

**Національний університет біоресурсів і
природокористування України
Агробіологічний факультет
Кафедра аналітичної і біонеорганічної хімії та якості води
В. А. Копілевич, А. В. Войтенко, Т. І. Ущипівська,
Т.К. Панчук, Прокопчук Н.М., Галімова В.М.**

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДО ВИКОНАННЯ СПЕЦПРАКТИКУМУ З АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ ТА КУРСОВОЇ РОБОТИ



**для студентів освітньо-кваліфікаційного рівня «Бакалавр»
спеціальності 101 ЕКОЛОГІЯ**



Київ – 2019

УДК 543

Посібник включає методики та вказівки відносно виконання якісного і кількісного аналізу об'єктів сільськогосподарського використання (мінеральних добрив, фунгіцидів, меліорантів, води), хімічних реактивів, які є предметом досліджень при виконанні спецпрактикуму з аналітичної хімії студентами спеціальності 101 Екологія.

Рекомендовано вченою радою агробіологічного факультету Національного університету біоресурсів і природокористування (витяг з протоколу №__ від _____ 2019 р.).

УКЛАДАЧІ:

КОПЛІВЧИЧ ВОЛОДИМИР АБРАМОВИЧ
ВОЙТЕНКО ЛАРИСА ВЛАДИСЛАВІВНА
УЩАПІВСЬКА ТЕТЯНА ІВАНІВНА
ПАНЧУК ТАМАРА КОСТЯНТИНІВНА
ПРОКОПЧУК НАДІЯ МИКОЛАЇВНА
ГАЛІМОВА ВАЛЕНТИНА МИХАЙЛІВНА

Рецензенти:

д.х.н., професор Максін В.І., Національний університет біоресурсів і природокористування України
к.х.н., доцент Бухтіяров В.К., Національний університет біоресурсів і природокористування України

Навчальне видання

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДО ВИКОНАННЯ СПЕЦПРАКТИКУМУ З АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ ТА КУРСОВОЇ РОБОТИ

**для студентів освітньо-кваліфікаційного рівня «Бакалавр»
спеціальності 101 ЕКОЛОГІЯ**

Видання здійснено за авторським редагуванням.

ЗМІСТ

| | |
|--|----|
| ВСТУП | 5 |
| ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ ПРИ ВИКОНАННІ ЛАБОРАТОРНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ..... | 13 |
| ОЦІНЮВАННЯ ВИКОНАННЯ СПЕЦЗАВДАННЯ ЗА МОДУЛЬНО-РЕЙТИНГОВОЮ СИСТЕМОЮ | 15 |
| 1. ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ РЕЧОВИН | 16 |
| 1.1 ЯКІСНІ ВИЗНАЧЕННЯ | 16 |
| 1.1 Попередні дослідження | 17 |
| 1.2 Відкриття катіонів..... | 19 |
| 1.3 Відкриття аніонів | 21 |
| 1.4 Висновки з результатів якісних визначень..... | 23 |
| 2 МЕТОДИКИ КІЛЬКІСНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ КАТІОНІВ..... | 24 |
| 2.1 КАТІОН АМОНІЮ NH_4^+ | 24 |
| 2.1.1 Об'єкти аналізу | 24 |
| 2.1.2 Методи визначення кількісного вмісту NH_4^+ | 25 |
| 2.2 КАТІОН КАЛІЮ K^+ | 27 |
| 2.2.1 Об'єкти аналізу | 27 |
| 2.2.2 Методи визначення кількісного вмісту K^+ | 28 |
| 2.3 КАТІОН НАТРІЮ Na^+ | 32 |
| 2.3.1 Об'єкти аналізу | 32 |
| 2.3.2 Методи визначення кількісного вмісту Na^+ | 34 |
| 2.4 КАТІОН СВИНЦЮ Pb^{2+} | 35 |
| 2.4.1 Об'єкти аналізу | 35 |
| 2.4.2 Методи визначення кількісного вмісту Pb^{2+} | 37 |
| 2.5 КАТІОН ЗАЛІЗА Fe^{2+} | 39 |
| 2.5.1 Об'єкти аналізу | 39 |
| 2.5.2 Методи визначення кількісного вмісту Fe^{2+} | 39 |
| 2.6 КАТІОН ЗАЛІЗА Fe^{3+} | 42 |
| 2.6.1 Об'єкти аналізу | 42 |
| 2.6.2 Методи визначення кількісного вмісту Fe^{3+} | 43 |
| 2.7 КАТІОН МАРГАНЦЮ Mn^{2+} | 47 |
| 2.7.1 Об'єкти аналізу | 47 |
| 2.7.2 Методи визначення кількісного вмісту Mn^{2+} | 48 |
| 2.8 КАТІОН АЛЮМІНІЮ Al^{3+} | 53 |
| 2.8.1 Об'єкти аналізу | 53 |
| 2.8.2 Методи визначення вмісту Al^{3+} | 54 |
| 2.9 КАТІОНИ ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ (Ca^{2+} , Sr^{2+}) та Mg^{2+} | 57 |
| 2.9.1 Об'єкти аналізу | 57 |
| 2.9.2 Методи визначення кількісного вмісту катіонів лужноземельних металів (Ca^{2+} , Sr^{2+}) та Mg^{2+} | 60 |
| 2.10 КАТІОНИ Ni^{2+} та Co^{2+} | 64 |
| 2.10.1 Об'єкти аналізу | 64 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 2.10.2 | Методи визначення кількісного вмісту Ni^{2+} та Co^{2+} | 66 |
| 2.11 | КАТІОН Cu^{2+} | 69 |
| 2.11.1 | Об'єкти аналізу | 69 |
| 2.11.2 | Методи визначення кількісного вмісту Cu^{2+} | 70 |
| 2.12 | КАТІОН Zn^{2+} | 72 |
| 2.12.1 | Об'єкти аналізу | 72 |
| 2.12.2 | Методи визначення кількісного вмісту Zn^{2+} | 73 |
| 3.1 | АНІОН SO_4^{2-} | 75 |
| 3.1.1 | Об'єкти аналізу | 75 |
| 3.1.2 | Методи визначення кількісного вмісту SO_4^{2-} | 75 |
| 3.2 | АНІОН CO_3^{2-} | 80 |
| 3.2.1 | Об'єкти аналізу | 80 |
| 3.2.2 | Методи визначення кількісного вмісту CO_3^{2-} | 80 |
| 3.3 | АНІОН SiO_3^{2-} | 82 |
| 3.3.1 | Об'єкти аналізу | 82 |
| 3.3.2 | Методи визначення кількісного вмісту SiO_3^{2-} | 82 |
| 3.4 | АНІОН PO_4^{3-} | 84 |
| 3.4.1 | Об'єкти аналізу | 84 |
| 3.4.2 | Методи визначення кількісного вмісту PO_4^{3-} | 85 |
| | Визначення вмісту фосфору молібденовим методом | 87 |
| 3.5 | АНІОНИ ГАЛОГЕНОВОДНЕВИХ КИСЛОТ Cl^- , Br^- , I^- | 88 |
| 3.5.1 | Об'єкти аналізу | 88 |
| 3.5.2 | Методи визначення кількісного вмісту Cl^- , Br^- , I^- | 88 |
| 3.6 | АНІОН NO_3^- | 90 |
| 3.6.1 | Об'єкти аналізу | 90 |
| 3.6.2 | Методи визначення кількісного вмісту NO_3^- | 90 |
| 3.7 | АНІОН NO_2^- | 92 |
| 3.7.1 | Об'єкти аналізу | 92 |
| 3.7.2 | Методи визначення кількісного вмісту NO_2^- | 92 |
| 3.8 | ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ВОДИ У ОБ'ЄКТІ ДОСЛІДЖЕННЯ | 93 |
| 3.9 | ВИЗНАЧЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ФОРМУЛИ СПОЛУКИ..... | 94 |
| | ВИСНОВКИ..... | 96 |
| | Список рекомендованої літератури..... | 97 |
| | ДОДАТКИ | 99 |
| | ДОДАТОК 1 | 99 |
| | Зразок оформлення титульного аркуша курсової роботи..... | 99 |
| | ДОДАТОК 2..... | 100 |
| | Таблиця розчинності солей та основ у воді..... | 100 |
| | ДОДАТОК 3..... | 102 |
| | Об'єкти та рекомендовані методи досліджень | 102 |
| | ДОДАТОК 4 | 103 |
| | Приклад розрахунку кількісного складу речовини | 103 |
| | ДОДАТОК 5..... | 104 |
| | Густина водних розчинів основ та кислот при 18 °С, г/см ³ | 104 |

ВСТУП

Мета і завдання спецпрактикуму

Основний спосіб діагностики стану ґрунтів, рослин, об'єктів навколишнього середовища (вода), складу добрив, меліорантів, продуктів і компонентів біотехнологій є виконання хімічних аналізів з метою визначення їх якісного та кількісного складу. Для проведення таких аналізів майбутній фахівець з біотехнології повинен володіти методикою самостійної підготовки та проведення аналітичних досліджень, включаючи підготовку титрованих та робочих розчинів, виконання аналітичних реакцій концентрування, розділення, осадження, розчинення, титрування тощо. Опанування такими навичками загалом забезпечує спецзавдання з аналітичної хімії для виконання курсової роботи. Крім того, фахівець повинен вміти використовувати результати хімічних аналізів в теоретичних розрахунках з метою пошуку методик аналізу, оцінки їх точності та чутливості, встановлення формул хімічних сполук, розрахунку вмісту поживних елементів в них або приготування з цих речовин титрованих розчинів. До програми спецпрактикуму входить також ознайомлення студентів з основами статистичної обробки аналітичних даних.

Отже, метою спецзавдання з аналітичної хімії є надання можливості студентові застосовувати набуті теоретичні знання та практичні навички для здійснення комплексного аналітичного дослідження, наближеного до виробничого лабораторного експерименту.

Організація виконання завдання з аналітичної хімії

Завдання з аналітичної хімії складається з таких видів роботи:

- Виконання хімічного експерименту в лабораторіях кафедри аналітичної і біонеорганічної хімії та якості води;
- Теоретична робота над літературою з аналітичної хімії у фондах бібліотеки НУБіП України та кафедри;
- Виконання розрахункової частини;
- Написання курсової роботи та складання заліку.

Зміст завдання

Тривалість виконання розрахована на 6 робочих днів – 36 годин, із яких 8-12 годин лабораторного експерименту і 24-26 годин самостійної роботи. Керівниками його є викладачі, які проводять лабораторні заняття з аналітичної хімії : виконання експериментальної роботи в лабораторії під керівництвом викладача та старшого лаборанта та консультування викладачем виконання самостійної роботи, що включає вивчення

теоретичного матеріалу, роботу з літературними джерелами, виконання теоретичних розрахунків.

Типові об'єкти досліджень: сполуки біогенних мікро- та макроелементів, хімічні реактиви різного ступеня чистоти (кваліфікації), мінеральні добрива, премікси тощо, склад яких можна описати формулою.

Після закінчення лабораторних досліджень студенти оформлюють курсову роботу у вигляді звіту про її виконання.

Методичне забезпечення спецпрактикуму

1. Аналітична хімія для аграрних спеціальностей (хімічний аналіз). Навчальний посібник/В.А. Копілевич, В.Є. Косматий, Л.В. Войтенко, Л.М. Абарбарчук, Т.К. Панчук, Л.В. Гаєвська, А.П. Попель, К.О. Чеботько, В.В. Трачевський. – К.: НАУ, 2004. – 300 с.

2. Рекомендована література з аналітичної хімії та методів агрохімічного аналізу з фондів бібліотеки НУБіП України та кафедри.

Загальні положення до виконання курсової роботи

Завершальним етапом вивчення курсу аналітичної хімії є виконання спецзавдання та курсової роботи.

Зв'язок між теоретичним матеріалом і безпосередньою роботою в лабораторії підвищує інтерес до вивчення курсу аналітичної хімії та інших хімічних дисциплін і сприяє формуванню навиків аналітичних досліджень. Курсова робота – це індивідуальна письмова робота навчально-наукового (або виробничо-дослідницького характеру), у якій здійснюється узагальнення питань, що вивчалися протягом 1-4 семестрів в циклі хімічної підготовки. Ця робота відображає рівень теоретичних знань і практичних навичок студента, його здатність до професійної діяльності як фахівця.

До виконання курсової роботи допускаються студенти, які виконали всі вимоги навчального плану.

Основними завданнями курсової роботи є :

1. Закріплення та поглиблення теоретичних знань, набуття навичок самостійної роботи з літературою, вибір методів і методик аналізу;

2. Використання набутих умінь при якісному і кількісному аналізі об'єктів дослідження: мінеральних добрив, ґрунтів, води, а також різних типів індивідуальних сполук (оксидів, кислот, гідроксидів, солей та ін.);

3. Розвиток навичок студента наукового аналізу отриманих результатів власних експериментів;

4. Підготовка висновків і обґрунтування пропозицій і рекомендацій виробничого характеру.

Курсова робота повинна має бути оформлена згідно "Положення про курсовий проект (роботу), розрахунково-графічну роботу, реферат і домашню роботу студентів НУБіП України" і написана українською мовою.

Курсова робота складається із вступу, огляду літератури, експериментальної частини, аналізу отриманих результатів та їх обговорення, висновків. Обсяг курсової роботи не повинен перевищувати 10-15 сторінок друкованого тексту формату А4, набраного шрифтом Times New Roman 14 pt, інтервал 1,5 (без урахування додатків). Дозволяється виконувати роботу у вигляді рукопису.

Витрати навчального часу студента на виконання курсової роботи визначаються робочим навчальним планом. В курсовій роботі не повинно бути переписаних з підручника положень і формулювань, а допускається лише посилання на них.

За достовірність експериментальних даних і розрахункову частину курсової роботи відповідає студент – автор курсової роботи.

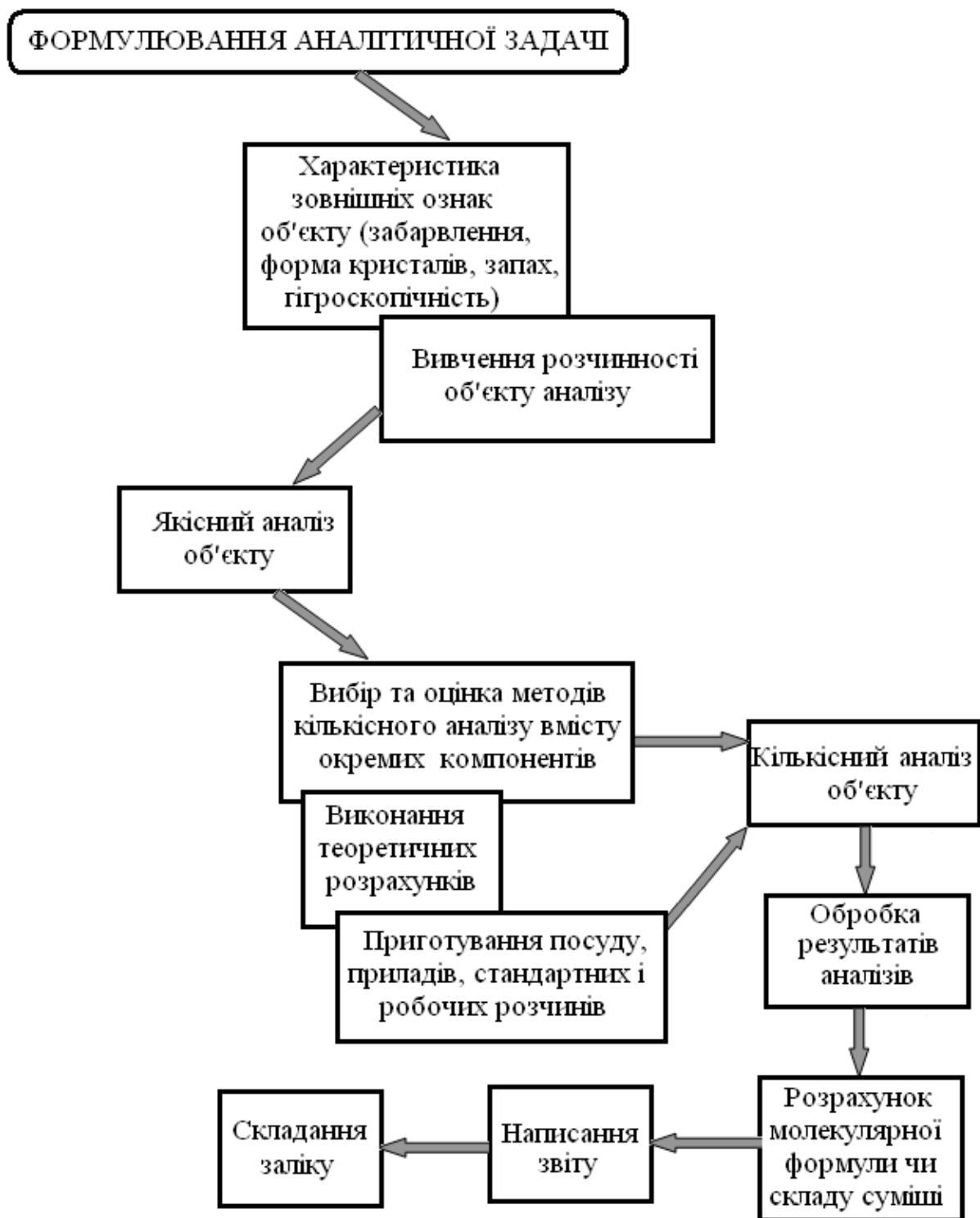
Мета і завдання виконання курсової роботи

Для оцінки стану об'єктів навколишнього середовища, хімічних речовин, складу добрив, меліорантів виконують хімічні аналізи, метою яких є визначення якісного і кількісного складу об'єктів дослідження. Опанування навичками і методиками проведення аналітичних досліджень в цілому забезпечує курс аналітичної хімії. Курсова робота є результатом набутих раніше знань не тільки з предмету аналітичної хімії, але також з загальної, неорганічної, органічної, фізичної і колоїдної хімії, де крім аналітичної частини дослідження студент виконує теоретичні розрахунки, самостійно проводить пошук необхідних методик аналізу, встановлює остаточні формули хімічних сполук, використовує основи статистичної обробки аналітичних даних.

Отже, метою курсової роботи з аналітичної хімії є надання можливості студенту практично застосувати раніше набуті теоретичні знання та навички.

Курсова робота є одним з перших етапів самостійної науково-дослідницької роботи студента, основою для виконання експериментальної дипломної роботи бакалавра.

Студенту пропонується дотримуватися такої структурно-логічної схеми виконання індивідуального завдання спецпрактикуму:



Тематика курсової роботи

Тематика курсової роботи повинна бути актуальною і спрямованою на вирішення завдань відповідно до напрямку майбутньої діяльності фахівця.

В курсовій роботі студент виконує індивідуальні дослідження біогенних мікро- і макроелементів – складових частин мінеральних добрив, індивідуальних солей і їх сумішей, кислот, оксидів та гідроксидів, об'єктів навколишнього середовища. Орієнтовні об'єкти дослідження і

рекомендовані методи дослідження наведені в літературі [1, 2], які забезпечують виконання курсової роботи.

Зміст курсової роботи

Курсова робота виконується студентами на основі глибокого вивчення навчальної і наукової літератури (підручників, посібників, монографій, наукових статей, методичних розробок, тощо) та за результатами їхньої самостійної експериментальної та дослідної роботи.

Курсова робота має містити:

- Вступ з обґрунтуванням теми та завдання курсової роботи;
- Огляд спеціальної та наукової літератури з аналізом стану, перспектив, проблемі напрямів, що вирішуються в роботі;
- Теоретичну частину з методиками і розрахунками вмісту елементів у сполуці (характеристика досліджуваної речовини або об'єктів навколишнього середовища та методів їх аналізу);
- Аналіз, вибір методик і обґрунтування доцільності використання даних методик;
- Результати дослідження та розрахунки з використанням власних результатів дослідження (результати якісного і кількісного аналізу, виведення молекулярної формули сполуки на основі результатів аналізу);
- Висновки;
- Додатки (за необхідністю);
- Список використаної (цитованої) літератури.

Інформаційний матеріал має містити:

- Цифрові результати власних досліджень (результатів гравіметрії, титриметрії) у вигляді таблиць, рисунків;
- Результати математичних розрахунків вмісту компонентів.
- У додатках приводиться:
- Фотознімки, схеми, рисунки, графіки;
- Програми математичних розрахунків.

Організація і керівництво виконанням курсової роботи

Організація і контроль за виконанням курсової роботи покладається на завідувача кафедри аналітичної і біонеорганічної хімії та якості води. Безпосереднє керівництво роботою студента здійснюється керівником - викладачем кафедри, на якій проводиться практикум.

Керівник курсової роботи:

- Видає студенту завдання на виконання курсової роботи, складене ним і затверджене завідувачем кафедри, із зазначеним терміном закінчення роботи;

- Надає студенту допомогу у розробці календарного графіка на період виконання курсової роботи із зазначеним терміном закінчення;
- Може рекомендувати студенту наукову, навчальну та методичну літературу, довідкові матеріали, типові звіти із спецпрактикуму з аналітичної хімії, інші джерела;
- Надає студенту систематичні консультації;
- Контролює виконання курсової роботи.

