)^2}{5}} = 0,97 \%$$

Аналогічно для розчину порівняння:

$$RSD^{st} = 0,81 \%$$

2. Сумарна невизначеність пробопідготовки $\Delta_{SP,r}$

Відповідно до загальної статті ДФУ «Валідація аналітичних методик і випробувань», невизначеності не мають перевищувати:

— для мірної колби місткістю 50 мл — 0,17 %;
 — зважування на аналітичних вагах — 0,2 мг (0,0002 г), що становить:

- $100 \cdot 0,0002/0,5052 = 0,04$ % для випробовуваного зразка;
- $100 \cdot 0,0002/0,0508 = 0,39$ % для стандартного зразка.

Дані невизначеності можна вважати довірчими інтервалами для ймовірності 95 %.

Сумарну невизначеність пробопідготовки обчислюють за формулою (4.93):

$$\Delta_{SP,r} = \sqrt{(0,04^2 + 0,39^2) + (0,17^2 + 0,17^2)} = 0,46 \%$$

Відзначимо, що такий розрахунок є коректним для обох підходів — лінійної моделі та підходу Уелча—Сатертуейта: оскільки число ступенів свободи для кожного члена тут нескінченне, використовується статистика Гауса.

3. Розрахунок сумарної невизначеності аналізу $\Delta_{As,r}$

Даний розрахунок відрізняється для лінійної моделі та підходу Уелча—Сатертуейта.

а) Лінійна модель. Загальний випадок. Розраховують невизначеність кінцевої аналітичної операції $\Delta_{FAO,r}$ для випробовуваного розчину та розчину порівняння. При розрахунку довірчих інтервалів використовують одnobічний коефіцієнт Стьюдента для ймовірності 95 % (= 90 % для двобічного розподілу), що для числа ступенів свободи $5 - 1 = 4$ дорівнює 2,13. Довірчі інтервали розраховують для середнього з 5 результатів, тому в знаменнику маємо $\sqrt{5}$:

$$\Delta_{FAO,r}^{smp} = \frac{1}{\sqrt{5}} \cdot t(90 \%, 4) \cdot RSD = \frac{1}{\sqrt{5}} \cdot 2,13 \cdot 0,97 = 0,92 \%$$

$$\Delta_{FAO,r}^{st} = \frac{1}{\sqrt{5}} \cdot t(90 \%, 4) \cdot RSD_{st} = \frac{1}{\sqrt{5}} \cdot 2,13 \cdot 0,81 = 0,77 \%$$

Сумарна невизначеність кінцевої аналітичної операції:

$$\Delta_{FAO,r} = \sqrt{(\Delta_{FAO}^{smp})^2 + (\Delta_{FAO}^{st})^2} = \sqrt{(0,92)^2 + (0,77)^2} = 1,20 \%$$

Використовуючи рівняння (4.94), розраховують сумарну невизначеність аналізу $\Delta_{As,r}$:

$$\Delta_{As,r} = \sqrt{0,46^2 + 1,20^2} = 1,29 \%$$

б) Використання об'єднаного стандартного відхилення. Сумарну невизначеність аналізу можна зменшити за рахунок використан-

ня об'єднаного стандартного відхилення для кінцевої аналітичної операції. Для цього слід врахувати, що RSD і RSD_{st} звичайно є вибірковими величинами тієї самої генеральної сукупності.

Перевіряють спочатку з використанням критерію Фішера (див. с. 434—436) гіпотезу про рівність дисперсій:

$$\frac{RSD^2}{RSD_{st}^2} = \frac{0,97^2}{0,81^2} = 1,434 < 6,388 = F(P_1 = 95 \% ; 4; 4).$$

Як видно, розраховане значення відношення дисперсій значно нижче від табличного значення F -критерію на 95 %-вому рівні значущості. Тому можна прийняти гіпотезу про рівність дисперсій і використати формули (с. 433—437) для об'єднання вибірок.

Розраховують об'єднане стандартне відхилення за рівнянням (4.316):

$$RSD_{tot} = \sqrt{[(0,97)^2 + (0,81)^2] / 2} = 0,89 \%.$$

Згідно (4.32) RSD_{tot} має число ступенів свободи $2 \cdot (5 - 1) = 8$. Коефіцієнт Стьюдента для даного числа ступенів свободи й однобічної імовірності 0,95 дорівнює 1,86.