Курсову роботу студенти виконують в лабораторіях кафедри аналітичної і біонеорганічної хімії та якості води (з використанням бібліотечного фонду кафедри, бібліотеки НУБіП України і ЦНБ тощо).

Завершена курсова робота підписується студентом і подається керівнику. Після аналізу і схвалення курсової роботи керівник вирішує питання про допуск студента до захисту курсової роботи.

У випадку, коли керівник не вважає можливим допустити студента до захисту курсової роботи, це питання розглядається на засіданні кафедри. До захисту курсових робіт допускаються студенти, які виконали всі вимоги навчального плану.

Захист курсових робіт

Захист курсової роботи є формою перевірки рівня знань студента з дисципліни "Аналітична хімія", відповідно до вимог вищої школи. Захист курсової роботи проводиться за участю викладачів кафедри - керівників роботи і завідувача кафедрою. Результати захисту курсової роботи визначаються оцінками "відмінно", "добре", "задовільно" з нарахуванням відповідної кількості балів за модульно-рейтинговою системою, "незадовільно".

Для студента, який при захисті курсової роботи отримав незадовільну оцінку призначається термін повторного захисту.

Оформлення курсової роботи

Текстовий документ (пояснювальна записка) курсової роботи має таку структуру: титульний аркуш, зміст, літературний огляд, основна частина, додатки (якщо вони є), список використаної літератури.

Титульний аркуш

Титульний аркуш є першим аркушем курсової роботи. Оформлюють його згідно зразка, наведеного в **Додатку 1** на аркуші формату А4. Титульний аркуш містить: назву міністерства, до сфери управління якого належить навчальний заклад (Міністерство освіти і науки України), назву навчального закладу (Національний університет біоресурсів і природокористування України), назву факультету (захисту рослин,

біотехнологій та екології), шифр і назву спеціальності або напряму підготовки (101 - Екологія), тему курсової роботи, прізвище і підпис виконавця роботи, рік виконання курсової роботи.

Зміст

До змісту включають: вступ, послідовно перелічені назви всіх розділів, підрозділів, пунктів і підпунктів (якщо вони мають заголовки) звіту, висновки, назви додатків, список використаної (цитованої) літератури і нумерацію сторінок, на яких вони розташовані.

Основна частина

У вступній частині слід коротко викласти оцінку сучасного стану прикладного значення аналітичної хімії, новизну і актуальність роботи, обґрунтувати мету курсової роботи. Вступ розташовують на окремій сторінці. Зміст курсової роботи викладають, поділяючи матеріал на розділи:

- Короткий огляд літератури про основні методи і прийоми аналізу невідомої речовини (або пробу розчину, який аналізують), що включають етапи її розчинення, якісні і кількісні дослідження, оцінку точності вимірювань та розрахунків складу сполук;
- Характеристика досліджуваної речовини та методів її переведення у розчин;
- Результати якісного аналізу;
- Обґрунтування та вибір методів і методик кількісного аналізу об'єкту дослідження (вмісту компонентів);
- Результати кількісного аналізу;
- Розрахункова частина: виведення молекулярної формули сполуки на основі результатів аналізу (приклад наведений в додатку 2 і А);
- Висновки.

Кожен пункт і підпункт повинен містити закінчену інформацію. У висновках підводиться підсумок виконаної роботи. В ньому наводяться одержані результати роботи та рекомендації щодо використання результатів.

Додатки

Додатками можуть бути: таблиці, що доповнюють основний матеріал, формули і розрахунки, опис апаратури і приладів, що використовувались під час вимірів та випробовувань, опис комп'ютерних програм, що використовувались в роботі.

Список використаної літератури

До списку літератури включають всі використані джерела: підручники, навчальні і методичні посібники, довідники, монографії, періодичні видання, наукові праці, тощо. Їх нумерують наскрізно арабськими цифрами в тому порядку, в якому вони згадуються в тексті.

Приклад оформлення посилань:

Приклад оформлення списку літератури:

1. Аналитическая химия кобальта / И.В. Пятницкий. – М.: Наука, 1965. – 243 с.

2. Посібник до виконання спецпрактикуму з аналітичної хімії / Л. В. Войтенко, В. А. Копілевич., В. Є. Косматий [та ін.]. - Київ : НАУ. – 2003. – 92 с.

3. Войтенко Л. В., Копілевич В. А. Особливості визначення фторидів у питній воді з використанням фторселективного електроду // Аграрна наука і освіта. – 2005. – Т. 6, №32. – С. 34-41.

Загальні вимоги до оформлення текстових документів курсової роботи

Пояснювальна записка курсової роботи оформляється згідно до вимог (державний стандарт ДСТУ 3008:2015 Інформація та документація. Звіти у сфері науки і техніки. Структура та правила оформлювання) і виконується на одному боці аркушу паперу формату А4 (297 x 210 мм) українською мовою одним із наведених нижче способів:

- Комп'ютерним (Times New Roman 14), інтервал 1,5 поля: ліве – 20 мм, праве, верхнє, нижнє – 10 мм;
- Рукописним: цифри і літери писати чітко (висота літер і цифр не менше 2,5 мм).

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ ПРИ ВИКОНАННІ ЛАБОРАТОРНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

1. Перед початком роботи в лабораторії слід визначити ціль дослідження, намітити план її реалізації. Теоретична підготовка до лабораторного хімічного експерименту – це частина самостійної домашньої роботи студента. Крім питань з теорії в конспекті повинні будуть записані методики проведення дослідів.

2. Робоче місце тримати в чистоті і порядку, строго виконувати правила техніки безпеки. На столі не тримати зайвих речей.

3. Працювати в хімічній лабораторії в захисному халаті.

4. Раціонально організовувати роботу. Під час операцій кип'ятіння, упарювання, прокалювання і ін., не витратити даремно час, виконувати іншу підготовчу роботу, вести записи.

5. Процеси нагрівання вести акуратно, не направляти отвори хімічного посуду на себе і товаришів.

6. Не нахилитись обличчям над рідиною, що нагрівається і речовинами, які сплавляються, щоб запобігти потрапляння бризок на обличчя.

7. Під час роботи з центрифугою виконувати правила:

а) Гнізда центрифуги загрузити пробірками рівномірно, слідкувати, щоб центрифуга була врівноважена, користуватись тільки спеціальними центрифужними пробірками;

б) Включати прилад тільки при закритій кришці;

в) Відкривати кришку тільки після повної зупинки центрифуги;

г) При одночасному центрифугуванні декількох пробірок гнізда приладу повинні бути пронумеровані;

д) Не користуватись несправною центрифугою.

8. Реактиви, газ, дистильовану воду, електроенергію використовувати економно і за дозволом старшого лаборанта.

9. Всі досліді з отруйними, неприємно пахучими і концентрованими речовинами проводити під витяжною шафою.

10. Досліді з легкозаймистими речовинами проводити далі від вогню.

11. Дія визначення запаху розчину направляти повітря до себе рухом руки. Отруйні леткі речовини нюхати не можна.

12. Під час користування реактивами дотримуватись правил:

а) Склянки загального користування тримати закритими і відкривати лише під час користування;

б) Не виймати склянки з реактивами із штативу, виконувати реакції шляхом піднесення пробірок до необхідних склянок;

в) Загальний об'єм розчину в пробірці не повинен перевищувати 1/3 її об'єму, сухі солі набирають шпателем або сухою пробіркою в кількості, яка закриває лише дно пробірки;

г) Невикористані реактиви не висипати і не виливати в ті ж склянки, з яких вони взяті;

д) Залишки розчинів, що містять срібло, ртуть, свинець, бром, йод виливають в спеціальні зливні склянки під витяжною шафою;

є) Працювати з лугами (подрібнення, приготування сумішей і ін.) потрібно обережно, захищаючи очі захисними окулярами.

13. При опіках полум'ям, кислотами, лугами, отруєнні, потраплянні в очі агресивних речовин негайно звернутись до викладача або лаборанта. Уражене кислотою місце промити великою кількістю водопровідної води а потім спиртовим розчином таніну або 5% розчином гідрокарбонату натрію. Уражене місце концентрованими лугами спочатку змивають великою кількістю води, розчином таніну або 3% розчином перманганату калію або 1-2% розчином оцтової кислоти. При потраплянні бризок кислоти або лугу в очі негайно промити уражене око великою кількістю води кімнатної температури, залишки кислоти можна нейтралізувати 3% розчином гідрокарбонату натрію, а лугу – 2% розчином борної кислоти, після чого звернутись до лікаря. На місце уражене термічним опіком накласти пов'язку спиртового розчину таніну, або 3% розчином перманганату калію, а потім пов'язку з маззю від опіків.

14. Без дозволу викладача не проводити не заплановані досліди.

15. Розбавлення концентрованих кислот проводять доливанням кислоти у воду, а не навпаки.

16. В хімічній лабораторії заборонено їсти і визначати хімічні речовини на смак.

17. Виконання роботи фіксується в спеціальному зошиті лабораторному журналі, не допускається записи в інших зошитах і чернетках. Записи в журналі містять теоретичне обґрунтування експерименту, умови проведення дослідів, рівняння реакцій, результати спостережень.

18. Після закінчення роботи привести в порядок своє робоче місце, відключити обладнання, газ, світло, воду.

ОЦІНЮВАННЯ ВИКОНАННЯ СПЕЦЗАВДАННЯ ЗА МОДУЛЬНО-РЕЙТИНГОВОЮ СИСТЕМОЮ

| № модулю | Зміст модулю | Рейтингова оцінка, бали | Кількість годин |
|----------|---|-------------------------|-----------------|
| 1 | Визначення якісного складу об'єкту дослідження | 10 | 4 |
| | Вибір методів та методик кількісного аналізу об'єкту дослідження і виконання кількісного аналізу | 20 | 20 |
| | Проведення розрахунків та визначення молекулярної формули речовини. Оцінка точності аналітичних визначень | 20 | 4 |
| | Оформлення звіту в формі курсової роботи | 20 | 8 |
| | ВСЬОГО: | 70 | 36 |
| | Оцінка якості курсової роботи | 30 | |
| | Разом: | 100 | |

Згідно до “Положення про модульно-рейтингову систему навчання студентів та оцінювання їх знань”, рейтинг з дисципліни $R_{\text{дис}}$ визначається в балах відповідно до загальної кількості годин. Для допуску до іспиту або заліку студенту необхідно набрати мінімальну кількість балів для засвоєння матеріалу, що складає 60% від сумарної рейтингової оцінки змістових модулів - $R_{\text{ОМ}}$. Шкала оцінки визначається наступним чином:

| Оцінка національна | Оцінка ECTS | Визначення ECTS | Рейтинг, бали |
|----------------------|-------------|--|---------------|
| Зараховано | A | Відмінно - відмінне виконання лише з незначною кількістю помилок | 90-100 |
| | B | Дуже добре - вище середнього рівня з кількома помилками | 82-89 |
| | C | Добре - в загальному правильна робота з певною кількістю грубих помилок | 74-81 |
| | D | Задовільно - непогано, але зі значною кількістю недоліків | 64-73 |
| | E | Достатньо - виконання задовольняє мінімальні критерії | 60-63 |
| Не зараховано | FX | Незадовільно з можливістю повторного складання | 35-59 |
| | F | Незадовільно з обов'язковим повторним вивченням дисципліни | 01-34 |

1. ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ РЕЧОВИН

1.1 ЯКІСНІ ВИЗНАЧЕННЯ

Якісний аналіз об'єкту дослідження складається з ряду операцій:

- Попередні дослідження;
- Відкриття катіонів;
- Відкриття аніонів.

Об'єкт аналізу може бути:

- Твердою речовиною (солі, розчинні чи нерозчинні у воді, гідроксиди, оксиди, метали у вільному стані);
- Розчином (солі, луги, кислоти, вода).

Об'єкт аналізу можна віднести до однієї з двох категорій:

- Розчинні у воді речовини;
- Нерозчинні у воді речовини.

До першої категорії речовин відносяться (в межах тих об'єктів аналізу, що вивчаються студентами згідно навчального плану): всі солі амонію і лужних металів, більшість солей галогеноводневих, азотної, азотистої та оцтової кислот, а також деякі сульфати та сульфіти (див. Додаток 2 - Таблицю розчинності солей та основ у воді).

Друга категорія речовин включає метали у вільному стані, оксиди, гідроксиди металів та карбонати, фосфати, силікати, борати, молібдати ряду металів (за виключенням лужних) і деякі інші солі (див. **Додаток 2**).

Нерозчинні у воді речовини можуть бути двох типів: 1) власне нерозчинні, 2) сполуки, що при розчиненні гідролізують з утворенням осадів гідроксидів чи основних солей. Перший тип нерозчинних у воді речовин характеризується тим, що при обробці водою вони не змінюють зовнішній вигляд і при відстоюванні порівняно легко осідають на дно пробірки. Особливістю другого типу речовин є те, що при обробці водою утворюються аморфні осади (особливо при нагріванні), які осідають на дно пробірки довгий час.

Переважає більшість нерозчинних у воді сполук переходить у розчин при їх обробці (на холоді чи при нагріванні) розведеними чи концентрованими мінеральними кислотами. При цьому в розведених HCl і HNO_3 легко розчиняється більшість оксидів і гідроксидів металів та майже всі солі слабких кислот. Концентровані HNO_3 чи H_2SO_4 розчиняють більшість металів. Продукти реакції залежать від активності металу.

Ряд речовин із категорії нерозчинних у воді переходять у розчин також під дією лугів чи розчину аміаку (ZnO , Al_2O_3 , ZnCO_3 , AlPO_4 ,

Ag₂CO₃, Cu(OH)₂ та інші) за рахунок їх амфотерних властивостей або утворення координаційних сполук.

Хід аналізу речовини, розчинної чи нерозчинної у воді, різний, а тому перед початком дослідження необхідно спочатку встановити, до якої категорії відноситься об'єкт аналізу.

Якісний аналіз досліджуваної речовини (об'єкт аналізу) виконується у дві стадії. Спочатку проводять попередні дослідження, які часто дозволяють правильно визначити напрямок подальшої роботи, а потім переходять до систематичного аналізу катіонів і аніонів.

1.1 Попередні дослідження

1. *Форма, величина та забарвлення кристалів (або полікристалів).* Якщо невідома речовина - розчин, потрібно звернути увагу на його забарвлення.

Форму кристалів та їх величину можна визначити за допомогою мікроскопу. Розрізняють кристали моноклінної, триклинної, тетрагональної, гексагональної, ромбічної та кубічної сингонії. Кристали бувають також голчастими, що видно неозброєним оком.

Забарвлення речовини у більшості випадків зумовлює катіон d-металу. Так, синій, блакитний, зелений колір кристалічної сполуки може свідчити про наявність у ній Cu²⁺, рожевий, бузковий - Co²⁺, блідо-рожевий - Mn²⁺, світло-зелений - Ni²⁺, сірувато-зелений - Fe²⁺, бурий - Fe³⁺.

Оксиди ряду металів також мають специфічне забарвлення (наприклад, PbO - жовтий, CoO - коричневий, Fe₂O₃ - червоно-коричневий, NiO - темно-зелений тощо). Часто забарвлені йодиди, що можуть мати жовтий або коричневий колір за рахунок розкладу солі з виділенням вільного I₂ при зберіганні.

2. *Запах.* Характерний запах мають солі та гідроксид амонію (нашатирий спирт), ацетати, сульфіти (різкий, подібний до запаху при запалюванні сірників).

3. *Гігроскопічність речовини.* Гігроскопічністю називають здатність хімічної сполуки вбирати воду, поглинаючи її з повітря. При цьому розрізняють речовини *негігроскопічні*, що залишаються сухими та розсипчастими, їх кристали не злипаються навіть при тривалому зберіганні при доступі повітря.

Гігроскопічні речовини інтенсивно вбирають вологу, самі при цьому розпливаються або злипаються в монолітну частину.

Негігроскопічні оксиди, карбонати, сульфати, сульфіти, середні фосфати, хлориди. До категорії сильно гігроскопічних відносяться тверді нітрати (наприклад, аміачна селітра NH_4NO_3 може злипнутись у монолітну масу яку неможливо розбити), нітри, галогеніди, ацетати, кислі фосфати, тверді луги.

Гідроксиди ряду металів (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} тощо) амфотерні, нестабільні, тому для них показник гігроскопічності не має змісту. Таким чином, інформація про гігроскопічність об'єкту аналізу дає можливість передбачити його склад.

4. *Проба на розчинність* (якщо досліджуваний об'єкт – тверда речовина).

Починають дослідження з вивчення розчинності зразку в дистильованій воді. Для цього беруть незначну кількість речовини (0,15-0,25 г) і розчиняють в 6-8 мл дистильованої H_2O на холоді або за необхідності, при нагріванні.

Якщо речовина не розчиняється у воді (або розчиняється в ній погано), досліджують її розчинність на холоді і при нагріванні в такому порядку:

- В розведеній оцтовій кислоті;
- В концентрованій оцтовій кислоті;
- В розведеній хлоридній кислоті;
- В концентрованій хлоридній кислоті;
- В розведеній нітратній кислоті;
- В концентрованій нітратній кислоті;
- В "царській горілці" (суміші 1 частини концентрованої азотної і 3 частин концентрованої хлоридної кислот).

Зрозуміло, що коли об'єкт дослідження розчинився, наприклад, в розведеній HCl , не потрібно вивчати його розчинність у більш сильних кислотах.

При розчиненні в кислотах сполук потрібно пам'ятати, що деякі катіони при взаємодії із соляною та сірчаною кислотами утворюють осадки малорозчинних хлоридів чи сульфатів. Для речовин, що містять аніони летких кислот (карбонати, сульфіти) розчинення у кислоті супроводжується виділенням газу чи появою характерного запаху.

5. *Визначення рН отриманого розчину.*

рН визначають за допомогою універсального лакмусового паперу:

1. В кислому розчині (при значеннях рН 1-3) аніони CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , NO_2^- відсутні, так як їх солі у такому середовищі розкладаються з виділенням

газів. В сильнокислому розчині відсутні також солі лужних та лужноземельних металів слабких кислот: оцтової, борної, кремнієвої, середні солі фосфорної кислоти. В кислому розчині не можуть бути присутні одночасно окисники та відновники;

2. Кисла реакція водного розчину свідчить, що об'єкт аналізу може бути кислотою (рН=1-2) або сіллю слабкої основи і сильної кислоти (AlCl_3 , NH_4Cl , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), якщо рН=4-6;

3. Лужна реакція водного розчину свідчить, що об'єкт аналізу – луг (рН=11-12) або сіль слабкої кислоти і сильної основи (Na_2CO_3 , Na_3PO_4 , CH_3COOK тощо), якщо рН=8-10. В лужному середовищі відсутні солі слабких основ і сильних кислот;

4. Нейтральна реакція розчину вказує, що об'єкт аналізу може бути: сіллю сильної основи і сильної кислоти або сіллю слабкої основи і слабкої кислоти (KCl , Na_2SO_4 , CaCl_2 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$), вода.

Результати попередніх досліджень потрібно підтвердити систематичним аналізом.

Якщо об'єкт аналізу розчинили в кислоті, то слід позбутися надлишку введеної кислоти випарюванням. Для цього кислий розчин переносять у фарфорову чашку і випаровують насухо. Сухий залишок розчиняють в 1-2 мл дистильованої води і в цьому розчині проводять відкриття катіонів.

Аналіз починають із відкриття катіонів, так як після цього можна прогнозувати склад аніонної складової об'єкту аналізу.

1.2 Відкриття катіонів

Відкриття проводять до одержання першої позитивної реакції, виходячи із припущення, що сполука складається з одного катіону і одного аніону.

1. Проба на присутність катіонів IV групи.

До окремої порції розчину додати груповий реактив – 2 N HCl. Поява білого **осаду 1** свідчить що катіон належить до IV групи (Pb^{2+} або Ag^+ .)

Визначення Pb^{2+} .

Осад 1 відцентрифугувати і обробити гарячою дистильованою H_2O при перемішуванні. Повторно відцентрифугувати, злити маточний розчин і подіяти на нього розчином KI. Утворення жовтого осаду PbI_2 свідчить про наявність Pb^{2+} .

Визначення Ag^+ .

Осад 1 обробити декількома краплями конц. NH_4OH та перемішати, суміш відцентрифугувати. Злити маточний розчин, подіяти на нього 2 N HNO_3 (до $\text{pH} = 2-3$). За наявності Ag^+ випадає білий осад.

2. Проба на присутність катіонів III та II груп.

До окремої порції досліджуваного розчину додати груповий реактив $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Якщо утворився осад, то катіон належить до III чи II групи. Одержаний осад обробити декількома краплями конц. NH_4OH . Якщо при цьому осад розчинився, то катіон належить до III групи, якщо ні – до II групи.

Проба на присутність Ca^{2+} та Sr^{2+} (потрібна лише за встановленої наявності II групи катіонів). До окремої порції розчину задачі додати 20%-ний розчин H_2SO_4 та 2-3 краплі ацетону, суміш нагріти. Утворення білого осаду вказує на присутність Ca^{2+} чи Sr^{2+} .

Визначення Sr^{2+} .

До окремої порції досліджуваного розчину додати насичений розчин $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Суміш нагріти – утворення білого осаду вказує на присутність Sr^{2+} .

Визначення Ca^{2+} .

Якщо в попередній пробі осад не утворився, то до розчину речовини додати 2-3 краплі 2 N розчин $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ – утворення білого осаду вказує на присутність Ca^{2+} .

Якщо проба на присутність Ca^{2+} та Sr^{2+} негативна, то слід продовжити пошук катіону III та II групи у такій послідовності (враховуючи попередні результати стосовно розчинності фосфатів катіонів III та II груп у конц. NH_4OH).

Визначення Fe^{2+} – реакцією із $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($\text{pH} = 4-6$);

Визначення Fe^{3+} – реакцією із $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($\text{pH} = 5-6$);

Визначення Mn^{2+} – реакцією із $\text{NaBiO}_3 + 2 \text{N HNO}_3$;

Визначення Co^{2+} – реакцією із NH_4SCN в ацетоні;

Визначення Ni^{2+} – реакцією із диметилглюксимом $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ + конц. NH_4OH ;

Визначення Al^{3+} – реакцією із $\text{NaOH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ (твердим) при нагріванні;

Визначення Zn^{2+} – реакцією із $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;

Визначення Cu^{2+} – реакцією із конц. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (надлишком).

3. Проба на присутність катіонів I групи.

Визначення NH_4^+ – реакцією із NaOH при нагріванні;

Визначення K^+ – реакцією із $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$;

Визначення Na^+ – реакцією із цинкураніацетатом $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$ або з $K[Sb(OH)_6]$;

Визначення Mg^{2+} – реакцією із $Na_2HPO_4 + NH_4OH + NH_4Cl$.

При виконанні якісних реакцій відкриття катіонів потрібно звернути увагу на умови їх проведення, зокрема, на значення рН.

1.3 Відкриття аніонів

Після визначення катіону, враховуючи розчинність об'єкту аналізу в певному розчиннику (вода чи кислота), роблять припущення про можливість встановлення аніону.

Відкриття аніонів в деяких випадках потребує спеціальної підготовки проби об'єкту аналізу. Справа в тому, що безпомилкове відкриття аніонів можливе лише в присутності катіонів K^+ , Na^+ , NH_4^+ , а катіони II-IV груп заважають відкриттю аніонів. Тому для їх виділення і переводу всіх об'єктів аналізу в натрієві солі пробу кип'ятять із розчином карбонату натрію Na_2CO_3 (содова витяжка). При цьому катіони II-IV груп осаджуються у вигляді карбонатів (або гідроксидів).

Содова витяжка. Приблизно 0,1 г об'єкту аналізу змішати у фарфоровому тиглі з 0,4 г хімічно чистого безводного Na_2CO_3 , додати 45-50 крапель дистильованої води, суміш прокип'ятити 5-6 хв., додаючи H_2O до початкового об'єму суміші. Вміст тигля перенести в центрифужну пробірку і відділити осад. Одержаний розчин називають содовою витяжкою – в ній і відкривають аніони I-III груп. Перед тим, як приступити до аналізу аніонів, содову витяжку нейтралізують оцтовою кислотою для видалення надлишку карбонату натрію. Починають аналіз содової витяжки з проб на I та II групу аніонів в окремих порціях розчину. Але, так як іон CO_3^{2-} був введений в розчин при приготуванні содової витяжки, його відкривають при дії HCl на невелику порцію сухої речовини.

1. Відкриття аніонів I групи

До окремої порції об'єкту аналізу чи содової витяжки з нього додати груповий реактив $BaCl_2$. Якщо утворився **осад 2**, то аніон відноситься до I групи.

*Визначення SO_4^{2-} – на **осад 2** діють 2 N HCl , якщо осад не розчинився - присутній іон SO_4^{2-} .*

*Визначення SO_3^{2-} – до частини **осаду 2**, одержаного при дії $BaCl_2$, додати 2 N HCl і швидко закрити корком із газовивідною трубкою, кінець якої занурений у пробірку з підкисленим розчином $KMnO_4$. Розчин $KMnO_4$ знебарвився – є SO_3^{2-} .*

Визначення CO_3^{2-} – при дії 2 N HCl **осад 2** розчинився з виділенням пухирців газу – присутній аніон CO_3^{2-} .

Визначення PO_4^{3-} – при дії 2 N HCl **осад 2** розчинився без виділення газу. Можна передбачити, що це PO_4^{3-} . Тоді в окремій порції вихідного розчину виконати реакцію відкриття PO_4^{3-} із молібденовою рідиною при нагріванні.

Визначення SiO_3^{2-} – до 5 - 7 крапель розчину об'єкту аналізу додати 2-3 краплі 2 N NH_4OH і 3-4 краплі насиченого NH_4Cl , суміш нагріти декілька хвилин на водяній бані. Утворення драглистого осаду кремнієвої кислоти вказує про наявність іону SiO_3^{2-} .

Визначення $B_4O_7^{2-}$ – 5-7 крапель розчину об'єкту аналізу в фарфоровій чашці випарити насухо, додати 3-5 крапель конц. H_2SO_4 і 6-7 крапель етилового спирту. Пару над сумішшю підпалити. Зелене забарвлення полум'я свідчить про наявність іону $B_4O_7^{2-}$.

Визначення MoO_4^{2-} – 6-7 крапель розчину об'єкту аналізу в фарфоровій чашці випарити насухо, додати 10-12 крапель 6 N NH_4OH та 6%-ний розчин H_2O_2 . У присутності MoO_4^{2-} розчин забарвлюється в червоний колір.

Якщо при дії $BaCl_2$ осад не випав – I група аніонів відсутня, пошук продовжують у II групі аніонів.

2. Відкриття аніонів II групи.

До окремої порції розчину об'єкту аналізу додати груповий реактив $AgNO_3$ в присутності 2 N HNO_3 . Якщо утворився білий (жовтувато-білий) **осад 3**, то в розчині присутній аніон II групи.

Визначення Cl^- – якщо **осад 3** розчиняється в концентрованому аміаку, при додаванні до утвореного розчину 2 N HNO_3 спостерігається поява каламуті – присутній Cl^- .

Визначення Br^- та I^- – до окремої порції досліджуваного розчину додати хлорну воду й бензен. Якщо верхній шар бензену забарвився в жовтий колір – є Br^- , якщо у фіалковий – I^- .

Якщо при дії групового реактиву осад не випав (II група аніонів відсутня), пошук продовжують у III групі аніонів.

3. Відкриття аніонів III групи.

В окремих порціях досліджуваного розчину проробити реакції:

Визначення NO_3^- – із насиченим $FeSO_4$ та конц. H_2SO_4 ;

Визначення NO_2^- – із $KI + CH_3COOH +$ крохмаль.

Приклади послідовності аналізу розчинних та малорозчинних у воді речовин наведено в [1, с. 124-134].

1.4 Висновки з результатів якісних визначень

Виконавши якісні дослідження, можна встановити наявність катіону та аніону в об'єкті аналізу. Проте однозначно встановити формулу речовини в ряді випадків не можливо. Наприклад, в об'єкті аналізу виявлені катіон Cu^{2+} та аніон CO_3^{2-} . Аналіз довідкових даних [2] свідчить, що такому якісному складу може відповідати дві речовини: $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (лазурит) та $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ (малахіт). Розрізнити ці речовини можна за забарвленням – перша синього, а друга – зеленого кольору. Проте для аналізу може бути видана суміш цих двох речовин. Очевидно, тільки результати кількісного аналізу можуть однозначно встановити склад об'єкту аналізу. Схожа ситуація виникає, коли аналізують гігроскопічні чи хімічно нестійкі сполуки. Наприклад, оксиди та гідроксиди металів, особливо лужноземельних та магнію; вони при тривалому зберіганні реагують з атмосферним вуглекислим газом і практично завжди містять домішку карбонату.

Отже, виконавши якісний аналіз об'єкту аналізу, необхідно проаналізувати дані літератури (наприклад, [2] чи аналогічних довідників з хімії) стосовно складу, зовнішнього вигляду, розчинності, величин температур зневоднення, плавлення, кипіння сполук, що містять виявлені катіони та аніони. Ця інформація потрібна для подальшого вибору методів та методик кількісного аналізу об'єкту дослідження.

2 МЕТОДИКИ КІЛЬКІСНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ КАТІОНІВ

2.1 КАТІОН АМОНІЮ NH_4^+

2.1.1 Об'єкти аналізу

Неорганічні сполуки, які містять катіон амонію, практично всі добре розчиняються у воді (див. **Додаток 2**). Ряд речовин використовують як мінеральні добрива, джерела мікроелементного живлення рослин та тварин. З можливих об'єктів аналізу можна вказати такі сполуки, що містять NH_4^+ :

| Формула сполуки | Назва | Молярна маса, г/моль | Зовнішній вигляд |
|---|--------------------------------|----------------------|---|
| $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Тетраборат амонію, тетрагідрат | 363,38 | Безбарвні тетрагональної форми кристали |
| NH_4Br | Бромід амонію | 97,95 | Безбарвні кубічної форми кристали |
| $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ | Карбонат амонію | 96,09 | Безбарвні кубічної форми кристали |
| NH_4Cl | Хлорид амонію | 53,49 | Безбарвні кубічної форми кристали |
| NH_4HCO_3 | Гідрокарбонат амонію | 79,06 | Безбарвні ромбічної форми кристали |
| $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ | Дигідрофосфат амонію | 115,03 | Безбарвні тетрагональної форми кристали |
| $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ | Гідрофосфат амонію | 132,06 | Безбарвні моноклінної форми кристали |
| NH_4HSO_4 | Гідросульфат амонію | 115,11 | Безбарвні ромбічної форми кристали |
| NH_4I | Йодид амонію | 144,94 | Безбарвні кристали, що розпливаються на повітрі |
| NH_4NO_2 | Нітрит амонію | 64,04 | Жовтувато-білі кристали |
| NH_4NO_3 | Нітрат амонію | 80,04 | Безбарвні кристали ромбічної форми |
| $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | Сульфат амонію | 132,16 | Безбарвні кристали ромбічної форми |
| NH_4OH | Гідроксид амонію | 35,05 | Існує тільки в розчині |

Крім того, катіон амонію та аміак входять до складу чисельних подвійних та комплексних сполук. Наприклад, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ є представником так званих галунів – подвійних солей амонію та іншого двох- чи тривалентного металу; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ – гексаамінодибромід нікелю(II) – представник амінокомплексних сполук. Перелік та характеристики таких сполук можна знайти [2]. Особлива ознака сполук амонію – характерний запах.

2.1.2 Методи визначення кількісного вмісту NH_4^+

Відомі такі основні способи визначення вмісту NH_4^+ :

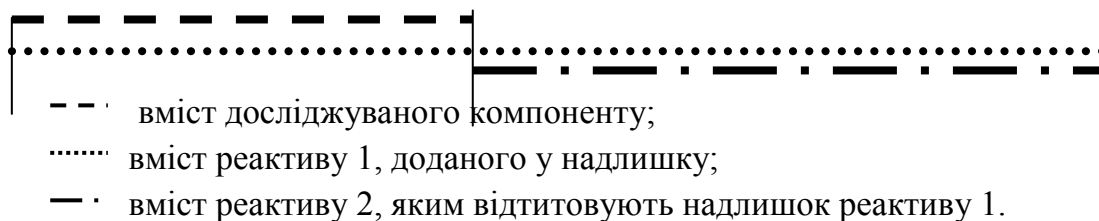
1. Титриметричний метод нейтралізації [3, 4];
2. Фотометричне визначення з реактивом Несслера [5];
3. Модифіковане титриметричне визначення за методом К'ельдаля (із використанням апарата Сереньєва – переважно для органічних сполук) та солей слабких кислот [5];
4. Титриметричне визначення з формальдегідом [3].

Іон амонію відповідає дуже слабкій основі ($\text{p}K=9,24$), тому неможливе пряме титрування його у розчині з кислотно-основним індикатором. Найчастіше вміст амонію визначають методом зворотного титрування чи титрування методом заміщення.

Титриметричне визначення вмісту NH_4^+ методом нейтралізації

1. Принцип методу:

Аналіз виконується **методом зворотного титрування**. Принцип полягає в тому, що до розчину досліджуваного компонента додають надлишок титрованого реагенту (*реактив 1*). Частина останнього залишається після реакції з досліджуваним компонентом такою, що не прореагувала і її відтитровують *реактивом 2*. Вміст досліджуваного компонента визначається за різницею. Схематично даний метод можна зобразити наступним чином:



Принцип методу полягає в тому, що до розчину амонійної солі додають певний об'єм розчину NaOH (відомої концентрації) – титрований розчин, взятий у надлишку, і нагрівають:



Коли сіль амонію вся розкладеться, аміак повністю звітриться, визначають залишок NaOH , шляхом титрування кислотою, в присутності індикатора метилового оранжевого: $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.

За різницею між початковою кількістю лугу та тією, що визначена титруванням кислотою, вираховують, скільки NaOH використано на розкладення амонійної солі і скільки було власне солі амонію.

Фенолфталеїн у якості індикатора не рекомендується, так як можлива погіршеність результату визначення за рахунок взаємодії лугу із CO_2 .

2. Посуд та пристосування:

- Годинникове скельце;
- 2-3 конічні колби для титрування на 250-300 мл;
- Бюретка на 25 чи 50 мл, закріплена на штативі;
- Піпетка на 20 чи 25 мл;
- Синій чи універсальний лакмусовий папір;
- Електроплитка;
- Промивалка з дистильованою водою;
- Аналітичні терези.

3. Реактиви:

- Розчин HCl зі встановленою нормальною концентрацією (як установити концентрацію кислоти, див. [1]);
- Розчин NaOH із встановленою нормальною концентрацією, див. [1];
- Індикатор метиловий оранжевий.

4. Порядок роботи

Приготування наважки вихідної речовини залежить від концентрації робочого розчину HCl . Якщо для аналізу використовується 0,1 N розчин хлоридної кислоти, то і розчин солі потрібно приготувати приблизно такої ж концентрації.

Розрахунок наважки солі:

$$m_{\text{солі}} = N \cdot V_{\text{колби}} \cdot E_{\text{солі}},$$

де N – нормальна концентрація розчину солі, яку аналізують, г-екв/л;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм мірної колби для приготування розчину, л;

$E_{\text{солі}}$ – еквівалентна маса солі, г/г-екв.

В конічну колбу для титрування піпеткою перенести аліквоту розчину солі амонію ($V_{\text{проби}}$), додати 40 мл титрованого розчину NaOH , колбу поставити на електроплитку, довести розчин до кипіння. Повноту видалення аміаку перевірити не раніш, чим через 15 хв. після початку кипіння. Для цього в пари, що виділяються, внести вологий лакмусовий папірець, він не повинен синіти. Якщо ж забарвлення виявиться, продовжити кип'ятіння. У випадку, коли розчин буде сильно википати, додавати дистильовану воду, в кількості, щоб об'єм розчину став приблизно початковим. Упевнившись у повноті видалення аміаку, колбу з розчином обережно охолодити, додати дистильованої води до початкового об'єму. Додати 3-5 крапель метилового оранжевого і відтитрувати

надлишок NaOH розчином HCl. Повторити визначення декілька разів до одержання результатів, що відрізняються не більш ніж на 0,1 мл.

Вміст NH₃ у об'єкті аналізу розрахувати за формулою:

$$\% (\text{NH}_3) = \frac{(\text{N}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) - \text{N}(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})) \cdot E(\text{NH}_3) \cdot V_{\text{колби}} \cdot 100\%}{1000 \cdot V_{\text{проби}} \cdot m_{\text{солі}}},$$

де N(NaOH) – нормальна концентрація розчину лугу, г-екв/л;

N (HCl) - нормальна концентрація розчину хлоридної кислоти, г-екв/л;

E (NH₃) – еквівалентна маса аміаку, 17,03 г/г-екв;

V_{колби} – об'єм колби, мл;

V_{проби} - об'єм проби, мл;

m_{солі} – наважка солі, г.

УВАГА: Даний метод можна застосовувати тільки для визначення вмісту амонію в солях, утворених сильними кислотами (сульфаті, хлориді, нітраті тощо).

2.2 КАТІОН КАЛІЮ K⁺

2.2.1 Об'єкти аналізу

Неорганічні сполуки, які містять катіон калію, практично всі добре розчиняються у воді (див. Додаток 2). Ряд сполук калію природного походження використовують як мінеральні добрива. Можливі об'єкти аналізу наведені в таблиці.

Крім того, катіон K⁺ входить до складу численних подвійних та комплексних сполук. Перелік та характеристики їх можна знайти у літературі [2].

| Формула сполуки | Назва | Молярна маса, г/моль | Зовнішній вигляд |
|---|------------------------------|----------------------|---|
| K ₂ B ₄ O ₇ ·5H ₂ O | Тетраборат калію пентагідрат | 323,54 | Безбарвні гексагональної форми кристали |
| K ₂ B ₄ O ₇ ·8H ₂ O | Тетраборат калію октагідрат | 377,58 | Безбарвні моноклінної форми кристали |
| KBr | Бромід калію | 119,01 | Безбарвні кубічної форми кристали |
| K ₂ CO ₃ | Карбонат калію | 138,21 | Безбарвні моноклінної форми кристали |
| K ₂ CO ₃ ·2H ₂ O | Карбонат калію дигідрат | 174,24 | Безбарвні ромбічної форми кристали |
| 2K ₂ CO ₃ ·3H ₂ O | Карбонат калію тригідрат | 330,47 | Безбарвні моноклінної форми кристали |
| KCl | Хлорид калію | 74,56 | Безбарвні кубічної форми кристали |

| | | | |
|---------------------------|----------------------|--------|---|
| KHCO_3 | Гідрокарбонат калію | 100,12 | Безбарвні моноклінної форми кристали |
| KH_2PO_4 | Дигідрофосфат калію | 136,09 | Безбарвні ромбічні чи тетрагональні кристали, що розпливаються на повітрі |
| K_2HPO_4 | Гідрофосфат калію | 174,18 | Безбарвні кристали, що розпливаються на повітрі |
| K_3PO_4 | Фосфат калію | 212,28 | Безбарвні ромбічної форми кристали, що розпливаються на повітрі |
| KHSi_2O_5 | Гідродисилікат калію | 183,07 | Безбарвні ромбічної форми кристали |
| K_2SiO_3 | Метасилікат калію | 154,29 | Безбарвні аморфна речовина |
| KHSO_4 | Гідросульфат калію | 136,17 | Безбарвні моно клинні чи ромбічні кристали, що розпливаються на повітрі |
| K_2SO_4 | Сульфат калію | 101,11 | Безбарвні кристали ромбічної форми |
| KI | Йодид калію | 166,01 | Безбарвні кубічної форми кристали, що розпливаються на повітрі. |
| KNO_2 | Нітрит калію | 85,11 | Безбарвні моноклінної форми кристали, що розпливаються на повітрі |
| KNO_3 | Нітрат калію | 80,04 | Безбарвні кристали ромбічної чи тригональної форми |
| KOH | Гідроксид калію | 56,11 | Білі кристали, що розпливаються на повітрі |

2.2.2 Методи визначення кількісного вмісту K^+

Основним методом визначення кількісного вмісту катіонів лужних та лужноземельних металів, в тому числі калію, є полум'яна фотометрія (полум'яна емісійна спектроскопія), яка широко використовують в геології, хімічній промисловості, агрохімічному аналізі. Детально цей метод описаний в [5]. Його застосування передбачає наявність спеціалізованого приладу, що відсутній у типовому обладнанні лабораторії аналітичної хімії, тому рекомендується застосувати непрямий метод.

Для прецизійних наукових досліджень на кафедрі вимірювання концентрації K^+ виконують методом капілярного електрофорезу за допомогою приладу «Капель-104» [6]. В основі капілярного електрофорезу лежать електрокінетичні явища – електроміграція іонів та інших заряджених частинок і електроосмос. Ці явища виникають у розчині,

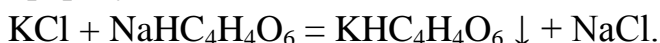
розміщеному в тонкому капілярі (діаметр 50 або 75 мкм) у електричному полі високої напруги до 30 кВ. Після подачі високої напруги на кінці капіляра іони NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , F^- , PO_4^{3-} на фоні буферного розчину (електроліт) починають рухатися з різною швидкістю, яка залежить від заряду і маси (іонного радіуса) і, відповідно, за різний проміжок часу досягають зони детектування (вимірювання оптичної густини). Стандартом для практики хімічних лабораторій є хлорнокислий метод [3].

Гідротартратний метод визначення калію

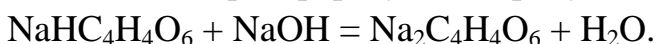
Досить задовільні результати одержують при визначенні калію за допомогою непрямого методу з використанням гідротартрату натрію [3, с. 515-516]. Метод розроблений для визначення калію у калійних мінеральних добривах. Його використання обмежено солями сильних кислот (сульфати, нітрати, хлориди тощо).

1. Принцип методу:

Іон калію з нейтрального розчину його солей (KCl , KNO_3 , K_2SO_4 тощо) осаджують $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ у вигляді важкорозчинної сполуки гідротартрату калію:



Надлишок гідротартрату відтитрують лугом:



За кількістю лугу, витраченого на титрування, обчислюють вміст калію.