Тоді довірчі інтервали невизначеності кінцевої аналітичної операції для випробовуваного і стандартного розчинів будуть рівні:

$$\Delta_{FAO,r}^{smp} = \Delta_{FAO,r}^{st} = \frac{1}{\sqrt{5}} \cdot t(90 \% ; 8) \cdot RSD = \frac{1}{\sqrt{5}} \cdot 1,86 \cdot 0,89 = 0,74 \%.$$

Сумарна невизначеність кінцевої аналітичної операції дорівнює:

$$\Delta_{FAO,r} = \sqrt{(\Delta_{FAO}^{smp})^2 + (\Delta_{FAO}^{st})^2} = \sqrt{(0,74)^2 + (0,74)^2} = 1,05 \%.$$

Використовуючи рівняння (4.94), розраховують сумарну невизначеність аналізу $\Delta_{As,r}$:

$$\Delta_{As,r} = \sqrt{0,46^2 + 1,05^2} = 1,15 \%.$$

Як бачимо, дана величина менша за одержану для звичайного випадку (1,29 %).

в) Підхід Уелча—Сатергуйта. Знаходять стандартне відхилення пробопідготовки з довірчого інтервалу $\Delta_{SP,r} = 0,83 \%$, використовуючи коефіцієнт Гауса 1,65 для однобічної імовірності 0,95 (оскільки число ступенів свободи нескінченне — як для генеральної сукупності):

$$s_{SP,r} = 0,39/1,65 = 0,24 \%$$

Із співвідношення (4.93) знайдене стандартне відхилення всієї аналітичної методики RSD^2 і $(RSD^{st})^2$ ділять на 5, як для дисперсії середнього результату:

$$\begin{aligned} s_{As,r} &= \sqrt{s_{SP,r}^2 + \frac{1}{5}[RSD^2 + (RSD^{st})^2]} = \\ &= \sqrt{0,24^2 + \frac{1}{5} \cdot (0,97^2 + 0,81^2)} = 0,61. \end{aligned}$$

Знаходять ефективне число ступенів свободи v_{eff} . При цьому для RSD і RSD^{st} число ступенів свободи дорівнює $5 - 1 = 4$, а для $s_{SP,r}$ — нескінченність.

$$v_{eff} = \frac{s_{As,r}^4}{\frac{s_{SP,r}^4}{\infty} + \frac{RSD^4}{5^2 \cdot 4} + \frac{(RSD^{st})^4}{5^2 \cdot 4}} = \frac{0,61^4}{0 + \frac{1}{100} \cdot (0,97^4 + 0,81^4)} = 10,5.$$

За табл. Д.2 знаходять коефіцієнт Стьюдента для числа ступенів свободи 10,5 і однобічної імовірності 0,95. Це 1,81 (інтерполяція). Тоді довірчий інтервал усієї аналітичної методики становить:

$$\Delta_{As,r} = 1,77 \cdot 0,61 = 1,10 \%$$

Як бачимо, довірчий інтервал менший, як для лінійної моделі, 1,29 % або 1,15 %.

Прогноз невизначеності спектрофотометричного аналізу готового лікарського засобу

За таких прогнозів завжди використовуються генеральні величини, тому застосовується статистика Гауса. Звичайно використовується коефіцієнт Гауса 1,65 для однобічної імовірності 0,95.

При проведенні спектрофотометричного кількісного визначення готового лікарського засобу (ГЛС) беруть номінальні наважки близько $m = 0,50$ г (ГЛС) і близько $m_{st} = 0,050$ г (стандартний зразок). Використовують однакові розведення для випробовуваного розчину і розчину порівняння: наважка \rightarrow 50 мл (мірна колба); 1 мл (піпетка) одержаного розчину \rightarrow 100 мл (мірна колба). Спектрофотометрична невизначеність оптичної густини (за паспортом приладу) $s_r = 0,2$ %, кюветна невизначеність (експериментально знайдена) $s_{cell,r} = 0,1$ %. Передбачається, що буде проводитися трикратне вимірювання оптичної густини випробовуваного

розчину та розчину порівняння з вийманням кювети. Слід провести прогноз невизначеності аналізу.