2. Посуд та пристосування:

- Годинникове скельце;
- 2-3 стакани на 200 мл;
- Воронка;
- 2-3 мірні колби на 100 мл;
- 1 мірна колба на 1 л;
- Мікропіпетка на 2 мл;
- Піпетка на 20 мл;
- Бюретка на 25 чи 50 мл, закріплена на штативі;
- Паперовий фільтр “синя” смужка;
- Мірний циліндр;
- Промивалка з дистильованою водою;
- Аналітичні терези;
- Нагрівальний пристрій (газовий пальник).

3. Реактиви:

- 0,1 N розчин NaOH;
- 0,33 N розчин гідротартрату натрію. Для його приготування розчинити 62,73 г солі $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ у дистильованій воді, кількісно перенести у мірну колбу на 1 л, додати до меніску дистильованої води і добре перемішати;
- Фенолфталеїн;
- Дистильована вода.

4. Порядок роботи

5-10 г об'єкту дослідження зважити, перенести кількісно у стакан на 200 мл, додати мірним циліндром 80 мл дистильованої води і нагріти до 40-50 °С, перемішуючи скляною паличкою до повного розчинення солі. Розчин відфільтрувати у мірну колбу на 100 мл, після охолодження довести до меніску водою і добре перемішати. Для аналізу взяти мікропіпеткою 2 мл розчину, перенести в стакан на 100 мл, додати 3 мл дистильованої води мірним циліндром, піпеткою відміряти 20 мл 0,33 N розчину гідротартрату натрію і перемішати протягом 15 хв. скляною паличкою. За цей час осадження закінчується. Осад відфільтрувати крізь сухий фільтр, збираючи фільтрат у сухий стакан. Взяти 5 мл фільтрату, перенести в колбу для титрування, додати 2-3 краплі фенолфталеїну і титрувати 0,1 N розчином NaOH до появи слабо-малинового забарвлення.

Вміст K_2O в об'єкті аналізу розрахувати за формулою:

$$\% \text{K}_2\text{O} = \frac{(N(\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot V(\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 0,2 - N(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})) \cdot E(\text{K}_2\text{O}) \cdot 25}{m_{\text{солі}}},$$

де $N(\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6)$ - нормальна концентрація розчину $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, г-екв/л;

$V(\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6)$ – об'єм $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, доданого для осадження калію, мл;

$N(\text{NaOH})$ – нормальна концентрація розчину лугу, витраченого на титрування надлишку $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, г-екв/л;

$V(\text{NaOH})$ – об'єм розчину лугу, витраченого на титрування надлишку $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, мл;

$E(\text{K}_2\text{O})$ – еквівалентна маса оксиду калію, 47,1 г/г-екв;

$m_{\text{солі}}$ – наважка солі, г.

Перманганатометричний метод визначення калію

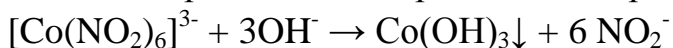
Титрування перхлорату калію. Перхлорат калію розчинити в воді (приблизно 40 мл води на 0,1 г KClO_4) і додати 20-60 мл сірчаної кислоти H_2SO_4 (1:4). Через колбу з цим розчином пропустити струмінь CO_2 протягом 15 хв. для видалення повітря і ввести надлишок 0,2 N розчину сульфату титану(III). Не припиняючи пропускання CO_2 , прокип'ятити протягом 1-1,5 год. Після охолодження надлишок сульфату титану (III)

титрують 0,5 N розчином перманганату. Еквівалентна маса калію дорівнює 4,888 г/г-екв.

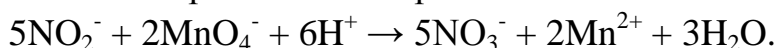
Визначення має головним недоліком значну тривалість.

Титрування нітритокобальтату(III) калію. Осадження калію в вигляді нітритокобальтату і наступне перманганатометричне титрування відноситься до числа розповсюджених методів визначення калію.

Осад нітритокобальтату калію обробити 10% оцтовою кислотою, потім водою та прокип'ятити з розбавленим розчином КОН:

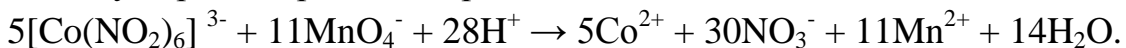


Осад гідроксиду кобальту(III) можна виділити також кип'ятінням з розчином гідрокарбонату натрію. В деяких модифікаціях кобальт осаджують в вигляді фосфату додаванням 1-2 мл 2%-ного розчину ортофосфату натрію Na_3PO_4 або гідроортофосфату натрію Na_2HPO_4 . Осад $\text{Co}(\text{OH})_3$ або CoPO_4 відфільтровують і промивають водою, фільтрат підкислюють сірчаною кислотою і титрують 0,1 N розчином перманганату до появи стійкого рожевого забарвлення:



При будь-яких варіантах перманганатометричного визначення осад можна зібрати в пористому тиглі з азбестовим фільтруючим шаром, або в скляному фільтруючому тиглі. При макровизначеннях зручно відділяти осад від маточного розчину центрифугуванням в пробірці.

Осад калій нітритокобальтату(III) переносять в скляний тигель з фільтруючим дном і промивають. Тигель разом з осадом вводять в відміряний об'єм 0,1 N розчин перманганату калію, розбавленого водою приблизно в 10 разів і нагрітого майже до кипіння. Перемішують кілька хвилин до появи бурого осаду $\text{MnO}(\text{OH})_2$ і тільки тоді підкислюють сірчаною кислотою, додають відміряний об'єм 0,1 N щавлевої кислоти, в 1 л якого міститься 50 мл сірчаної кислоти (конц.). При цьому розчин знебарвлюється, надлишок щавлевої кислоти титрують 0,1 N розчином перманганату. Процес протікає за реакцією:



Теоретичний еквівалент калію рівний $39,1/5,5 = 7,109$ г. Вміст калію розраховують за формулою:

$$\text{Вміст (К)} = (V_{\text{KMnO}_4} \cdot N_{\text{KMnO}_4} - V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot N_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}) \cdot 7,109, \text{ мг.}$$

Гравіметричне визначення калію в вигляді малорозчинного нітритокобальтату(III) калію.

Наважку хлоридів або сульфатів лужних металів розчиняють в фарфоровій чашці в 5-10 мл води, підкислюють оцтовою кислотою і

випарюють на водяній бані до невеликого об'єму. До охолодженого розчину додають краплями при перемішуванні концентрований розчин натрій нітритокобальтату(III) до тих пір, поки розчин над осадом не набуде інтенсивного бурого забарвлення. Наступного дня маточний розчин декантують в тигель з пористим дном, до осаду додають нову порцію розчину нітрокобальтату натрію і випарюють на водяній бані до отримання сироподібної маси. Під час випарювання розчин двічі підкислюють оцтовою кислотою. Після охолодження вводять 5 мл води для розчинення надлишку реагенту, перемішують, переносять в той же тигель з пористим дном, промивають холодною водою до тих пір, поки промивна рідина не стане прозорою. Після видалення води тигель з осадом сушать 1-2 год. при 110 °С, охолоджують та зважують.

2.3 КАТІОН НАТРІЮ Na⁺

2.3.1 Об'єкти аналізу

Неорганічні сполуки, які містять катіон Na⁺, практично всі розчинні у воді (див. **Додаток 2**). Ряд сполук натрію природного походження використовують як мінеральні добрива, кормові добавки. Крім того, катіон натрію входить до складу численних подвійних та комплексних сполук. Їх перелік та характеристики можна знайти в літературі [2].

Можливі об'єкти аналізу перелічено нижче.

| Формула сполуки | Назва | Молярна маса, г/моль | Зовнішній вигляд |
|---|-------------------------------|----------------------|---|
| Na ₂ B ₄ O ₇ ·5H ₂ O | Тетраборат натрію пентагідрат | 291,30 | Безбарвні кубічної чи тригональної форми кристали |
| Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O | Тетраборат калію декагідрат | 381,38 | Безбарвні моноклінної форми кристали |
| NaBr | Бромід натрію | 102,90 | Безбарвні кубічної форми кристали |
| NaBr·2H ₂ O | Бромід натрію дигідрат | 138,93 | Безбарвні моноклінної форми кристали |
| Na ₂ CO ₃ | Карбонат натрію | 105,99 | Білі кристали |
| Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O | Карбонат натрію гідрат | 124,00 | Білі ромбічної форми кристали |
| Na ₂ CO ₃ ·7H ₂ O | Карбонат натрію Гептагідрат | 232,10 | Безбарвні ромбічної форми кристали |
| Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O | Карбонат натрію дека гідрат | 286,14 | Безбарвні моноклінної форми кристали |
| NaCl | Хлорид натрію | 58,44 | Безбарвні кубічної форми кристали |

| | | | |
|--|---------------------------------|--------|--|
| NaHCO_3 | Гідрокарбонат натрію | 84,01 | Безбарвні моноклінної форми кристали |
| $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Дигідрофосфат натрію гідрат | 137,99 | Безбарвні ромбічної форми кристали |
| $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Дигідрофосфат натрію дигідрат | 156,01 | Безбарвні ромбічної форми кристали |
| Na_2HPO_4 | Гідрофосфат натрію | 141,96 | Білі кристали, що розпливаються на повітрі |
| $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | Гідрофосфат натрію додекагідрат | 358,14 | Безбарвні моноклінної форми кристали |
| Na_3PO_4 | Фосфат натрію | 163,94 | Білі кристали |
| $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ | Фосфат натрію додекагідрат | 380,13 | Безбарвні кристали тригональної форми |
| NaHSO_4 | Гідросульфат натрію | 120,07 | Безбарвні моноклінної форми кристали |
| $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Гідросульфат натрію гідрат | 138,08 | Безбарвні моноклінної форми кристали |
| Na_2SO_4 | Сульфат натрію | 142,04 | Безбарвні ромбічної форми кристали |
| $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | Сульфат натрію гептагідрат | 268,15 | Безбарвні моноклінної форми кристали |
| $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ | Сульфат натрію декагідрат | 322,19 | Безбарвні моноклінної форми кристали |
| NaI | Йодид натрію | 149,89 | Безбарвні кубічної форми кристали, що розпливаються на повітрі |
| $\text{NaI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Йодид натрію дигідрат | 185,92 | Безбарвні тригональної форми кристали |
| NaNO_2 | Нітрит натрію | 69,00 | Білі або жовтуваті ромбічної форми кристали |
| NaNO_3 | Нітрат натрію | 84,99 | Безбарвні кристали ромбічної чи тригональної форми |
| NaOH | Гідроксид натрію | 40,00 | Білі ромбічної форми кристали, що розпливаються на повітрі |
| $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Гідроксид натрію гідрат | 58,01 | Білі кристали |
| Na_2SiO_3 | Метасилікат натрію | 122,06 | Безбарвні моноклінної форми кристали |
| $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | Метасилікат натрію нонагідрат | 284,20 | Безбарвні ромбічної форми кристали |
| Na_4SiO_4 | Ортосилікат натрію | 184,04 | Безбарвні кристали |

2.3.2 Методи визначення кількісного вмісту Na^+

Як вказано в підрозділі 2.2.2, найбільш поширене визначення вмісту натрію методом **полум'яної фотометрії**.

Трилонометричний метод

Із хімічних методів можна рекомендувати титриметричний непрямий метод, що базується на принципі трилонометрії [7].

1. Принцип методу:

полягає в тому, що іон Na^+ виділяють у вигляді потрійної солі $\text{NaM}^{\text{II}}(\text{UO}_2)_3\text{As}_9$, а після розчинення осаду відтитровують метал M^{II} . Вперше цей метод було запропоновано для визначення мікрокількостей металів з використанням потрійної солі цинку. Еріохром чорний Т, який використовується в якості індикатора, блокується ураніл-іонами, тому для маскуванню останніх слід додавати в розчин карбонат-іони. Маскування урану можна не здійснювати, якщо проводити титрування у 50 %-му етанольно-водному розчині з індикатором дитизоном.

До складу потрійної солі замість цинку можуть входити інші катіони (Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}).

Визначення натрію описаним методом проводять при дослідженні сироватки, скла, стічних вод.

2. Посуд та пристосування:

- Годинникове скельце;
- 2-3 стакани на 200 мл;
- Воронка;
- Паперовий фільтр “синя” смужка;
- Аналітичні терези;
- Нагрівальний пристрій (газовий пальник);
- Піпетка на 20 мл;
- Бюретка на 25 чи 50 мл, закріплена на штативі;
- Мірний циліндр;
- Промивалка з дистильованою водою.

3. Реактиви:

- Цинк-ураніл-ацетат $\text{Zn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_8$, тверда сіль;
- Промивний розчин для обробки осаду;
- 0,02 N розчин прилону Б;
- Еріохром чорний Т;
- Буферний розчин, рН=10;
- Соляна кислота, приблизно 1 N розчин;
- Карбонат амонію, приблизно 2 N розчин або тверда сіль.

4. Порядок роботи

Осадження натрію з розчину досліджуваного об'єкту проводять відповідно до загальних правил одержання кристалічних осадів [1, с. 159]. Зазвичай як промивну рідину рекомендують етанол, насичений потрійною сіллю $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Оскільки іноді іони цинку гідролізують, внаслідок чого випадає осад, а результати аналізу завищуються, то в якості промивної рідини віддається перевага оцтовій кислоті, насиченій потрійною сіллю.

Фільтр з промитим осадом $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, в якому повинно міститися близько 5 мг натрію, змочити в стакані 3-5 мл хлоридної кислоти, долити близько 50 мл води, одержану суспензію прокип'ятити й відфільтрувати через фільтр "синя" смужка. Після відмивки фільтру одержаний розчин (близько 100 мл) нейтралізувати твердим карбонатом амонію і додати невеликий надлишок останнього, щоб зв'язати ураніл-іони UO_2^{2+} в карбонатний комплекс. До ледь жовтуватого розчину долити 2 мл буферного розчину, додати індикатор і відтитрувати 0,02 N розчином трилону Б до зміни забарвлення. Внаслідок присутності урану перед досягненням точки еквівалентності розчин має змішане – жовтувато-червоне забарвлення, яке змінюється на зелено-блакитне поблизу точки еквівалентності.

Вміст Na_2O в об'єкті аналізу розраховують за формулою:

$$\% \text{Na}_2\text{O} = \frac{N(\text{трилону Б}) \cdot V(\text{трилону Б}) \cdot E(\text{Na}_2\text{O}) \cdot 100\%}{1000 \cdot m_{\text{соли}}},$$

де N (трилону Б) – нормальна концентрація розчину трилону Б, г-екв/л;

V (трилону Б) – об'єм трилону Б, витраченого на титрування, мл;

$E(\text{Na}_2\text{O})$ – еквівалентна маса оксиду натрію, 30,99 г/г-екв;

$m_{\text{соли}}$ – наважка вихідної речовини - об'єкту аналізу, яку взято для осадження, г.

2.4 КАТІОН СВИНЦЮ Pb^{2+}

2.4.1 Об'єкти аналізу

Неорганічні сполуки, які містять катіон свинцю, в більшості мало- або важкорозчинні у воді, за винятком нітрату та ацетату (див. **Додаток 2**). Сполуки свинцю відносяться до забруднювачів навколишнього середовища антропогенного походження, тому визначення їх кількісного вмісту є актуальним. Можливі об'єкти аналізу, що містять Pb^{2+} , перелічено нижче.

| Формула сполуки | Назва | Молярна маса, г/моль | Зовнішній вигляд |
|--|--------------------------------|----------------------|--|
| $\text{Pb}(\text{BO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Метаборат свинцю(II) гідрат | 310,82 | Білі кристали |
| PbBr_2 | Бромід свинцю(II) | 367,01 | Безбарвні ромбічної форми кристали |
| PbCO_3 | Карбонат свинцю(II) | 267,20 | Білі ромбічної форми кристали |
| PbCl_2 | Хлорид свинцю(II) | 278,10 | Безбарвні ромбічної форми кристали |
| $\text{Pb}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ | Дигідроортофосфат свинцю(II) | 401,16 | Білі голчасті кристали |
| PbHPO_4 | Гідроортофосфат свинцю(II) | 303,17 | Білі моноклінної форми кристали |
| $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Гідросульфат свинцю(II) гідрат | 419,34 | Безбарвні кристали |
| PbJ_2 | Йодид свинцю(II) | 461,00 | Жовті кристали гексагональної форми |
| $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ | Нітрат свинцю(II) | 331,20 | Безбарвні кристали кубічної форми |
| $\alpha\text{-PbO}$ | Оксид свинцю(II) | 233,19 | Жовті або червоні кристали тетрагональної форми |
| $\beta\text{-PbO}$ | Оксид свинцю(II) | 233,19 | Жовті кристали ромбічної форми |
| $\text{Pb}(\text{OH})_2$ | Гідроксид свинцю(II) | 241,20 | Білі аморфні або гексагональної форми кристали |
| $\text{Pb}_2\text{O}(\text{OH})_2$ | Оксид-гідроксид свинцю(II) | 464,39 | Білі аморфні або кубічні кристали |
| $\text{Pb}_2\text{OCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Оксид-хлорид свинцю(II) гідрат | 519,30 | Безбарвні кристали |
| $\text{PbCl}_2 \cdot 2\text{PbO}$ | Оксид-хлорид свинцю(II) | 724,47 | Безбарвні або жовті кристали |
| $\text{PbSO}_4 \cdot \text{PbO}$ | Оксид-сульфат свинцю(II) | 526,44 | Безбарвні моноклінної форми кристали |
| $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ | Гідроксид-карбонат свинцю(II) | 775,60 | Безбарвні гексагональної форми кристали або аморфний порошок |
| $\text{PbCl}_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ | Гідроксид-хлорид свинцю(II) | 519,30 | Білі кристали тетрагональної форми |
| $\text{Pb}(\text{OH})\text{NO}_3$ | Гідроксид-нітрат свинцю(II) | 286,20 | Безбарвні ромбічної форми кристали |

| | | | |
|----------------|------------------------|--------|--------------------------------------|
| $Pb_3(PO_4)_2$ | Ортофосфат свинцю(II) | 811,51 | Білі кристали гексагональної форми |
| $PbSO_4$ | Сульфат свинцю(II) | 399,31 | Безбарвні кристали |
| $PbSiO_3$ | Метасилікат свинцю(II) | 283,27 | Безбарвні кристали моноклінної форми |

2.4.2 Методи визначення кількісного вмісту Pb^{2+}

Відомі наступні способи визначення вмісту Pb^{2+} хімічними методами:

1. Гравіметричний, що базується на осадженні свинцю у вигляді малорозчинних сполук, таких як хромат $PbCrO_4$ (ДР= $1,8 \cdot 10^{-14}$), ортофосфат $Pb_3(PO_4)_2$ (ДР= $7,9 \cdot 10^{-43}$), оксалат PbC_2O_4 (ДР= $4,8 \cdot 10^{-19}$). Осадження та решта процедур проводиться традиційно як для кристалічних осадів [1, с. 159];

2. Об'ємний трилонометричний [8], описаний нижче.

3. 1. *Принцип методу:*

полягає в тому, що іони Pb^{2+} утворюють з індикатором пірокатехіновим фіолетовим забарвлений в синій колір комплекс у розчинах з $pH \geq 4,5$ і вище. При $pH=5,5$ Pb^{2+} можна досить успішно титрувати трилоном Б з достатньо чітким переходом забарвлення індикатору від синього до жовтого кольору. Відповідне значення pH розчину підтримується додаванням уротропіну.

Вказаний метод розроблено для визначення свинцю тільки в чистих розчинах, тобто за відсутності інших катіонів II-IV груп.

2. *Посуд та пристосування:*

- Годинникове скельце;
- 2-3 мірні колби на 200-250 мл;
- Воронка;
- Аналітичні терези;
- Мірна колба на 1 л;
- Піпетка на 20 чи 25 мл;
- Бюретка на 25 чи 50 мл, закріплена на штативі;
- Мірний циліндр;
- Промивалка з дистильованою водою.

3. *Реактиви:*

- Комплексон II (етилендіамінтетраоцтова кислота ЕДТА, H_4Y) та приготовлена на його основі чотирьохамонійна сіль;
- Метилловий оранжевий;
- Метиленовий синій;

- Розчин хлориду кальцію CaCl_2 , нейтралізований до $\text{pH}=5,4$;
- Пірокатехіновий фіолетовий;
- 1 N розчин аміаку;
- Нітратна кислота, приблизно 2 N розчин;
- Аміачний буферний розчин $\text{pH}=10$;
- Уротропін, 10%-ний розчин.

Приготування титрованого розчину чотирьохамонійної солі комплексону II.

10 г комплексону II розчинити у воді, додати метиловий оранжевий та відтитрувати 1 N розчином аміаку до появи жовтого забарвлення. Потім додати ще 92% всієї доданої кількості аміаку та довести об'єм дистильованою водою до 1 л. Приготований розчин не повинен змінювати pH розчину CaCl_2 , нейтралізованого до $\text{pH}=5,4$ (в присутності суміші метилового червоного та метиленового синього), в іншому випадку потрібно довести до відповідного значення pH додаванням азотної кислоти чи аміаку.

4. Порядок роботи

100 мл розчину об'єкту аналізу, що містить близько 100 мг свинцю, обережно нейтралізувати аміаком до появи помутніння, яке потім розчинити додаванням краплі азотної кислоти. Після введення 5 крапель розчину пірокатехінового фіолетового додати стільки 10%-ного розчину уротропіну, щоб розчин забарвився у глибокий синій колір. Потім титрувати розчином чотирьохамонійної солі комплексону II до переходу забарвлення у сіре. Повторно додати уротропін (біля 1 мл), розчин знову повинен набути синього забарвлення. Дотитрувати розчином титранту до появи чисто-жовтого забарвлення. Повторне додавання уротропіну потрібно, щоб переконатися в тому, чи зв'язаний у комплекс весь свинець (у цьому випадку не повинно з'являтися сине забарвлення). Для вказаної концентрації свинцю звичайно достатньо 2-4 мл уротропіну. Для контролю в розчин можна додати аміачний буферний розчин з $\text{pH}=10$. Повинно з'явитися фіолетове забарвлення, яке доводить, що весь свинець зв'язаний комплексом. Вміст свинцю розрахувати за формулою:

$$\% \text{PbO} = \frac{N (\text{комплексону II}) \cdot V (\text{комплексону II}) \cdot E (\text{PbO}) \cdot 100\%}{1000 \cdot m_{\text{солі}}},$$

де N (комплексону II) – нормальна концентрація розчину комплексону II, г-екв/л;

V (комплексону II) – об'єм комплексону II, витраченого на титрування, мл;

E (PbO) – еквівалентна маса оксиду свинцю, 111,60 г/г-екв;

$m_{\text{солі}}$ – наважка вихідної солі – об'єкту, який взято на аналіз, г.

2.5 КАТІОН ЗАЛІЗА Fe^{2+}

2.5.1 Об'єкти аналізу

Сполуки заліза(II) використовують як мікроелементні добавки для живлення рослин та тварин. Можливі сполуки Fe^{2+} як об'єкти аналізу вказано нижче.

| Формула сполуки | Назва | Молярна маса, г/моль | Зовнішній вигляд |
|--|--------------------------------|----------------------|--|
| FeBr_2 | Бромід заліза(II) | 215,66 | Жовто-зелені, тригональної форми кристали |
| FeCl_2 | Хлорид заліза(II) | 126,75 | Світло-зелені розпливчасті кристали моноклінної форми |
| $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Хлорид заліза(II) тетрагідрат | 198,81 | Зеленувато-голубі розпливчасті кристали моноклінної форми |
| $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Нітрат заліза(II) гексагідрат | 287,95 | Світло-зелені кристали ромбічної форми |
| FeO | Оксид заліза(II) | 71,84 | Чорний порошок, кубічної форми кристали |
| $\text{Fe}(\text{OH})_2$ | Гідроксид заліза(II) | 89,86 | Світло-зелені гексагональної форми кристали або аморфний порошок |
| $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | Сульфат заліза(II) гептагідрат | 278,01 | Зеленувато-голубі кристали моноклінної форми |

Іон Fe^{2+} входить до складу подвійних та комплексних солей, характеристики яких наведено в [2].

2.5.2 Методи визначення кількісного вмісту Fe^{2+}

Відомі такі методи визначення вмісту іонів Fe^{2+} :

- Гравіметричний метод;
- Метод перманганатометрії [9, с. 371];
- Метод хроматометрії [9, с. 375].

Перманганатометричний метод визначення Fe^{2+}

1. Принцип методу:

При титруванні розчинів солей Fe^{2+} розчином KMnO_4 у кислому середовищі відбувається реакція:



Відповідно до рівняння еквівалентна маса Fe^{2+} дорівнює його атомній масі, тобто 55,85 г.

2. Посуд та пристосування:

- Мірна колба на 100 мл;
- 2 конічні колби для титрування на 250 мл;
- Бюретка;
- Піпетка на 20 мл;
- Штатив;
- Циліндр чи дозатор;
- Промивалка;
- Годинникове скельце;
- Аналітичні терези.

3. Реактиви:

- Розчин 2 N H₂SO₄;
- Розчин KMnO₄ з встановленою концентрацією (0,05 N).

4. Порядок роботи

Наважку для аналізу беруть з таким розрахунком, щоб одержати 100 мл приблизно 0,05 N розчину. Її розрахунок проводять за формулою:

$$m = N \cdot E \cdot V,$$

де m - наважка, г;

N - нормальна концентрація розчину солі, г-екв/л;

E - еквівалентна маса солі, г/г-екв;

V - об'єм мірної колби для приготування розчину, л.

Наважку кількісно перенести з годинникового скельця в мірну колбу на 100 мл, додати трохи дистильованої води та 3 мл 2 N H₂SO₄. Якщо розчин каламутний, додати ще 2-3 краплі конц. H₂SO₄ і довести до мітки дистильованою водою. Розчин перемішати, в колбу для титрування піпеткою перенести 20 мл приготованого розчину, додати 18-20 мл 2 N H₂SO₄ і на холоді відтитрувати робочим розчином KMnO₄ до появи блідо-рожевого забарвлення, що не зникає при перемішуванні через 1-2 хв. Титрування повторити 2-3 рази.

Процентний вміст заліза(II) в перерахунку на FeO в об'єкті аналізу обчислити за формулою:

$$\% \text{ FeO} = \frac{N(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot E(\text{FeO}) \cdot V_{\text{колби}} \cdot 100\%}{1000 \cdot m_{\text{солі}} \cdot V_{\text{проби}}},$$

де N (KMnO₄) - нормальність розчину KMnO₄, г-екв/л;

V (KMnO₄) - об'єм розчину KMnO₄, витрачений на титрування, мл;

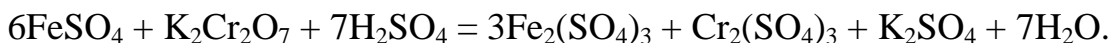
E (FeO) – еквівалентна маса оксиду заліза(II), 71,84 г/г-екв;

$V_{\text{колби}}$ - об'єм колби, мл;

$V_{\text{проби}}$ - об'єм піпетки, якою відбирається проба, мл.

Хроматометричний метод визначення Fe²⁺

Визначення Fe^{2+} полягає в прямому титруванні розчинів робочим розчином $K_2Cr_2O_7$ в присутності дифеніламіну:



До розчину, що досліджують, додають концентровану сірчану кислоту (до $pH=1$) і фосфорну кислоту для маскування іонів Fe^{3+} , які можуть передчасно переводити дифеніламін в окислену (забарвлену) форму.

Фотометричний метод визначення вмісту заліза(II) з 1,10-фенантроліном

Йони заліза при pH 2-9 з 1,10-фенантроліном утворюють інтенсивно забарвлену у червоно-оранжевий колір комплексну сполуку, придатну для їх фотометричного визначення (рис. 1). Йони заліза(III) з цим реактивом

утворюють сполуку, яка не заважає фотометричній реакції з іонами заліза(II).

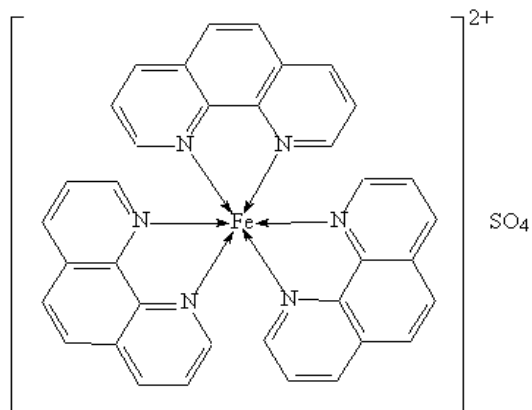


Рис. 1 – Комплексна сполука $Fe(II)$ з 1,10 фенантроліном, забарвлена у водному розчині у червоний колір

Межа визначення становить 0,13-0,15 mg/dm^3 . Інтенсивність забарвлення практично не залежить від pH .

Комплексна сполука стійка у водних розчинах протягом кількох місяців. Молярний коефіцієнт світлопоглинання при 510 нм дорівнює 1100. Чутливість визначення заліза(II) становить 0,05 mg/dm^3 .

Визначення йону Fe^{2+} . Аліквоту розчину досліджуваної речовини швидко фільтрують через мембранний фільтр з діаметром пор 0,45 μm , додають 2 мл концентрованої соляної кислоти на 100 мл води і переносять у склянку з притертою пробкою так, щоб під пробкою не залишилося пухирців повітря. Додають 1 мл 0,28%-го водного розчину 1,10-фенантроліну і по краплях концентрований розчин аміаку до pH 3-4 (контроль за допомогою універсального індикаторного паперу). Суміш переносять у мірну колбу на 50 мл, доводять об'єм водою до мітки, перемішують і вимірюють оптичну густину розчину при 510 нм в кюветі з товщиною шару 1 см відносно холостої проби (яку готують, додаючи до дистильованої води всі вказані вище реагенти). За градувальним графіком знаходять вміст заліза.

Для побудови цього графіку у мірні колби на 50 см³ наливають 0,0; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0 мл стандартного розчину солі заліза(II) концентрацією 0,01 мг Fe/мл і роблять, як описано вище. В цих розчинах вміст заліза відповідно дорівнює 0; 0,010; 0,035; 0,050; 0,075; 0,10; 0,15 мг.

Концентрацію заліза(II) C_x , мг/л, обчислюють за формулою:

$$C_x = \frac{a \cdot 1000}{v},$$

де a – кількість заліза(II), знайдена за градувальним графіком, мг;
 v – об'єм проби, см³.

2.6 КАТІОН ЗАЛІЗА Fe³⁺

2.6.1 Об'єкти аналізу

Можливі сполуки Fe³⁺ як об'єкти аналізу наведено нижче.

| Формула сполуки | Назва | Молярна маса, г/моль | Зовнішній вигляд |
|---|---|----------------------|--|
| FeBr ₃ | Бромід заліза(III) | 295,57 | Червоно-коричневі кристали, які розпливаються на повітрі |
| FeBr ₃ ·6H ₂ O | Бромід заліза(III) гексагідрат | 403,67 | Червоні кристали |
| FeCl ₃ | Хлорид заліза(III) | 162,21 | Червоно-коричневого кольору кристали, тригональної форми |
| FeCl ₃ ·6H ₂ O | Хлорид заліза(III) гексагідрат | 270,30 | Жовтувато-коричневі кристали, що розпливаються на повітрі |
| Fe(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O | Нітрат заліза(III) гексагідрат | 349,95 | Безбарвні кристали кубічної форми |
| Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O | Нітрат заліза (III) нонагідрат | 404,00 | Світло-фіолетові кристали моноклінної форми |
| Fe ₂ O ₃ | Оксид заліза (III) | 159,69 | Порошок червоно-коричневого забарвлення, тригональної форми кристали |
| Fe ₃ O ₄ (Fe ₂ O ₃ ·FeO) | Оксид заліза (II, III) - змішаний оксид | 231,54 | Порошок темно-червоного забарвлення, кубічної форми кристали |
| Fe ₃ O ₄ ·4H ₂ O | Оксид заліза (II, III) тетрагідрат | 303,60 | Чорний порошок |
| FeO(OH) | Оксид-гідроксид заліза (III) | 88,84 | Порошок коричневого кольору, кристали ромбічної форми |
| Fe(OH) ₃ | Гідроксид заліза (III) | 106,87 | Червоно-коричневий порошок, кристали кубічної форми |

| | | | |
|--|--------------------------------|--------|---|
| $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Ортофосфат заліза (III) | 186,86 | Світло-жовті кристали моноклінної форми |
| $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ | Сульфат заліза (III) | 399,88 | Кристали жовтого кольору, що розпливаються на повітрі, ромбічної форми |
| $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | Сульфат заліза (II) нонагідрат | 562,02 | Кристали жовтого кольору, що розпливаються на повітрі, гексагональної форми |

2.6.2 Методи визначення кількісного вмісту Fe^{3+}

Кількісне визначення вмісту заліза (III) можна проводити:

- Гравіметричним;
- Об'ємним колориметричним;
- Трилонометричним методам і рядом інших, представленими в літературі [7-9, 10 (Т. 2, с. 373, с. 256, Т. 3, с. 143), 11 (с. 232, с. 310)].

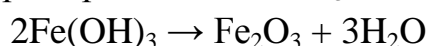
Гравіметричне визначення вмісту заліза(III)

1. Принцип методу:

Залізо(III) осаджують дією NH_4OH у вигляді практично нерозчинного гідроксиду $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Оскільки $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – аморфний осад, легко пептизується, а солі заліза(III) у водному розчині легко гідролізуються, запобігти цим процесам можна підкисленням вихідного розчину солі і проведенням осадження у присутності електроліту-коагулянту (наприклад NH_4NO_3).

Для одержання менш об'ємного осаду іону Fe^{3+} осаджують з достатньо концентрованих розчинів. При цьому осад адсорбує менше домішок і легше від них відмивається. Щоб знизити адсорбцію аніонів на осаді, після осадження суспензію розбавляють 1,5-2 кратним об'ємом гарячої води.

Вагова форма після прожарювання – Fe_2O_3 :



Осад Fe_2O_3 прожарити, не допускаючи перекалювання і перевищення тривалості процесу, так як Fe_2O_3 частково відновлюється:



2. Посуд та пристосування:

- Хімічний стакан на 200-250 мл;
- Піпетка для дозування аміаку;
- Промивалка;
- Фарфоровий тигель;
- Муфельна шафа;

- Повітряний термостат;
- Годинникове скельце;
- Аналітичні терези;
- Нагрівальний пристрій.

3. Реактиви:

- Нітратна кислота HNO_3 , 2 N розчин;
- 10 %-ний водний розчин NH_4OH ;
- 2 %-ний розчин NH_4NO_3 ;
- Паперовий фільтр “біла” або “чорна” смужка.

4. Порядок роботи

В хімічний стакан кількісно перенести наважку об'єкту аналізу, розчинити її у 20-30 мл дистильованої води чи іншого розчинника залежно від його природи (розрахунки наважки провести, як для одержання аморфного осаду [2, с. 159]). При необхідності підкислити розчин 3-5 мл 2 N HNO_3 . Розчин нагріти, не доводячи до кипіння. До гарячого розчину додати по краплям 10%-й водний аміак до появи слабого, ледь помітного запаху. Потім суміш перемішати, розбавити 100-150 мл гарячої дистильованої води і ще раз перемішати. Дати осадку відстоятись. Коли розчин над осадом стане зовсім прозорим, зробити пробу на повноту осадження Fe^{3+} шляхом додавання 1-2 крапель аміаку.

Після повного осадження зразу провести фільтрування. Користуються нещільним фільтром («біла» або «чорна» смужка). Декантацією перенести прозорий маточний розчин на фільтр, осад промити у стакані 2-3 рази 2%-ним розчином NH_4NO_3 порціями по 15-20 мл. Кількісно, без втрат перенести осад на фільтр і продовжувати промивати до негативної реакції у фільтраті на той аніон, що входив до складу об'єкту аналізу чи кислоти, в якій його розчиняли.

Фільтр з осадом підсушити в повітряному термостаті і ледь вологим перенести у тигель (попередньо прожареного до постійної маси). Обережно озолити фільтр, щоб він не спалахнув. Потім тигель прожарити у муфельній шафі до постійної маси.

Процентний вміст заліза(III) в перерахунку на Fe_2O_3 в об'єкті аналізу обчислити за формулою:

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{m(\text{прожареного осаду}) \cdot 100\%}{m(\text{наважки вихідної речовини})}$$

Трилонометричне визначення

1. Принцип методу:

Звичайно залізо(III) титрують безпосередньо комплексом у присутності саліцилової кислоти або роданіду калію чи амонію [8, с. 491]. Роданідом як індикатором користуються для визначення заліза у природних водах.

Тривалентне залізо, зв'язане трилоном Б у комплексну сполуку, реагує в аміачному розчині з еріхромом чорним Т, очевидно в результаті його окислювальної дії. В кінці кінців знову утворюється червоно-фіолетове “незворотне” забарвлення, яке не дозволяє не тільки визначати залізо прямим титруванням або оберненим шляхом, але практично і визначати будь-які інші елементи [8, с. 309].

а) Визначення з еріхромом чорним Т

2. Посуд та пристосування:

- Годинникове скельце;
- 2-3 конічні колби на 200-250 мл;
- Мірна колба на 100 мл;
- Воронка;
- Аналітичні терези;
- Піпетка на 20 чи 25 мл;
- Бюретка на 25 чи 50 мл, закріплена на штативі;
- Мірний циліндр;
- Промивалка з дистильованою водою.

3. Реактиви:

- Комплексон III (трилон Б) або комплексон IV, 0,05 N розчин;
- Сульфат цинку $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,05 N розчин;
- Буферний розчин піридину або уротропіну – 200 г/л, $pH \approx 5,5$;
- Індикатор – еріхром чорний Т (1:100, 1 г індикатора : 99 г NaCl).

Комплексонометрично з індикатором еріхромом чорним Т визначають кількісний вміст Fe^{3+} оберненим титруванням розчином сульфату цинку.

4. Порядок роботи

Приготувати розчин досліджуваного об'єкту в мірній колбі на 100 мл шляхом кількісного перенесення наважки, що розраховується за формулою:

$$m = N \cdot E \cdot V,$$

де m – наважка, г;

N – нормальна концентрація розчину солі, г-екв/л (0,05 N);

E – еквівалентна маса солі, г/г-екв;

V – об'єм мірної колби для приготування розчину – 0,1 л.

До слабкокислого розчину, який аналізують, і містить не більше 25 мг Fe^{3+} , додати в невеликому надлишку розчин трилону Б, розбавити дистильованою водою до 100-200 мл. Додати 3-10 мл розчину піридину (уротропіну) та твердого індикатора, відтитрувати надлишок трилону Б розчином сульфату цинку до переходу зелено-синього забарвлення індикатора в червоне.

Процентний вміст заліза(III) в перерахунку на Fe_2O_3 в об'єкті аналізу обчислити за формулою:

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{(N(\text{трилону Б}) \cdot V(\text{трилону Б}) - N(\text{ZnSO}_4) \cdot V(\text{ZnSO}_4)) \cdot E(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot V_{\text{колби}} \cdot 100\%}{1000 \cdot m_{\text{соли}} \cdot V_{\text{проби}}},$$

де N (трилону Б) – нормальність розчину трилону Б, г-екв/л;

V (трилону Б) – об'єм розчину трилону Б, доданий перед початком титрування, мл;

N (ZnSO_4) – нормальність розчину сульфату цинку, г-екв/л;

V (ZnSO_4) – об'єм розчину сульфату цинку, витрачений на титрування надлишку трилону Б, мл;

E (Fe_2O_3) – еквівалентна маса оксиду заліза, 79,85 г/г-екв;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм мірної колби, мл;

$V_{\text{проби}}$ – об'єм піпетки, якою відбирається проба, мл.

б) Визначення вмісту заліза (III) у воді з індикатором роданідом

Реактиви:

- Комплексон (II, III, IV), 0,05 N розчин;
- Сірчана кислота H_2SO_4 , 1 N розчин;
- Індикатор роданід амонію або калію, 10%-ний водний розчин.

Порядок роботи

100 мл досліджуваної водного розчину підкислити додаванням 4 мл 1 N розчину сірчаної кислоти і титрувати комплексоном при 50 °С.

в) Визначення вмісту заліза(III) з індикатором пірокатехіновим фіолетовим (оберненим титруванням)

Надлишок комплексону відтитрують розчином сульфату міді у присутності індикатора пірокатехінового фіолетового.

Порядок роботи

До слабкокислого розчину солі тривалентного заліза, який аналізують, і містить до 25 мг заліза, додати в надлишку комплексон, розбавити до 100-200 мл і при постійному перемішуванні додати в достатній кількості *піридин* (3-10 мл) або уротропін. Потім додати пірокатехіновий фіолетовий і відтитрувати 0,1 N розчином сульфату міді до появи інтенсивно синього забарвлення (перехід забарвлення дуже чіткий).

г) Визначення з комплексом IV (1,2 діамінциклогексан-N, N, N', N' - тетраоцтовою кислотою)

Порядок роботи

До розчину, що аналізують, додати в достатній кількості комплексон IV і довести об'єм розчину до 150-300 мл дистильованою водою.

При перемішуванні нейтралізувати розчин піридином (або уротропіном) до слабкокислого середовища (рН=6-7). Титрувати сіллю цинку до переходу синього (зелено-синього) забарвлення у фіолетове або червоне. Відтінки переходу забарвлення залежать від концентрації заліза.

1 мл 0,1 N розчину комплексону IV відповідає 0,2792 мг Fe.

Розчин уротропіну (буферний) – 200 г/л, довести до рН=5,5 додаванням 10% хлоридної кислоти.

Примітка. Титрування комплексом IV можна визначити залізо в кислому середовищі, наприклад з саліциловою кислотою [8, с. 356, 412], а після підлучення відтитрувати комплексом III інші елементи, які присутні в розчині (наприклад манган).

д) Визначення вмісту заліза(III) з мурексидом оберненим титруванням

Аналогічно визначенню марганцю [9], залізо(III) можна визначити у присутності індикатора мурексиду.