1) Спочатку знаходять невизначеність пробопідготовки. Згідно із загальною статтею ДФУ «*Валідація аналітичних методик і випробувань*» невизначеності не мають перевищувати:

- для зважування на аналітичних вагах — 0,2 мг (0,0002 г), що становить $100 \cdot 0,0002/0,5 = 0,04 \%$ для випробовуваного зразка і $100 \cdot 0,0002/0,050 = 0,40 \%$ для стандартного зразка;
- мірної колби місткістю 50 мл — 0,17 %;
- мірної колби місткістю 100 мл — 0,12 %;
- піпетки місткістю 1 мл — 0,6 %.

Повна невизначеність пробопідготовки становить (з урахуванням випробовуваного розчину та розчину порівняння):

$$\Delta_{SP,r} = \sqrt{(0,04^2 + 0,04^2) + (0,40^2 + 0,40^2) + (0,17^2 + 0,17^2) + (0,12^2 + 0,12^2) + (0,6^2 + 0,6^2)} = 1,06 \%$$

Отже, основний внесок у невизначеність пробопідготовки вносить піпетка малого об'єму (0,6 %) і мала наважка 0,05 г (0,4 %).

2) Знаходять невизначеність кінцевої аналітичної операції (спектрофотометрії). Коефіцієнт 2 враховує наявність випробовуваного розчину і розчину порівняння:

$$\Delta_{FAO,r} = 1,65 \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot (s_{A,r}^2 + s_{cell,r}^2)}{3}} = 1,65 \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot (0,2^2 + 0,1^2)}{3}} = 0,30 \%$$

3) Обчислюють за формулою (4.94) повну прогнозовану невизначеність аналізу:

$$\Delta_{As,r} = \sqrt{1,060^2 + 0,30^2} = 1,10 \%$$

Як бачимо, основний внесок у повну невизначеність аналізу вносить пробопідготовка 1,06 %.

Розрахунок середнього значення кількох нерівноточних вибірок

У результаті міжлабораторного експерименту отримані такі результати кількісного аналізу деякого готового лікарського засобу:

Лабораторія	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
\bar{x}_k % абс	10,8	10,6	11,2	11,1	10,9	11,1	10,5	10,8	11,0	11,2
$\Delta_{\bar{x},k}$ % абс.	0,32	0,21	0,65	0,45	0,25	0,32	0,19	0,34	0,42	0,58

Яке середнє значення вмісту діючої речовини має лікарський засіб за даними міжлабораторного експерименту?

Результати аналізу в різних лабораторіях не можна вважати вибірками з однієї генеральної сукупності, навіть якщо вони отримані з використанням одного методу, наприклад, ВЕРХ. Це пов'язано з тим, що точнісні характеристики приладів у різних лабораторіях різні. Зокрема хроматографи можуть мати істотно різні генеральні дисперсії збіжності хроматографічного сигналу, пов'язані як із приладовими факторами, так і з відмінностями колонок і умов аналізу. Тому рівняння (4.33) тут не застосовне. Не застосовне і рівняння (4.97) — число ступенів свободи, як правило, невелике і не однакове. Тому застосовують співвідношення (4.96):

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \frac{10,8}{0,32^2} + \frac{10,6}{0,21^2} + \frac{11,2}{0,65^2} + \frac{11,1}{0,45^2} + \frac{10,9}{0,25^2} + \frac{11,1}{0,32^2} + \frac{10,5}{0,19^2} + \frac{10,8}{0,34^2} + \frac{11,0}{0,42^2} + \frac{11,2}{0,58^2} = \\ &= \frac{1189,89}{110,51} = 10,77 \%. \end{aligned}$$

Для порівняння: звичайне (незважене) середнє значення, обчислене за формулою (4.2), становитиме 11,92 %, тобто на $100 \cdot (11,92 - 10,77)/10,77 = 1,4$ % вище.

Відповідно до співвідношення (4.96а) абсолютний довірчий інтервал цього зваженого середнього дорівнює:

$$\Delta_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{1}{110,51}} = 0,095 \%$$

Як видно, ця величина суттєво менша будь-якого окремого довірчого інтервалу $\Delta_{\bar{x},k}$.