3. Реактиви:

- Трилон Б, 0,05 N розчин;
- Сульфат цинку $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,05 N розчин;
- Індикатор мурексид (твердий полікристалічний);
- Буферний аміачний розчин, рН=10.

Порядок роботи

10-20 мл розчину, який аналізується, перенести у колбу для титрування. Туди ж додати надлишок трилону Б (30 або 40 мл). Додати 10 мл аміачного буферного розчину, трохи твердого індикатору і відтитрувати надлишок комплексону розчином сульфату цинку (перехід забарвлення з яскраво-малинового до оранжево-жовтого). Розрахувати вміст заліза (III) аналогічно, за формулою, наведеною в частині а).

2.7 КАТІОН МАРГАНЦЮ Mn^{2+}

2.7.1 Об'єкти аналізу

Сполуки марганцю(II) використовують у складі мікроелементних композицій для живлення рослин та тварин. У надлишку вони можуть

проявляти токсичні властивості. Можливі сполуки Mn^{2+} як об'єкти аналізу перераховано нижче.

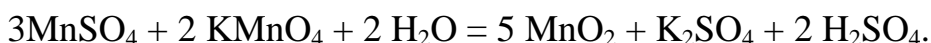
| Формула сполуки | Назва | Молярна маса, г/моль | Зовнішній вигляд |
|----------------------------|--|----------------------|--|
| $MnBr_2$ | Бромід марганцю(II) | 214,76 | Світло-рожеві кристали тригональної форми |
| $MnBr_2 \cdot 4H_2O$ | Бромід марганцю(II) тетрагідрат | 286,82 | Світло-рожеві кристали моноклінної форми |
| $MnCO_3$ | Карбонат марганцю(II) | 114,95 | Коричневий аморфний порошок або рожевий з кристалами ромбічної форми |
| $MnCl_2$ | Хлорид марганцю(II) | 125,84 | Рожеві кристали кубічної форми, що розпливаються на повітрі |
| $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ | Хлорид марганцю(II) тетрагідрат | 197,90 | Рожеві кристали моноклінної форми, що розпливаються на повітрі |
| $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | Нітрат марганцю(II) гексагідрат | 287,04 | Безбарвні або світло-рожеві кристали |
| MnO | Оксид марганцю(II) | 70,94 | Зелений порошок, кубічної форми кристали |
| Mn_3O_4 | Оксид марганцю(II, III) - змішаний оксид | 328,81 | Чорний порошок, тетрагональної або ромбічної форми кристали |
| $Mn(OH)_2$ | Гідроксид марганцю(II) | 88,95 | Світло-рожеві кристали тригональної форми або аморфний |
| $Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ | Ортофосфат марганцю(II) тригідрат | 408,80 | Рожеві кристали, ромбічної форми |
| $MnSO_4$ | Сульфат марганцю(II) | 151,00 | Світло-рожеві кристали ромбічної форми |
| $MnSO_4 \cdot H_2O$ | Сульфат марганцю(II) гідрат | 169,02 | Світло-рожеві кристали моноклінної форми |
| $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ | Сульфат марганцю(II) гептагідрат | 277,10 | Рожеві кристали ромбічної чи моноклінної форми |

2.7.2 Методи визначення кількісного вмісту Mn^{2+}

Визначення Mn^{2+} методом перманганатометрії

1. Принцип методу:

Солі Mn^{2+} окислюються розчином $KMnO_4$ у нейтральному або слабколужному середовищі до MnO_2 , при цьому $KMnO_4$ відновлюється також до MnO_2 :



Оксид марганцю(IV) при титруванні виділяється у вигляді бурого осаду, що, в свою чергу, затрудняє визначення точки еквівалентності, яке потребує особливої техніки роботи.

Реакція між $KMnO_4$ і Mn^{2+} відбувається вже в слабкокислому середовищі. З рівняння слідує, що для зміщення рівноваги вправо необхідно зменшити концентрацію H^+ . Проте в лужному середовищі протікає побічна реакція, що приводить до утворення $MnO(OH)_2$. Тобто якщо до розчину додати луг, то частина Mn^{2+} окислиться не титрантом $KMnO_4$, а киснем повітря, внаслідок чого результати титрування будуть невірними. Тому розчин для титрування повинен мати рН біля 5-6.

Особливість цього визначення полягає в тому, що осад MnO_2 , який утворюється в результаті реакції, має кислотний характер, тому може частково утворювати солі з деякими основами чи помітно адсорбувати катіони деяких основ. Якщо в розчині присутні катіони Mn^{2+} (на початку титрування), то вони в значній мірі зв'язуються MnO_2 і разом з ним переходять в осад. Окислення перманганатом іонів Mn^{2+} що знаходяться в осаді відбувається дуже повільно, і кінець титрування визначається нечітко.

Для того, щоб вивести з осаду і перевести в розчин іони Mn^{2+} , необхідно ввести в розчин інший катіон, який би витіснив іони Mn^{2+} :



Найкращі результати порівняно з іншими досягається при використанні йони Zn^{2+} , тобто при титруванні Mn^{2+} перманганатом калію в розчині повинні бути присутні іони Zn^{2+} .

Ці дві характерні особливості методу показують, що для титрування Mn^{2+} перманганатом калію необхідно знизити концентрацію іонів H^+ і ввести в розчин іони Zn^{2+} . Вказані вимоги можна виконати одночасно, додаючи до кислого розчину перед титруванням оксид цинку так, щоб утворився осад на дні колби.

2. Посуд та пристосування:

- Мірна колба на 500 мл;
- 2 конічні колби на 250 мл для титрування;
- Бюретка на 50 мл;
- Піпетка на 20 мл;

- Штатив;
- Промивалка з дистильованою водою;
- Аналітичні терези;
- Годинникове скельце;
- Циліндр чи дозатор;
- Нагрівальний пристрій.

3. Реактиви:

- Оксид цинку;
- Розчин KMnO_4 з встановленою нормальністю (0,05 N).

4. Порядок роботи

Наважку об'єкту для аналізу розрахувати таким чином, щоб одержати 100 мл приблизно 0,05 N розчину за формулою:

$$m = N \cdot E \cdot V;$$

де m – наважка, г;

N – нормальна концентрація розчину солі, г-екв/л;

E – еквівалентна маса солі;

V – об'єм мірної колби для приготування розчину, л.

Наважку кількісно перенести з годинникового скельця в мірну колбу на 100 мл. В колбу для титрування піпеткою перенести аліквотну (20 мл) частину розчину солі Mn^{2+} , додати 250-300 мл гарячої (киплячої) дистильованої води ($\text{pH} \approx 5-6$). Потім внести трохи ZnO (щоб утворився осад на дні колби) і почати процес титрування. Після додавання кожної порції KMnO_4 вміст колби перемішати. У зв'язку з утворенням бурого осаду MnO_2 важко помітити появу рожевого забарвлення від надлишку KMnO_4 . Тому після приливання кожної порції розчину KMnO_4 потрібно почекати деякий час, поки MnO_2 не почне осідати і не буде помітно забарвлення розчину над осадом.

Титрування вважається закінченим, коли прозорий розчин над осадом забарвлюється в блідо-рожевий колір від останньої краплі KMnO_4 . При титруванні треба слідкувати, щоб рідина в колбі була нагріта майже до кипіння 70-80 °С (при відстоюванні розчину його ставлять на водяну баню або на електроплитку). Якщо титрувати повільно (по краплям), то це займе багато часу, тому перше титрування виконати приблизно, додаючи KMnO_4 порціями по 1-2 мл.

При другому титруванні додати майже всю необхідну кількість робочого розчину KMnO_4 , а останні 1-2 мл додати повільно, по краплям. Точне титрування повторити 2-3 рази.

Процентний вміст марганцю в перерахунку на MnO в об'єкті аналізу обчислюється за формулою:

$$\% \text{ MnO} = \frac{0,6 \cdot N(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot E(\text{MnO}) \cdot V_{\text{колби}}}{10 \cdot V_{\text{проби}} \cdot m},$$

де $N(\text{KMnO}_4)$ – нормальність розчину KMnO_4 , г-екв/л;

$V(\text{KMnO}_4)$ – об'єм розчину KMnO_4 , використаного для титрування, мл;

$E(\text{MnO})$ – еквівалентна маса оксиду марганцю (II), 35,47 г/г-екв;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм колби, мл;

$V_{\text{проби}}$ – об'єм піпетки, якою відбирають пробу, мл.

0,6 – коефіцієнт перерахунку:

m – маса вихідного об'єкту аналізу.

При обчисленні результатів потрібно враховувати, що нормальність розчину KMnO_4 встановлена за щавлевою кислотою і відповідно еквівалентна маса його рівна:

$$E(\text{KMnO}_4) = \frac{M_r(\text{KMnO}_4)}{5}.$$

А при титруванні Mn^{7+} перманганат калію відновлюється тільки до Mn^{4+} , тобто $E(\text{KMnO}_4) = \frac{M_r(\text{KMnO}_4)}{3}$.

Тому нормальність розчину KMnO_4 при визначенні Mn^{2+} має $3/5$ нормальності, встановленої за щавлевою кислотою. Тому при обчисленні результатів аналізу необхідно нормальність розчину KMnO_4 , встановлену по щавлевій кислоті, помножити на коефіцієнт $3/5 = 0,6$ [13, с. 379].

Гравіметричне визначення марганцю в вигляді фосфату амонію-марганцю [12, с. 37]

1. Принцип методу:

Метод базується на осадженні з слабколужного середовища, що містить надлишок амонійних солей, фосфату амонію-марганцю з наступним прокалюванням його при температурі 1050 °С, при цьому вагова форма відповідає формулі подвійної солі $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

2. Посуд та пристосування:

- Хімічний стакан на 200-250 мл;
- Піпетка для дозування аміаку;
- Промивалка;
- Фарфоровий тигель;
- Муфельна шафа;
- Повітряний термостат;

- Годинникове скельце;
- Аналітичні терези;
- Нагрівальний пристрій.

3. Реактиви:

- Хлорид амонію NH_4Cl (твердий);
- Гідрофосфат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$;
- Соляна кислота HCl (концентрована);
- Водний розчин аміаку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5%-ний);
- Нітрат амонію NH_4NO_3 , 10%-ний розчин.

4. Порядок роботи:

До 100-200 мл кислого розчину, що містить біля 0,001 г/мл Mn^{2+} і не містить сторонні речовини, додати 20 г NH_4Cl і 1-2 г $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Нагріти розчин до кипіння, додати концентровану HCl до просвітлення розчину (щоб попередити гідроліз), а потім прилити по краплям при перемішуванні розбавлений розчин аміаку. Коли почне утворюватися осад, припинити додавання аміаку і перемішувати до утворення кристалічного осаду. Після цього краплями додати аміак до повного осадження. Розчин з осадом охолодити у крижаній воді і залишити на 2-3 год. Після цього відфільтрувати через паперовий фільтр, осад промити 10%-ним розчином NH_4NO_3 .

Висушити фільтр, прожарити спочатку при низькій температурі до вигорання вуглецю фільтру, а потім при 1050 °С. Встановлено, що вказаним методом можна визначити марганець в кількостях 0,0066-0,1994 г Mn із відносною погрішністю 0,07 %.

Титриметричні методи визначення марганцю(II)

Визначення марганцю проводять двома методами:

1. Відбирають аліквоту 10-20 мл, створюють у ній концентрацію азотної кислоти 10-15%, нагрівають розчин на піщаній бані і вносять 0,5 г NaBiO_3 , кип'ятять для окислення марганцю(II) у (VII). Потім розчин, забарвлений у рожевий колір, охолоджують до 17-20 °С, фільтрують через паперовий фільтр, промиваючи осад вісмутату розведеною азотною кислотою (2-3 %). Фільтрат титрують 0,25 N розчином солі Мора до зникнення рожевого забарвлення.

Вміст марганцю розраховують за формулою:

$$\% \text{Mn} = \frac{0,1 \cdot E(\text{Mn}) \cdot V_c \cdot N_c \cdot V_{\text{колби}} \cdot 100}{1000 \cdot V_a \cdot g},$$

де $E(\text{Mn})$ – еквівалентна маса марганцю, 11 г/г-екв;

V_c – об'єм солі Мора, витрачений на титрування, мл;

N_c – нормальність солі Мора, г-екв/дм³;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм колби, мл;

V_a – об'єм аліквоти, мл;

g – наважка, г;

0,1 – поправочний коефіцієнт.

Метод прямого титрування

Метод прямого титрування застосовують у випадку, коли досліджувана сполука розчиняється у розведеної хлоридній кислоті. Відбирають аліквоту 10-20 мл, додають надлишок ZnO (1-2 г) для нейтралізації надлишку H^+ : $ZnO + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2O$.

Потім до аліквоти приливають 100 мл дистильованої H_2O і кип'ятять розчин на газовому пальнику. Титрують гарячий розчин стандартним 0,1 N розчином $KMnO_4$ до появи слабо-рожевого забарвлення та випадання осаду MnO_2 . При цьому йони марганцю(II) окислюються до марганцю(IV):



Вміст марганцю розраховують за формулою:

$$\% Mn = \frac{0,6 \cdot E(Mn) \cdot V_K \cdot N_K \cdot V_{\text{колби}} \cdot 100}{1000 \cdot V_a \cdot g},$$

де $E_K(Mn)$ – еквівалентна маса марганцю, 27,5 г/г-екв;

V_K – об'єм $KMnO_4$, витрачений на титрування, см³;

N_K – нормальність $KMnO_4$, г-екв/дм³;

V_K – об'єм колби, мл;

V_a – об'єм аліквоти, мл;

g – наважка, г;

0,6 – поправочний коефіцієнт.

2.8 КАТІОН АЛЮМІНІЮ Al^{3+}

2.8.1 Об'єкти аналізу

Алюміній є одним із достатньо поширених елементів земної кори. Його сполуки в більшості малорозчинні, за винятком солей сильних кислот, нітриту та ацетату. Солі у розчині досить сильно гідролізують, що потрібно враховувати при проведенні кількісних визначень його вмісту. Нижче перераховано можливі об'єкти аналізу, що містять вказаний катіон.

| Формула сполуки | Назва | Молярна маса, г/моль | Зовнішній вигляд |
|-----------------|-----------------|----------------------|---------------------------------|
| $AlBr_3$ | Бромід алюмінію | 266,69 | Безбарвні розпливчасті кристали |

| | | | |
|---|------------------------------------|--------|--|
| $\text{AlBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Бромід алюмінію гексагідрат | 374,78 | Безбарвні розпливчасті кристали |
| AlCl_3 | Хлорид алюмінію | 133,34 | Білий, тригональної або моноклінної форми |
| $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Хлорид алюмінію гексагідрат | 241,43 | Безбарвні розпливчасті кристали гексагональної форми |
| $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | Нітрат алюмінію нонагідрат | 375,13 | Безбарвні розпливчасті кристали ромбічної форми |
| Al_2O_3 | Оксид алюмінію | 101,96 | Безбарвний, гексагональної або кубічної форми |
| $\text{Al}(\text{OH})_3$ | Гідроксид алюмінію | 78 | Білого кольору, моноклінної форми |
| $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ | Сульфат алюмінію | 342,15 | Білий порошок |
| $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | Сульфат алюмінію нонагідрат | 504,29 | Безбарвний, моноклінної форми |
| $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ | Сульфат алюмінію октадекагідрат | 666,42 | Безбарвний, моноклінної форми |

2.8.2 Методи визначення вмісту Al^{3+}

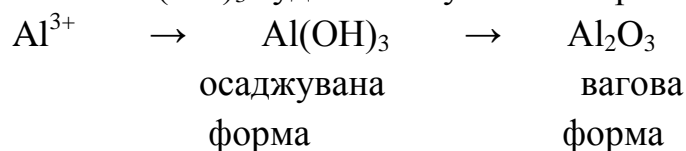
Для кількісного визначення вмісту алюмінію використовують такі хімічні методи:

- Гравіметричний;
- Метод фторометрії.

Гравіметричне визначення [9]

1. Принцип методу:

Метод визначення Al в вигляді вагової форми Al_2O_3 - один з найбільш поширених. Суть його полягає в тому, що до гарячого розчину солі алюмінію додають хлорид амонію NH_4Cl і осаджують Al^{3+} розчином аміаку. Надлишок розчину аміаку може частково розчинити осад амфотерного гідроксиду алюмінію $\text{Al}(\text{OH})_3$. Тому Al^{3+} осаджують розведеним 2 %-ним розчином аміаку, додаючи його по краплям (і тільки до появи слабого запаху). Крім того, додають до розчину хлорид амонію. Щоб запобігти використанню надлишку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, інколи до розчину додають індикатор – метиловий червоний і закінчують додавання аміаку при зміні забарвлення з червоного на жовте ($\text{pH} \approx 6,2$). Наявність в розчині хлориду амонію та нагрівання необхідні для того, щоб осад не пептизувався. Осад також промивають гарячим розчином електроліту – коагулятора, інакше $\text{Al}(\text{OH})_3$ буде пептизуватися і проходити через фільтр.



Прожарювання проводять при 1000 °С.

2. Посуд та пристосування:

- Хімічний стакан на 200-250 мл;
- Піпетка для дозування аміаку;
- Промивалка;
- Фарфоровий тигель;
- Муфельна шафа;
- Повітряний термостат;
- Годинникове скельце;
- Аналітичні терези;
- Нагрівальний пристрій.

3. Реактиви:

- 10 %-ний розчин NH_4Cl ;
- 2 %-ний водний розчин аміаку;
- Індикатор метиловий червоний;
- 3 %-ний розчин NH_4NO_3 ;
- Паперовий фільтр “червона” або “чорна” смужка;
- 2 N розчин хлоридної кислоти HCl .

4. Порядок роботи

Осадження. В хімічний стакан кількісно перенести наважку об’єкту аналізу, розрахунок якої враховує, що $\text{Al}(\text{OH})_3$ аморфний осад, певну кількість розчину солі Al^{3+} (0,1-0,15 г Al), розчинити у дистильованій воді чи іншому розчиннику, залежно від його природи. Розчин розбавити водою до 120-140 мл, додати 5 мл і нагріти майже до кипіння (90 °С). Потім обережно осадити Al^{3+} 2% розчином аміаку, додаючи його по краплям (до появи слабого запаху) і добре перемішуючи розчин. Для того щоб запобігти розчиненню амфотерного $\text{Al}(\text{OH})_3$, додати до розчину 1-2 краплі метилового червоного і потім прилити 2% NH_4OH до зміни забарвлення на жовте від однієї краплі. Закінчивши осадження, стакан з осадом витримати 3-5 хв. при слабкому нагріванні.

Фільтрування й промивання осаду. Для запобігання пептизації осаду $\text{Al}(\text{OH})_3$ його фільтрування й промивання провести при близько 90 °С. Для цього стакан з осадом потрібно постійно тримати на гарячій водяній бані. Для фільтрування потрібен незолений фільтр для аморфних осадів (“чорна” або “червона” смужка) діаметром 70-90 мм.

Коли розчин над осадом просвітліє, декантувати його на фільтр, не скаламучуючи осад. Промити осад в стакані шляхом декантації, використовуючи як промивну рідину, розведений розчин електроліту-

коагулянту (до 500 мл води додати 15 мл 3%-ного розчину NH_4NO_3 та 10-15 крапель 2 %-ного розчину аміаку). Промивання повторити 4-5 разів, наливаючи в стакан приблизно по 50 мл киплячої промивної рідини. Потім кількісно перенести осад на фільтр і продовжити промивати гарячою промивною рідиною до негативної реакції фільтрату на йони Cl^- (проба з AgNO_3 в присутності HNO_3).

Для перевірки повноти осадження Al^{3+} використати фільтрат після декантації розчину з осаду на фільтр. Додати до нього 5 крапель 2 N HCl , нагріти до кипіння і додати по краплям 2 %-ний розчин аміаку до появи слабого запаху. Якщо через 5 хв. після цього розчин не помутніє, то повнота осадження досягнута.

Висушування і прожарювання. Фільтр з осадом висушити в повітряному термостаті, перенести у зважений тигель, озолити фільтр і прожарити осад в муфельній печі. Потім тигель охолодити і зважити.

Процентний вміст алюмінію в перерахунку на Al_2O_3 в об'єкті аналізу обчислити за формулою:

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{m(\text{прожареного осаду}) \cdot 100\%}{m(\text{наважки вихідної речовини})}$$

Визначення методом фторометрії [13, с. 420]

Йони F^- в водних розчинах утворюють стійкі комплексні сполуки з йонами алюмінію, заліза, кремнію, урану та іншими. Фторид алюмінію розчинний у воді, але майже не дисоціює і не гідролізує, тоді як розчини, наприклад, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ або AlCl_3 внаслідок гідролізу мають кислу реакцію за метиловому червоним. Такі розчини можна титрувати робочим розчином NaF . При цьому утворюється малодисоційований $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ і в точці еквівалентності спостерігається перехід забарвлення метилового червоного.

Трилонометричне визначення Al^{3+}

1. Принцип методу:

Йони Al^{3+} утворюють з трилоном Б стійкий комплекс ($K = 1,35 \cdot 10^{16}$), де співвідношення $\text{Me}:\text{комплексон}$ 1:1. Титрування Al^{3+} проводять при $\text{pH} > 4,2$. Пряме титрування виконують у гарячих розчинах, оскільки аквакомплекси алюмінію кінетично інертні, і гідратна оболонка заміщується на трилон Б тільки при нагріванні. Краще використовувати зворотне титрування. Надлишок трилону Б відтитровують сульфатом міді(II) у присутності індикатора мурексиду.

2. Реактиви:

- Трилон Б, 0,05 N стандартний розчин;
- Сульфат міді(II), 0,02 N стандартний розчин;

- Ацетат амонію, 50 %-ний розчин;
- Індикатор, мурексид (суміш з NaCl 1:99).

3. Порядок роботи:

Наважку солі алюмінію, що містить орієнтовно 10-20 мг Al^{3+} , розчинити в мірній колбі на 50 мл. Аліквотну частину (10 мл) відібрати піпеткою і внести в колбу для титрування. Із бюретки додати 10 мл розчину трилону Б і розбавити водою до 50 мл. До утвореного розчину додати 5 мл розчину ацетату амонію (рН 5-6), нагріти до утворення пари протягом 5 хв., охолодити, додати на кінчику шпателя 20-30 мг мурексиду і титрувати розчином сульфату міді(II) до зміни забарвлення розчину із фіолетового на зелено-жовте, стійке не менше 30 с.

Вміст алюмінію в перерахунку на Al_2O_3 обчислити за формулою:

$$\%Al_2O_3 = \frac{[N_{тр} \cdot V_{тр} - N(CuSO_4) \cdot V(CuSO_4)] \cdot E(Al_2O_3) \cdot V_{колби} \cdot 100\%}{m_{соли} \cdot V_{піпетки} \cdot 1000},$$

де $N_{тр}$ – нормальність трилону Б, г-екв/л;

$V_{тр}$ - об'єм розчину трилону Б, доданий перед початком титрування, мл;

$N(CuSO_4)$ – нормальність розчину сульфату міді(II), г-екв/л;

$V(CuSO_4)$ – об'єм розчину сульфату міді(II), витрачений на титрування надлишку трилону Б, мл;

$E(Al_2O_3)$ – еквівалентна маса алюмінію, $E(Al_2O_3) = M(Al_2O_3)/2 = 50,98$ г/г-екв;

$V_{колби}$ – об'єм мірної колби, мл;

$m_{соли}$ – наважка солі, г;

$V_{піпетки}$ – об'єм піпетки, мл.

2.9 КАТІОНИ ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ (Ca^{2+} , Sr^{2+}) та Mg^{2+}

2.9.1 Об'єкти аналізу

Сполуки лужноземельних металів та магнію входять до складу більшості мінералів земної кори, містяться у речовинах сільськогосподарського та господарського використання. Перелік деяких можливих об'єктів для аналізу представлено в таблиці.

| Формула сполуки | Назва | Молярна маса, г/моль | Зовнішній вигляд |
|-----------------|--------------------|----------------------|------------------------------|
| CaB_4O_7 | Тетраборат кальцію | 195,32 | Безбарвні скловидні кристали |

| | | | |
|---|---------------------------------------|--------|---|
| CaBr_2 | Бромід кальцію | 199,90 | Безбарвні розпливчасті голчасті кристали |
| $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Бромід кальцію гексагідрат | 308,00 | Безбарвні кристали тригональної форми |
| CaCO_3 | Карбонат кальцію (арагоніт) (кальцит) | 100,09 | Безбарвні ромбічні кристали Безбарвні тригональні кристали |
| CaCl_2 | Хлорид кальцію | 110,99 | Безбарвні розпливчасті кристали ромбічної форми |
| $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Хлорид кальцію гексагідрат | 219,08 | Безбарвні розпливчасті кристали тригональної форми |
| $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ | Гідрокарбонат кальцію | 162,11 | Безбарвні ромбічної форми кристали |
| $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Дигідроортофосфат кальцію гідрат | 252,07 | Безбарвні розпливчасті кристали триклинної форми |
| $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Гідроортофосфат кальцію дигідрат | 172,09 | Безбарвні кристали моноклінної форми |
| CaI_2 | Йодид кальцію | 293,89 | Жовтувато-білі розпливчасті пластини |
| $\text{CaI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Йодид кальцію гідрат | 401,98 | Безбарвні розпливчасті кристали тригональної форми |
| $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Нітрит кальцію, гідрат | 150,11 | Безбарвні розпливчасті кристали гексагональної форми |
| $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ | Нітрат кальцію | 164,09 | Безбарвні кубічні кристали |
| $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Нітрат кальцію тетрагідрат | 236,15 | Безбарвні розпливчасті кристали моноклінної форми |
| CaO | Оксид кальцію | 56,08 | Безбарвні кубічної форми кристали |
| $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | Гідроксид кальцію | 74,09 | Безбарвні кристали гексагональної форми |
| $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3$ | Ортофосфат кальцію | 310,18 | Безбарвні кристали тригональної форми |
| $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Сульфит кальцію дигідрат | 156,17 | Безбарвні кристали гексагональної форми |
| CaSO_4 | Сульфат кальцію | 136,14 | Безбарвні кристали ромбічної чи моноклінної форми |
| $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ | Сульфат кальцію гемігідрат | 145,15 | Безбарвні кристали ромбічної чи тригональної форми |
| $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Сульфат кальцію дигідрат | 172,17 | Безбарвні кристали моноклінної форми |
| CaSiO_3 | Метасилікат кальцію | 116,16 | Безбарвні моноклінної форми кристали |
| Ca_2SiO_4 | Ортосилікат кальцію | 172,24 | Безбарвні кристали |

| | | | |
|---|---------------------------------|--------|--|
| $\text{SrB}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Тетраборат стронцію тетрагідрат | 314,92 | Безбарвні голчасті кристали |
| SrBr_2 | Бромід стронцію | 247,44 | Безбарвні кристали ромбічної форми |
| $\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Бромід стронцію гексагідрат | 355,53 | Безбарвні кристали тригональної форми |
| SrCO_3 | Карбонат стронцію | 147,63 | Безбарвні ромбічні кристали |
| SrCl_2 | Хлорид стронцію | 158,53 | Безбарвні кристали кубічної форми |
| $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Хлорид стронцію гексагідрат | 266,62 | Безбарвні кристали тригональної форми |
| SrHPO_4 | Гідроортофосфат стронцію | 183,60 | Безбарвні кристали ромбічної форми |
| SrI_2 | Йодид стронцію | 341,43 | Безбарвні кристали |
| $\text{SrI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Йодид стронцію гексагідрат | 449,52 | Безбарвні або світло-жовті кристали тригональної форми |
| $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2$ | Нітрит стронцію | 170,63 | Безбарвні кристали |
| $\text{Sr}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Нітрит стронцію, гідрат | 197,45 | Безбарвні кристали гексагональної форми |
| $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ | Нітрат стронцію | 211,63 | Безбарвні кубічні кристали |
| $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Нітрат стронцію тетрагідрат | 283,69 | Білі кристали моноклінної форми |
| SrO | Оксид стронцію | 103,62 | Світло-сірі або безбарвні кубічної форми кристали |
| $\text{Sr}(\text{OH})_2$ | Гідроксид стронцію | 121,64 | Білий порошок |
| $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | Гідроксид стронцію октагідрат | 121,64 | Білий порошок |
| SrSO_3 | Сульфит стронцію | 167,68 | Безбарвні кристали |
| SrSO_4 | Сульфат стронцію | 183,68 | Безбарвні кристали ромбічної форми |
| MgCO_3 | Карбонат магнію | 84,32 | Безбарвні кристали тригональної форми |
| $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | Карбонат магнію тригідрат | 138,37 | Білі кристали голчастої форми |
| $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | Карбонат магнію пентагідрат | 174,40 | Білі моноклінної форми кристали |
| MgCl_2 | Хлорид магнію | 95,22 | Білі кристали гексагональної форми |
| $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Хлорид магнію гексагідрат | 203,31 | Безбарвні розпливчасті кристали моноклінної форми |
| $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Гідрокарбонат магнію дигідрат | 150,38 | Безбарвні кристали ромбічної форми |

| | | | |
|--|--------------------------------------|--------|--|
| $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ | Гідроортофосфат марганцю тригідрат | 174,33 | Білі кристали ромбічної форми |
| $MgHPO_4 \cdot 7H_2O$ | Гідроортофосфат марганцю гептагідрат | 246,39 | Білі кристали моноклінної форми |
| MgI_2 | Йодид магнію | 278,12 | Білі розпливчасті пластинки |
| $Mg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ | Нітрат магнію дигідрат | 184,35 | Безбарвні кристали |
| $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | Нітрит магнію гексагідрат | 256,41 | Безбарвні кристали моноклінної форми |
| MgO | Оксид магнію | 40,31 | Білі кристали кубічної форми |
| $Mg(OH)_2$ | Гідроксид магнію | 58,32 | Безбарвні кристали тригональної форми |
| $MgCO_3 \cdot x Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ | Гідроксид-карбонат магнію тригідрат | 196,60 | Білі ромбічні кристали |
| $3MgCO_3 \cdot x Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ | Гідроксид-карбонат магнію тригідрат | 365,33 | Білі ромбічні кристали |
| $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ | Ортофосфат магнію октагідрат | 406,99 | Білі кристали моноклінної форми |
| $MgSO_3 \cdot 6H_2O$ | Сульфит магнію гексагідрат | 212,46 | Білі кристали |
| $MgSO_4$ | Сульфат магнію | 120,37 | Білі кристали ромбічної форми |
| $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ | Сульфат магнію гептагідрат | 246,48 | Безбарвні кристали ромбічної або моноклінної форми |
| $MgSiO_3$ | Метасилікат магнію | 100,39 | Білі моноклінної форми кристали |
| $Mg_2Si_4O_{11} \cdot H_2O$ | Тетрасилікат магнію гідрат | 379,28 | Білі кристали моноклінної чи ромбічної форми |

2.9.2 Методи визначення кількісного вмісту катіонів лужноземельних металів (Ca^{2+} , Sr^{2+}) та Mg^{2+}

Для кількісного визначення вмісту (Ca^{2+} , Sr^{2+}) та Mg^{2+} використовують такі хімічні методи:

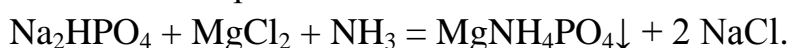
- Гравіметричний;
- Титриметричний (комплексометрія та перманганатометрія).

Гравіметричне визначення

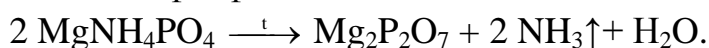
1. Принцип методу:

Гравіметричне визначення вмісту лужноземельних металів та магнію полягає у осадженні їх із розчину у вигляді малорозчинних сполук, прокалюванні одержаного осаду і встановленні маси вагової форми. Як правило, рекомендують осаджувати Ca^{2+} у вигляді $CaCrO_4$ ($DP=2,3 \cdot 10^{-9}$);

CaC_2O_4 (ДР= $2,3 \cdot 10^{-9}$); $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (ДР= $2,0 \cdot 10^{-29}$); Sr^{2+} – у вигляді $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ (ДР= $2,0 \cdot 10^{-31}$); SrCO_3 (ДР= $1,1 \cdot 10^{-10}$); Mg^{2+} – у вигляді MgNH_4PO_4 (ДР= $2,5 \cdot 10^{-13}$); $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (свіжеосаджений) (ДР= $6,0 \cdot 10^{-10}$). Важливо відмітити, що хімічний склад осаджуваної форми і вагової форми при цьому найчастіше не співпадає і залежить від температури прожарювання осаду. Наприклад, CaC_2O_4 при прожарюванні може переходити у вагову форму CaCO_3 або CaO . Один із можливих варіантів виконання гравіметричного аналізу приведено нижче на прикладі кількісного визначення вмісту Mg^{2+} [3, с. 512]. Реакція осадження у цьому випадку відбувається згідно реакції:



Прокалювання осаду проводять при 1000-1050 °С, причому утворюється дифосфат магнію:



2. Посуд та пристосування:

- 2 хімічних стакани на 200-250 мл;
- Піпетка для дозування аміаку;
- Промивалка;
- Фарфоровий тигель;
- Муфельна шафа;
- Повітряний термостат;
- Годинникове скельце;
- Аналітичні терези;
- Нагрівальний пристрій.

3. Реактиви:

- 10 %-ний розчин $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$;
- Соляна кислота HCl конц.;
- Водний розчин аміаку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1:5);
- Концентрований розчин аміаку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- Індикатор метиловий оранжевий;
- Паперовий фільтр “біла” смужка.

4. Порядок роботи:

В хімічний стакан кількісно перенести наважку об'єкту аналізу, з врахуванням того, що MgNH_4PO_4 – кристалічний осад і його потрібно одержати біля 0,5 г. Довести об'єм розчину в стакані дистильованою водою до 100-150 мл, підкислити концентрованою соляною кислотою до кислої реакції по метиловому оранжевому і нагріти до 30-50 °С. До теплового розчину додати 10 мл розчину гідрофосфату натрію. Якщо при

цьому випадає осад, то розчинити його у хлоридній кислоті, потім повільно краплями нейтралізувати гідроксидом амонію (1:5), енергійно перемішуючи скляною паличкою, до появи осаду. Припинити додавання аміаку і деякий час енергійно перемішувати скляною паличкою, після чого додавати аміак до появи запаху, і, крім цього, ще 10 мл конц. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Розчин добре перемішати і залишити стояти на 4 год.

Осад відфільтрувати через фільтр “біла” смужка, перенести повністю зі стакану на фільтр і промити розведеним розчином аміаку (5 мл конц. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на 100 мл розчину). Осад з фільтром перенести у зважений фарфоровий тигель, висушити, прожарити при 1100 °С, охолодити у ексикаторі та зважити.

Процентний вміст оксиду магнію обчислити за формулою:

$$\% \text{MgO} = \frac{m_{\text{осаду}} \cdot 2M(\text{MgO}) \cdot 5 \cdot 100}{M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) \cdot m_{\text{вихідної речовини}}},$$

де $m_{\text{осаду}}$ – маса осаду, г;

$M(\text{MgO})$ – молярна маса оксиду магнію, 40,31 г/г-екв;

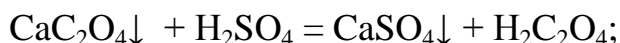
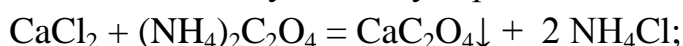
$M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)$ – молярна маса дифосфату магнію, 222,56 г/г-екв;

$M_{\text{вихідної речовини}}$ – величина наважки вихідної речовини, г.

Титриметричне визначення методом перманганатометрії [9, с. 511-512]

1. Принцип методу:

Метод визначення полягає у тому, що катіон металу (Ca^{2+} ; Sr^{2+}) осаджують у вигляді оксалату. Виділений осад розчиняють у сірчаній кислоті, а щавлеву кислоту, яка при цьому виділяється, відтитрують перманганатом калію у кислому середовищі:



Вказаний метод має перевагу в тому, що його можна використати для визначення кількісного вмісту кальцію в присутності магнію, наприклад в мінералі доломіті.

2. Посуд та пристосування:

- 2 конічні колби на 250 мл;
- Стакан на 400 мл;
- Бюретка на 50 мл;
- Штатив;
- Промивалка з дистильованою водою;
- Аналітичні терези;

- Воронка;
- Годинникове скельце;
- Циліндр чи дозатор;
- Нагрівальний пристрій.

3. Реактиви:

- Соляна кислота HCl (1:1);
- 5 %-ний розчин $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$;
- Розчин $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1:20);
- Індикатор метиловий червоний;
- Розчин H_2SO_4 (1:4);
- Розчин KMnO_4 з установленою нормальністю (0,1 N).

4. Порядок роботи:

Наважку об'єкту аналізу (біля 0,5 г), зважену на аналітичних терезах, кількісно перенести у конічну колбу на 250 мл, підкислити соляною кислотою до слабкокислої реакції по індикатору метиловому червоному (появи слабкорозового забарвлення). Додати ще 0,5-1 мл надлишку HCl (1:1), нагріти до кипіння і додати 10 мл гарячого 5 %-ного розчину оксалату амонію. Суміш у колбі обережно прокип'ятити ще 1-2 хв., не допускаючи бурхливого кипіння, нейтралізувати розбавленим аміаком до зміни забарвлення індикатору на слабо-жовтий, та залишити на 40 хв. Потім осад CaC_2O_4 відфільтрувати, збираючи фільтрат і промивні води в стакан на 400 мл. Воронку з фільтром помістити над конічною колбою, в якій проводилося осадження, проколоти фільтр скляною паличкою і змити осад з фільтра водою за допомогою промивалки. Фільтр і воронку обробити соляною кислотою (1:1), потім знову промити водою. Одержану суміш нагріти і осадити кальцій так, як описано вище. Шляхом переосадження оксалату кальцію досягається більш повне відокремлення кальцію від сторонніх домішок, наприклад, магнію. Коли осад оксалату кальцію відстоїться, його відфільтрувати, промити водою і перенести з фільтром в ту саму колбу, в якій проводилося осадження. У колбу налити 50-70 мл гарячої води (70-80 °C), 10-15 мл сірчаної кислоти (1:1) – щавлеву кислоту, що при цьому виділяється, відтитрувати 0,1 N розчином перманганату калію до стійкого слабо-рожевого забарвлення, стійкого протягом 1-2 хв.

Кількісний вміст оксиду кальцію обчислюють за формулою:

$$\% \text{CaO} = \frac{V(\text{KMnO}_4) \cdot N(\text{KMnO}_4) \cdot 0,028 \cdot 5 \cdot 100}{m},$$

де N (KMnO_4) – нормальність розчину KMnO_4 , г-екв/л;

V (KMnO_4) – об'єм розчину KMnO_4 , використаного для титрування, мл;

m – маса вихідного об'єкту аналізу, г.

Титриметричне визначення методом комплексометрії

Детальне використання цього методу описано в [1, с. 260-268]. Потрібно відмітити, що інколи пряме визначення неможливе внаслідок нечіткого переходу забарвлення індикатора еріохрому чорного Т в точці еквівалентності. В такому випадку ефективним прийомом є зворотне титрування, коли до досліджуваного розчину (в тому числі такого, що має кислу реакцію), додають надлишок трилону Б, буферний аміачний розчин і відтитровують розчином ZnSO_4 до зміни забарвлення індикатора з синього на винно-червоне.

Пряме титриметричне визначення з мурексидом

В конічну колбу для титрування (об'ємом 250-300 мл) внести 20 мл проби розчину сполуки кальцію, додати 2-3 мл 10 %-ного розчину NaOH і трохи індикатора мурексиду до появи рожевого забарвлення. Титрувати розчином трилону Б до переходу забарвлення розчину з рожевого до фіолетового. Титрування повторити тричі.

Розрахунок вмісту оксиду кальцію CaO проводять за формулою:

$$C(\text{CaO}) = \frac{V(\text{трилону Б}) \cdot N(\text{трилону Б}) \cdot E(\text{CaO}) \cdot V_{\text{колби}} \cdot 100\%}{V(\text{піпетки}) \cdot 1000 \cdot m_{\text{солі}}},$$

V (трилону Б) – об'єм розчину трилону Б, витрачений на титрування, мл;

N (трилону Б) – нормальність розчину трилону Б, г-екв/л;

$E(\text{CaO})$ – еквівалентна маса алюмінію, $40,08/2=20,04$ г/г-екв;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм мірної колби, мл;

$m_{\text{солі}}$ – наважка солі, г;

$V_{\text{піпетки}}$ – об'єм піпетки, мл.