ЛІТЕРАТУРА

Основна

1. Бессероводородные методы качественного полумикроанализа: Учеб. пособие для вузов / А. П. Крешков, К. Н. Мочалов, Ю. Я. Михайленко и др.; Под ред. А. П. Крешкова.— М.: Высш. шк., 1971.— 222 с.
2. *Васильев В. П.* Аналитическая химия: В 2 ч.— М.: Высш. шк., 1989.— Ч. 1.— 319 с.; Ч. 2.— 383 с.
3. Государственная фармакопея СССР.— XI изд., доп.— Вып.2. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье.— М.: Медицина, 1989.— 400 с.
4. Державна фармакопея України / Державне підприємство «Науково-експертний фармакопейний центр».— 1-е вид.— Х.: РІРЕГ, 2001.— 556 с.
5. *Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В.* Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа.— М.: Высш.шк., 1991.— 256 с.
6. *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии.— М.: Химия, 1989.— 447 с.
7. Основы аналитической химии: В 2 кн. Учеб. для вузов / Ю. А. Золотов, Е. Н. Дорохова, В. И. Фадеева и др.; Под ред. Ю. А. Золотова.— М.: Высш. шк., 2002.— Кн.1.— 351 с.; Кн.2.— 494 с.
8. *Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В.* Аналитическая химия: В 2 кн.— М.: Химия, 1990.— Кн.1.— 480 с.; Кн. 2.— 460 с.
9. *Пономарев В. Д.* Аналитическая химия: В 2 ч.— М.: Высш. шк., 1982.— Ч. 1.— 304 с.; Ч. 2.— 303 с.
10. Практикум з аналітичної хімії: Навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / В. В. Болотова, Ю. В. Сич, О. М. Свечнікова та ін.; За заг. ред. В. В. Болотова.— Х.: Вид-во НФаУ: Золоті сторінки, 2003.— 240 с.
11. Практикум по аналитической химии / Под ред. В. Д. Пономарева, Л. И. Ивановой.— М.: Высш. шк., 1983.— 288 с.
12. *Скуг Д., Уэст Д.* Основы аналитической химии: В 2 кн.— М.: Мир., 1979.— Кн. 1.— 480 с.; Кн. 2.— 430 с.
13. *Харитонов Ю. А.* Аналитическая химия (аналитика): В 2 кн. Кн. 1. Общие теоретические основы. Качественный анализ. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа: Учеб. для вузов.— М.: Высш. шк., 2001.— Кн. 1.— 615 с.; Кн. 2.— 559 с.

Додаткова

1. Браун Д., Флойд А., Сейнзбери. Спектроскопия органических веществ.— М.: Мир, 1992.— 300 с.
2. Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Задачи и вопросы по аналитической химии.— М.: Мир., 2001.— 267 с.
3. Коренман И. М. Методы количественного химического анализа.— М.: Химия, 1989.— 124 с.
4. Коренман И. М. Новые титриметрические методы.— М.: Химия, 1983.— 176 с.
5. Крешков А. П. Основы аналитической химии: В 3 кн.— М.: Химия, 1976.— Кн. 1.— 471 с.; Кн. 2.— 479 с.; Кн. 3.— 487 с.
6. Мечковский С. А. Аналитическая химия.— Минск, 1991.— 333 с.
7. Москвин Л. Н., Зарицина Л. Г. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии.— Л.: Химия, 1991.— 255 с.
8. Основы аналитической химии. Практическое руководство: Учеб. пособие для вузов / В. И. Фадеева, Т. Н. Шеховцова, В. М. Иванов и др.; Под ред. Ю. А. Золотова.— М.: Высш.шк., 2001.— 463 с.
9. Сигиа С., Ханна Дж. Г. Количественный органический анализ по функциональным группам.— М.: Химия, 1983.— 672 с.
10. Хроматография. Практическое приложение метода / Под ред. Э. Хефтмана.— М.: Мир, 1986.— 422 с.
11. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа.— М.: Мир, 1989.— 608 с.
12. Янсон Э. Ю., Путнинь Я. К. Теоретические основы аналитической химии.— М.: Высш.шк., 1980.— 261 с.

ЗМІСТ

Вступ	3
-------------	---

Частина I. ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ

Способи виконання аналітичних реакцій	6
Умови виконання та чутливість аналітичних реакцій	7
Посуд і обладнання хімічної лабораторії	10
Правила та техніка виконання окремих аналітичних операцій	11
Нагрівання і випарювання	12
Осадження і фільтрування осадів	12
Центрифугування, промивання і розчинення осаду	13
Хімічні реактиви та правила поводження з ними	13
Правила роботи і техніка безпеки в лабораторії аналітичної хімії	14
Загальні правила	14
Робота з кислотами і лугами	16
Робота із шкідливими і отруйними речовинами	16
Робота з горючими речовинами	17
Робота з речовинами, що утворюють вибухові суміші	17
Перша допомога при нещасних випадках	17
ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК	18
Якісний аналіз катіонів	19
Катіони I аналітичної групи K^+ , Na^+ , Li^+ , NH_4^+	21
Загальна характеристика	21
Реакції катіонів I аналітичної групи	22
Систематичний хід аналізу суміші катіонів I аналітичної групи	28
<i>Контрольні питання</i>	32
<i>Ситуаційні задачі</i>	32
<i>Практична робота</i>	32
Катіони II аналітичної групи Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}	38
Загальна характеристика	38
Реакції катіонів II аналітичної групи	39
Систематичний хід аналізу катіонів II аналітичної групи	43
<i>Контрольні питання</i>	45
<i>Ситуаційні задачі</i>	45
<i>Практична робота</i>	45
Катіони III аналітичної групи Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}	48
Загальна характеристика	48
Реакції катіонів III аналітичної групи	49
Систематичний хід аналізу суміші катіонів III аналітичної групи	52
<i>Контрольні питання</i>	55
<i>Ситуаційні задачі</i>	56
<i>Практична робота</i>	56

Катіони IV аналітичної групи Al^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn (IV), As (V), As (III)	68
Загальна характеристика	68
Реакції катіонів IV аналітичної групи	69
Систематичний хід аналізу суміші катіонів IV аналітичної групи	75
<i>Контрольні питання</i>	80
<i>Ситуаційні задачі</i>	80
<i>Практична робота</i>	80
Катіони V аналітичної групи Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Sb (III), Sb (V), Bi^{3+}	83
Загальна характеристика	83
Реакції катіонів V аналітичної групи	83
Систематичний хід аналізу суміші катіонів V аналітичної групи	92
<i>Контрольні питання</i>	92
<i>Ситуаційні задачі</i>	94
<i>Практична робота</i>	95
Катіони VI аналітичної групи Cu^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}	98
Загальна характеристика групи	98
Реакції катіонів VI аналітичної групи	99
Систематичний хід аналізу суміші катіонів VI аналітичної групи	103
<i>Контрольні питання</i>	106
<i>Ситуаційні задачі</i>	107
<i>Практична робота</i>	107
Аналіз суміші катіонів	109
Систематичний хід аналізу суміші катіонів I—VI аналітичних груп	109
Аналіз суміші катіонів I—VI аналітичних груп без осаду	110
Аналіз суміші катіонів I—VI аналітичних груп з осадом	111
<i>Практична робота</i>	128
Аналіз аніонів	132
Реакції аніонів I аналітичної групи	133
Реакції аніонів II аналітичної групи	143
Реакції аніонів III аналітичної групи	146
Реакції аніонів органічних кислот	150
Аналіз суміші аніонів	153
Особливі випадки аналізу аніонів	155
Систематичний хід аналізу сульфуровмісних аніонів	155
Систематичний хід аналізу суміші Cl^- , Br^- , I^- -іонів	158
Систематичний хід аналізу суміші NO_3^- , NO_2^- -іонів	159
<i>Контрольні питання</i>	161
<i>Ситуаційні задачі</i>	163
<i>Практична робота</i>	163
Аналіз суміші невідомого складу	173
Попередні спостереження та випробування	173
Переведення суміші в розчин	175
Аналіз катіонів	177
Аналіз аніонів	177
<i>Контрольні питання</i>	177
<i>Ситуаційні задачі</i>	177
<i>Практична робота</i>	178
ЗАДАЧІ З ТЕОРЕТИЧНИХ ОСНОВ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ	181
Протолітичні рівноваги в розчинах кислот та основ	181
<i>Задачі для самостійної роботи</i>	183
Рівноваги в буферних розчинах	184
<i>Задачі для самостійної роботи</i>	185
Рівноваги в розчинах солей, які гідролізують	186
<i>Задачі для самостійної роботи</i>	190

Рівноваги в розчинах комплексних сполук	191
<i>Задачі для самостійної роботи</i>	192
Рівноваги в гетерогенних системах	192
<i>Задачі для самостійної роботи</i>	195

Частина II. КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

Предмет і задачі кількісного аналізу	196
Класифікація методів кількісного аналізу	196
ГРАВІМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ	197
Методи осадження	198
Методи відгонки	199
Методи виділення	199
Терези і техніка зважування	200
Обладнання і техніка виконання основних операцій	200
Розрахунки в методах гравіметричного аналізу	204
<i>Контрольні питання до аудиторної та позааудиторної роботи студентів</i>	205
<i>Лабораторні роботи</i>	206
ТИТРИМЕТРИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	213
Класифікація титриметричних методів аналізу за типом хімічних реакцій	213
Класифікація титриметричних методів за способом титрування	214
Техніка та точність аналізу	215
Вимірювання об'ємів розчинів	217
Розрахунки в титриметричних методах аналізу	220
Загальні положення титриметрії	220
Способи виразу концентрації розчинів	221
Розрахункові формули в титриметричному аналізі	224
Загальні правила оформлення лабораторного журналу	229
<i>Лабораторні роботи</i>	229
Кислотно-основне титрування (метод нейтралізації)	232
<i>Лабораторні роботи</i>	234
<i>Контрольні питання до аудиторної та позааудиторної роботи студентів</i>	242
Кислотно-основне титрування в неводних середовищах	242
<i>Лабораторні роботи</i>	247
<i>Контрольні питання до аудиторної та позааудиторної роботи студентів</i>	252
Титриметричні методи осадження (осаджувальне титрування)	253
Аргентометрія	254
Метод Мора	254
<i>Лабораторні роботи</i>	255
Метод Фаянса—Ходакова	257
<i>Лабораторні роботи</i>	258
Тіоціанатометрія (роданометрія)	260
Метод Фольгарда	260
<i>Лабораторні роботи</i>	261
Меркурометрія	264
<i>Лабораторні роботи</i>	265
<i>Контрольні питання до аудиторної та позааудиторної роботи студентів</i>	267
Методи комплексоутворення (комплексиметрія)	268
Меркуриметричне титрування	268
<i>Лабораторні роботи</i>	270
Комплексонометрія (трилонометрія)	271
<i>Лабораторні роботи</i>	274
<i>Контрольні питання до аудиторної та позааудиторної роботи студентів</i>	276
Окисно-відновне титрування	277
Перманганатометрія	282
<i>Лабораторні роботи</i>	283
Броматометрія	288
<i>Лабораторні роботи</i>	289

Хроматоμετρία	292
<i>Лабораторні роботи</i>	293
Йодоμετρία	295
<i>Лабораторні роботи</i>	300
Йодохлориметрія	308
<i>Лабораторні роботи</i>	309
Цериметрія	314
<i>Лабораторні роботи</i>	315
Нітритометрія	318
<i>Лабораторні роботи</i>	319
<i>Контрольні питання до аудиторної та позааудиторної роботи студентів</i>	322

Частина III. ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	325
Абсорбційні оптичні методи аналізу	326
Атомно-абсорбційна полуменева спектроμετρία (спектрофотометрія полум'я)	328
<i>Теоретичні питання</i>	331
<i>Лабораторна робота</i>	331
Молекулярний абсорбційний аналіз	333
Колориметрія	334
Фотоколориметрія	334
Спектрофотометрія	336
Методика виконання кількісних визначень методами фотоколориметрії і спектрофотометрії	341
<i>Теоретичні питання</i>	343
<i>Лабораторні роботи</i>	343
<i>Контрольні питання до аудиторної та позааудиторної роботи студентів</i>	347
Емісійні методи аналізу	347
Флуориметрія	347
<i>Теоретичні питання</i>	352
<i>Лабораторна робота</i>	352
Рефрактоμετρία	354
<i>Теоретичні питання</i>	358
<i>Лабораторні роботи</i>	358
<i>Контрольні питання до аудиторної та позааудиторної роботи студентів</i>	363
Поляриметрія	363
<i>Теоретичні питання</i>	367
<i>Лабораторні роботи</i>	367
<i>Контрольні питання до аудиторної та позааудиторної роботи студентів</i>	369
ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	369
Кондуктоμετρία	370
Класифікація кондуктометричних методів аналізу	372
Методика кондуктометричних визначень	374
<i>Теоретичні питання</i>	377
<i>Лабораторні роботи</i>	377
<i>Контрольні питання до аудиторної та позааудиторної роботи студентів</i>	380
Потенціометрія	380
Класифікація потенціометричних методів аналізу	382
Апаратура	384
Методика потенціометричних визначень	385
<i>Теоретичні питання</i>	386
<i>Лабораторні роботи</i>	387
<i>Контрольні питання до аудиторної та позааудиторної роботи студентів</i>	390
Вольтамперометрія	391
Якісний полярографічний аналіз	394
Кількісний полярографічний аналіз	395
<i>Теоретичні питання</i>	397
<i>Лабораторні роботи</i>	397

Амперометричне титрування	400
<i>Теоретичні питання</i>	402
<i>Лабораторні роботи</i>	402
<i>Контрольні питання до аудиторної та позааудиторної роботи студентів</i>	404
ХРОМАТОГРАФІЯ	405
Розподільна хроматографія	406
Розподільна хроматографія на папері	406
Розподільна хроматографія в тонкому шарі сорбенту	407
<i>Лабораторна робота</i>	409
Осадова хроматографія	410
<i>Лабораторна робота</i>	410
Іонообмінна хроматографія	411
<i>Теоретичні питання</i>	412
<i>Лабораторна робота</i>	412
<i>Контрольні питання до аудиторної та позааудиторної роботи студентів</i>	413

Частина IV. СТАТИСТИЧНИЙ АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ ХІМІЧНОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ

Прийняті позначення	415
Довідковий матеріал	417
Вибірка	425
Середнє значення та дисперсія	426
Перевірка однорідності вибірки. Виключення значень варіант, що випадають	427
Довірчі інтервали й оцінка їх величини	429
Однобічні та двобічні довірчі інтервали	432
Метрологічні характеристики методики аналізу	433
Об'єднання вибірок	434
Перевірка наявності значущої систематичної похибки	436
Порівняння двох методик аналізу за відтворюваністю	437
Метрологічна характеристика середнього результату	438
Порівняння середніх результатів двох вибірок	440
Інтерпретація результатів аналізу, одержаних за допомогою метрологічно агестованої методики	442
Оцінка збіжності результатів паралельних випробувань	442
Визначення необхідного числа паралельних випробувань	442
Гарантія якості продукції	443
Розрахунок і статистична оцінка параметрів лінійної залежності	444
Послідовна схема статистичного аналізу результатів хімічних вимірювань	449
Приклади	452
Розрахунок невизначеності функції кількох випадкових змінних	462
Лінійна модель	463
Підхід Уелча—Сатертуейта	465
Приклади розрахунків невизначеності функції декількох змінних	466
Розрахунок невизначеності випробування готового лікарського засобу методом високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ)	466
Прогноз невизначеності спектрофотометричного аналізу готового лікарського засобу	470
Розрахунок середнього значення кількох нерівноточних вибірок	471
Література	473

Навчальне видання

БОЛОТОВ Валерій Васильович
СВЕЧНИКОВА Олена Миколаївна
КОЛІСНИК Сергій Вікторович
ЖУКОВА Тамара Володимирівна

СИЧ Юлія Василівна

ДИННИК Катерина Віталіївна
ЗАРЕЧЕНСЬКИЙ Михайло Анатолійович
МИКИТЕНКО Олена Євгенівна
ГРИЗОДУБ Олександр Іванович
ТЕРНО Ірина Станіславівна

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

Навчальний посібник
для студентів вищих навчальних закладів

За загальною редакцією
професора В. В. БОЛОТОВА

Редактор *Василь Алохрев*
Художній редактор *Яків Ярешко*
Технічний редактор *Михайло Теплицький*
Коректор *Лора Мокроусова*

Підписано до друку 27.07.2004. Формат 60×90/16.
Папір офсетний. Гарнітура Таймс ЕТ. Друк офсетний.
Ум. друк. арк. 30,00 + 0,25 форз. Ум. фарбовідб. 30,00 + 1,00 форз.
Обл.-вид. арк. 33,97. Наклад 5000 пр. Замовлення № 4-654.

Видавництво Національного фармацевтичного університету.
61002, Харків, вул. Пушкінська, 53.
Свідоцтво серії ДК № 33 від 04.04.2000.

Харківське державне редакційно-видавниче підприємство «Оригінал».
61022, Харків, пл. Свободи, 5, Держпром, 6-й під'їзд, 6-й поверх.
Свідоцтво серії ДК № 584 від 04.09.2001.

Віддруковано з готових діапозитивів
у ВАТ «Харківська книжкова фабрика «Глобус»».
61012, Харків, вул. Енгельса, 11.
Свідоцтво серії ДК № 1626 від 22.12.2003.