2.10 КАТІОНИ Ni^{2+} та Co^{2+}

2.10.1 Об'єкти аналізу

Сполуки Ni^{2+} та Co^{2+} переважно малорозчинні, за винятком солей сильних мінеральних кислот, нітриту та ацетату. Властивості катіонів вказаних металів достатньо близькі, тому і методи їх визначення аналогічні і розглянуті одночасно. Солі Ni^{2+} та Co^{2+} у розчині досить сильно гідролізують, що потрібно враховувати при проведенні кількісних визначень. Нижче перераховано можливі об'єкти аналізу, що містять вказані катіони.

| Формула сполуки | Назва | Молярна маса, г/моль | Зовнішній вигляд |
|--|----------------------------------|----------------------|--|
| NiCO_3 | Карбонат нікелю(II) | 118,72 | Світло-зелені кристали ромбічної форми |
| NiBr_2 | Бромід нікелю(II) | 218,53 | Жовті розпливчасті кристали тригональної форми |
| $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | Бромід нікелю(II) тригідрат | 272,57 | Жовтувато-зелені розпливчасті кристали |
| NiCl_2 | Хлорид нікелю(II) | 129,62 | Жовті розпливчасті кристали тригональної форми |
| $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Хлорид нікелю(II) гексагідрат | 237,72 | Зелені розпливчасті кристали моноклінної форми |
| NiI_2 | Йодид нікелю(II) | 312,52 | Чорні розпливчасті кристали тригональної форми |
| $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Нітрат нікелю(II) гексагідрат | 290,81 | Зелені розпливчасті кристали |
| NiO | Оксид нікелю(II) | 74,71 | Порошок темно-зеленого кольору, кристали кубічної форми |
| $\text{Ni}(\text{OH})_2$ | Гідроксид нікелю(II) | 92,73 | Світло-зелений аморфний порошок |
| $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | Ортофосфат нікелю(II) октагідрат | 510,30 | Зелені пластинки |
| $\text{NiSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Сульфит нікелю(II) гексагідрат | 246,88 | Зелені кристали тригональної форми |
| NiSO_4 | Сульфат нікелю(II) | 154,78 | Жовті кристали ромбічної форми |
| $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Сульфат нікелю(II) гексагідрат | 262,88 | Кристали синього (α -) чи зеленого (β -модифікації) кольору моноклінної форми |
| $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | Сульфат нікелю (II) гептагідрат | 280,89 | Зелені кристали ромбічної форми |
| CoCO_3 | Карбонат кобальту(II) | 118,94 | Червоні кристали гексагональної форми |
| CoBr_2 | Бромід кобальту(II) | 218,75 | Зелені розпливчасті кристали тригональної форми |
| $\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Бромід кобальту(II) гексагідрат | 326,84 | Червоно-фіолетові розпливчасті кристали |
| CoCl_2 | Хлорид кобальту(II) | 129,84 | Голубі кристали |

| | | | |
|--|--|--------|---|
| | | | тригональної форми |
| $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Хлорид кобальту(II) дигідрат | 165,29 | Червоні кристали тригональної форми |
| $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Хлорид кобальту(II) гексагідрат | 333,93 | Червоні кристали моноклінної форми |
| CoI_2 | Йодид кобальту(II) | 312,74 | α - чорні кристали гексагональної форми або β - жовті гігроскопічні голчасті кристали |
| $\text{CoI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Йодид кобальту(II) гексагідрат | 420,83 | Червоно-коричневі кристали гексагональної форми |
| $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Нітрат кобальту(II) гексагідрат | 291,03 | Червоні розпливчасті кристали моноклінної форми |
| CoO | Оксид кобальту(II) | 74,93 | Порошок коричневого кольору, кристали кубічної форми |
| $\text{Co}(\text{OH})_2$ | Гідроксид кобальту(II) | 92,95 | Світло-червоний порошок, кристали тригональної форми |
| $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ | Ортофосфат кобальту(II) | 366,74 | Червоні кристали |
| $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ | Ортофосфат кобальту(II) октагідрат | 510,86 | Світло-коричневий порошок |
| $\text{CoSO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | Сульфит кобальту(II) пентагідрат | 229,07 | Червоні кристали |
| CoSO_4 | Сульфат кобальту(II) | 155,00 | Червоні кристали ромбічної форми |
| $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | Сульфат кобальту(II) гептагідрат | 281,10 | Червоні кристали моноклінної форми |

2.10.2 Методи визначення кількісного вмісту Ni^{2+} та Co^{2+}

Методи кількісного визначення вмісту кобальту і нікелю багато в чому подібні завдяки близькості хімічних властивостей цих металів та їх сполук. Існує декілька методів визначення кількісного вмісту: гравіметричний, титриметричний, фотометричний, полярографічний, спектральний та інші [14, 15].

Гравіметричні методи

Гравіметрія базується на здатності іонів Ni^{2+} чи Co^{2+} утворювати сполуки з NN-діоксимами [14]. Серед відомих методів розроблено й описано способи визначення нікелю у присутності кобальту, заліза, міді, марганцю, цинку та інших металів [15].

Титриметричні методи

Найбільш поширені методи базуються на реакціях осадження і комплексоутворення. Рідше використовують окисно-відновні непрямі методи. Іноді визначають нікель в розчинах його чистих солей титруванням розчинами лугів, а також непрямыми методами, в основі яких – метод нейтралізації (відтитровують надлишок реагентів, які осаджують нікель) [15, с.83].

Серед комплексонометричних методів перевагу віддають визначенню Ni^{2+} з ЕДТА або трилоном Б. При цьому утворюється сполука з співвідношенням - метал : трилон Б = 1:1, реакція відбувається практично миттєво. Для встановлення точки еквівалентності у випадку прямого титрування розчином комплексу III користуються різними індикаторами (еріохромом чорним Т, мурексидом, арсеназо та ін.).

Найважливіші методи комплексонометричного визначення розглянуто в [8] та [9].

Комплексонометричне визначення Ni^{2+} з еріохромом чорним Т

1. Принцип методу:

Визначення з еріохромом чорним Т: проводять традиційно методом зворотного титрування [1].

2. Посуд та пристосування:

- Годинникове скельце;
- 2-3 конічні колби на 200-250 мл;
- Мірна колба на 100 мл;
- Воронка;
- Аналітичні терези;
- Піпетка на 20 чи 25 мл;
- Бюретка на 25 чи 50 мл, закріплена на штативі;
- Мірний циліндр;
- Промивалка з дистильованою водою.

3. Реактиви:

- Трилон Б - 0,02 N розчин;
- Буферний аміачний розчин рН=10 (приготування: в мірну колбу на 1 л перенести 35 г NH_4Cl , додати 350 мл 25%-ного $NH_3 \cdot H_2O$, довести об'єм до меніска дистильованою водою);
- $ZnSO_4$, 0,02 N розчин;
- Індикатор еріохром чорний Т (розтерти 1 г індикатора з 99 г хімічного чистого $NaCl$);
- 10%-ний розчин $NaOH$.

4. Порядок роботи:

До розчину, який аналізують, додати 30 або 40 мл 0,02 N розчину трилону Б. Якщо одержаний розчин має кислу реакцію, то його потрібно нейтралізувати розчином NaOH і додати на кожні 100 мл розчину 2 мл буферного розчину (рН=10). Надлишок трилону Б швидко відтитрувати розчином сульфату цинку в присутності еріохрому чорного Т до переходу забарвлення із синього до червоного.

$$\% \text{NiO} = \frac{[N(\text{трилон Б}) \cdot V(\text{трилон Б}) - N(\text{ZnSO}_4) \cdot V(\text{ZnSO}_4)] \cdot E(\text{NiO}) \cdot V_{\text{колби}} \cdot 100\%}{1000 \cdot m_{\text{солі}} \cdot V_{\text{проби}}},$$

де N (трилону Б) – нормальність розчину трилону Б, г-екв/л;

V (трилону Б) – об'єм розчину трилону Б, доданий перед початком титрування, мл;

N (ZnSO₄) – нормальність розчину сульфату цинку, г-екв/л;

V (ZnSO₄) – об'єм розчину сульфату цинку, витраченого на титрування, мл;

E(NiO) – еквівалентна маса оксиду нікелю(II), 74,69/2= 37,35 г/г-екв;

V_{колби} – об'єм мірної колби, мл;

m_{солі} – наважка солі, г;

V_{піпетки} – об'єм піпетки, мл.

Комплексометричне пряме титрування з мурексидом в аміачному середовищі

1. Принцип методу:

Традиційне комплексометричне визначення проводять методом прямого титрування.

2. Посуд та пристосування: аналогічно до попереднього методу

3. Реактиви:

- Трилон Б – 0,02 M та 0,05 N розчин;
- Буферний аміачний розчин рН=10;
- Концентрований розчин NH₃ · H₂O;
- Індикатор мурексид (розтерти 1 г індикатора з 99 г хімічного чистого NaCl).

4. Порядок роботи:

Варіант 1: до 100 мл розчину, що аналізують, додати мурексид і по краплям NH₃ · H₂O до прояви інтенсивно жовтого забарвлення. Потім відтитрувати розчином трилону Б до початку зміни забарвлення, після чого додати ще 10 мл конц. NH₃ · H₂O і закінчити титрування при різкому переході забарвлення з жовтого у синьо-фіолетовий колір.

Варіант 2: до 20 мл розчину солі нікелю додати 10 мл аміачного буферного розчину і титрувати 0,05 N розчином трилону Б у присутності мурексиду. Точку еквівалентності зафіксувати при переході забарвлення з оранжево-рожевого у яскраво-малинове.

Для прямого визначення методом трилонометрії розрахунок вмісту оксиду нікелю провести за формулою:

$$\% \text{NiO} = \frac{N(\text{трилону Б}) \cdot V(\text{трилону Б}) \cdot E(\text{NiO}) \cdot V_{\text{колби}} \cdot 100\%}{1000 \cdot m_{\text{солі}} \cdot V_{\text{проби}}},$$

де N (трилону Б) – нормальність розчину трилону Б, г-екв/л;

V (трилону Б) – об'єм розчину трилону Б, витраченого на титрування, мл;

E(NiO) – еквівалентна маса оксиду нікелю(II), $74,69/2 = 37,35$ г/г-екв;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм мірної колби, мл;

$m_{\text{солі}}$ – наважка солі, г;

$V_{\text{піпетки}}$ – об'єм піпетки, мл.

Нікель також можна визначити трилонометрично з індикатором ксиленоловим оранжевим при рН=4-5 оберненим титруванням ацетатом цинку $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

2.11 КАТІОН Cu^{2+}

2.11.1 Об'єкти аналізу

Мідь відноситься до мікроелементів, необхідних для збалансованого росту рослин і тварин. Крім того, Cu^{2+} входить до складу засобів захисту рослин від фітофторозу (бордоської суміші, хлорокису міді тощо). Нижче перелічено сполуки міді(II), що можуть бути об'єктами аналізу.

| Формула сполуки | Назва | Молярна маса, г/моль | Зовнішній вигляд |
|--|------------------------------|----------------------|--|
| CuCl_2 | Хлорид міді(II) | 134,45 | Коричнево-жовті кристали моноклінної форми |
| $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Хлорид міді(II) дигідрат | 170,48 | Зелені, ромбічної форми аморфні кристали |
| CuO | Оксид міді(II) | 79,54 | Чорні кристали кубічної форми |
| $\text{Cu}(\text{OH})_2$ | Гідроксид міді(II) | 97,55 | Синій аморфний порошок |
| $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | Нітрат міді(II) тригідрат | 241,60 | Сині аморфні кристали |
| CuSO_4 | Сульфат міді(II) | 159,60 | Зеленувато-білі кристали ромбічної форми |
| $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | Сульфат міді(II) пентагідрат | 249,68 | Сині триклинної форми кристали |

| | | | |
|-------------------|-----------------|--------|---|
| CuBr ₂ | Бромід міді(II) | 233,36 | Чорні аморфні кристали моноклінної форми |
|-------------------|-----------------|--------|---|

2.11.2 Методи визначення кількісного вмісту Cu²⁺

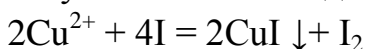
Для визначення міді(II) можна використати наступні методи:

- Йодометрії;
- Комплексоутворення;
- Електрохімічний метод;
- Колориметричне визначення.

Йодометричне визначення міді(II)

1. Принцип методу:

Базується на взаємодії Cu²⁺ з йонами I⁻ за рівнянням:



Йони Cu²⁺ відновлюються до Cu⁺ (з утворенням осаду CuI) і виділенням вільного йоду, який відтитровують розчином тіосульфату натрію.

2. Посуд та пристосування:

- Мірна колба на 100 мл;
- 2 конічні колби на 250 мл для титрування;
- Бюретка на 50 мл;
- Піпетка на 20 мл;
- Штатив;
- Промивалка з дистильованою водою;
- Аналітичні терези;
- Годинникове скельце;
- Циліндр чи дозатор.

3. Реактиви

- 10 %-ний розчин KI;
- 2 N розчин CH₃COOH;
- Розчин Na₂S₂O₃ з встановленою нормальністю (0,05 N);
- Розчин крохмалю.

5. Порядок роботи:

Наважку об'єкту аналізу взяти з таким розрахунком, щоб одержати 100 мл приблизно 0,05 N розчину.

Розрахунок наважки: $m = N \cdot E \cdot V$;

де m – наважка, г;

N – нормальна концентрація розчину солі, г-екв/л;

E – еквівалентна маса солі;

V – об'єм мірної колби для приготування розчину, л.

Наважку кількісно перенести з годинникового скельця в мірну колбу на 100 мл, додати 10 мл 2 N розчину CH_3COOH і довести до мітки дистильованою водою, розчин перемішати.

В колбу для титрування перенести циліндром (або дозатором) 10 мл 10 %-ного розчину KI , потім піпеткою додати аліквотну частину розчину сполуки міді(II), перемішати. Колбу накрити годинниковим скельцем і залишити у темному місці на 5-6 хв. до завершення реакції. Суміш відтитрувати розчином тіосульфату натрію до солом'яно-жовтого кольору. Потім додати 1-2 мл крохмалю (вміст колби набуває синього кольору) і продовжити обережно титрувати до знебарвлення синього розчину. Титрування повторити 2-3 рази.

Процентний вміст міді(II) в об'єкті аналізу обчислюють за формулою:

$$\% \text{CuO} = \frac{N(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot E(\text{CuO}) \cdot V_{\text{колби}}}{10 \cdot V_{\text{проби}} \cdot m_{\text{зразку}}},$$

де $N(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – нормальність розчину тіосульфату натрію, г-екв/л;

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – об'єм розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування, мл;

$E(\text{CuO})$ – еквівалентна маса CuO , 79,54 г/г-екв;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм мірної колби, л.

$V_{\text{проби}}$ – об'єм піпетки, л;

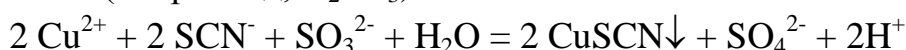
$m_{\text{зразку}}$ – маса зразку, г.

Комплексометричне визначення

Концентрацію Cu^{2+} можна визначити прямим титруванням трилоном Б. При титруванні концентрація йонів міді спочатку зменшується поступово, але поблизу точки еквівалентності зменшується дуже різко. Це дозволяє визначити кінцеву точку титрування за миттєвою зміною забарвлення індикатора.

Визначення міді шляхом осадження в вигляді роданіду міді(I)

В слабкокислому розчині йон Cu^{2+} можна осадити кількісно у вигляді CuSCN , додаючи роданід лужного металу в присутності відновника (наприклад, H_2SO_3).



Розчин повинен бути слабкокислим (так як розчинність осаду в присутності великої кількості кислоти дуже велика) і в ньому не повинно бути окисників. Для кількісного осадження потрібен надлишок роданіду. Осад промивають NH_4SCN , що містить небагато H_2SO_3 , а потім 20%-ним етанолом (якщо визначення закінчується ваговим аналізом).

Осад CuSCN можна зважувати після висушування при $105-120\text{ }^\circ\text{C}$ (при $160\text{ }^\circ\text{C}$ і вище осад розкладається). Осад можна перевести в CuO , прожарюючи його, або закінчити визначення об'ємним шляхом, титруючи осад йодатом калію KIO_3 при відсутній кислотності [16].

Трилонометричне визначення Cu^{2+}

1. *Принцип методу* подібний до визначення кобальту та нікелю.

2. *Реактиви:*

- Трилон Б, 0,05 N стандартний розчин;
- Водний розчин аміаку, 1 N;
- Хлорид амонію, 1 N розчин;
- Індикатор, мурексид (суміш з NaCl 1:99).

3. *Порядок роботи:*

Наважку солі міді(II) (яка орієнтовно містить 10-20 мг міді) перенести у мірну колбу на 100 мл і розчинити у невеликій кількості води. Розчин підкислити оцтовою кислотою до слабкокислої реакції і довести водою до мітки на колбі. Якщо для аналізу використовують CuO , то наважку розчинити в концентрованій соляній кислоті при нагріванні, кислоту нейтралізувати аміаком до рН 4,5-5,5. Аліквотну частину (20 мл) відібрати піпеткою і внести в колбу для титрування. До слабкокислого розчину додати водний розчин аміаку до рН \approx 8, потім 10 мл розчину хлориду амонію і на кінчику шпателя додати мурексид. Розчин відтитрувати трилоном Б до зміни забарвлення від жовто-зеленого до фіолетового.

2.12 КАТІОН Zn^{2+}

2.12.1 Об'єкти аналізу

Цинк відноситься до мікроелементів, необхідних для нормального росту рослин і тварин. Нижче вказані сполуки Zn^{2+} , що можуть бути об'єктами аналізу.

| Формула сполуки | Назва | Молярна маса, г/моль | Зовнішній вигляд |
|-----------------|----------------|----------------------|--|
| ZnCO_3 | Карбонат цинку | 125,38 | Безколірні кристали тригональної форми |
| ZnCl_2 | Хлорид цинку | 225,19 | Безколірні кристали ромбічної форми |
| ZnBr_2 | Бромід цинку | 170,48 | Зелені, ромбічної форми розпливчасті кристали |
| ZnI_2 | Йодид цинку | 319,18 | Білі кристали тетрагональної чи тригональної форми |

| | | | |
|--------------------------|---------------------------|--------|---|
| $Zn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ | Нітрат цинку тригідрат | 243,42 | Безколірні голчастої форми кристали |
| $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | Нітрат цинку гексагідрат | 297,47 | Безколірні кристали тетрагональної форми |
| $Zn_3(PO_4)_2$ | Ортофосфат цинку | 386,05 | Безколірні кристали ромбічної форми |
| ZnO | Оксид цинку | 81,37 | Білі кристали гексагональної форми |
| $Zn(OH)_2$ | Гідроксид цинку | 99,38 | Безколірні кристали ромбічної чи тригональної форми |
| $ZnSO_3 \cdot 2H_2O$ | Сульфїт цинку | 181,46 | Білі кристали |
| $ZnSO_4$ | Сульфат цинку | 161,43 | Безколірні кристали ромбічної форми |
| $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ | Сульфат цинку пентагідрат | 287,54 | Безколірні кристали ромбічної форми |

2.12.2 Методи визначення кількісного вмісту Zn^{2+}

Для визначення цинку можна використати наступні способи [17]:

- Гравіметричний метод;
- Комплексометричний метод;
- Електрохімічний метод;
- Колориметричне визначення.

Найбільш розповсюдженим є метод прямого трилонометричного титрування з індикатором еріохромом чорним Т в присутності аміачного буферного розчину (рН=10). Детально використання цього методу описано в [1, с. 260-268]. Потрібно відмітити, що інколи пряме визначення неможливе внаслідок нечіткого переходу забарвлення індикатора еріохрому чорного Т в точці еквівалентності. В такому випадку ефективним прийомом є зворотне титрування, коли до досліджуваного розчину (в тому числі такого, що має кислу реакцію), додають надлишок трилону Б, буферний аміачний розчин і відтитровують розчином сульфату магнію до переходу забарвлення індикатору з синього до винно-червоного.

Трилонометричний метод (зворотне титрування)

До розчину, який аналізують, додати 40 мл 0,05 N розчину трилону Б. Додати 5 мл аміачного буферного розчину (рН=10) та індикатор еріохром чорний Т. Розчин набуває синього забарвлення. Надлишок трилону Б відтитрувати розчином сульфату цинку до переходу забарвлення із синього до винно-червоного.

Вміст оксиду цинку розраховують за формулою:

$$\% \text{ZnO} = \frac{(N(\text{трилону Б}) \cdot V(\text{трилону Б}) - N(\text{ZnSO}_4) \cdot V(\text{ZnSO}_4)) \cdot E(\text{ZnO}) \cdot V_{\text{колби}} \cdot 100\%}{1000 \cdot m_{\text{соли}} \cdot V_{\text{проби}}},$$

де N (трилону Б) – нормальність розчину трилону Б, г-екв/л;

V (трилону Б) – об'єм розчину трилону Б, доданий перед початком титрування, мл;

$N(\text{ZnSO}_4)$ – нормальність розчину сульфату цинку, г-екв/л;

$V(\text{ZnSO}_4)$ – об'єм розчину сульфату цинку, витраченого на титрування, мл;

$E(\text{ZnO})$ – еквівалентна маса оксиду цинку, $81,41/2 = 40,71$ г/г-екв;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм мірної колби, мл;

$m_{\text{соли}}$ – наважка солі, г;

$V_{\text{піпетки}}$ – об'єм піпетки, мл.

3 МЕТОДИКИ КІЛЬКІСНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ АНІОНІВ 3.1 АНІОН SO_4^{2-}

3.1.1 Об'єкти аналізу

Об'єктами аналізу, що містять сульфат-йон, можуть бути солі амонію, лужних, лужноземельних металів та інших катіонів, що входять до програми курсу аналітичної хімії. Їхні характеристики наведено у відповідних підрозділах частини 2 – аналіз катіонів.

Крім того, для аналізу може бути запропоновано розчини H_2SO_4 різної концентрації. Якісним аналізом визначають, що це сірчана кислота, а кількісно встановлюють масову частку H_2SO_4 в розчині.

3.1.2 Методи визначення кількісного вмісту SO_4^{2-}

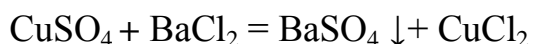
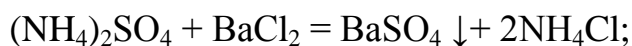
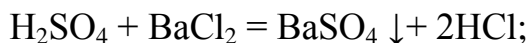
Відомі такі методи кількісного визначення вмісту SO_4^{2-} :

- Гравіметричний [1, 3];
- Комплексонометричний [12].

Гравіметричний метод

1. Принцип методу:

При ваговому визначенні сульфат-йонів їх осаджують розчином хлориду або нітрату барію, наприклад:



Осад сульфату барію – дуже стійкий, практично нерозчинний, і склад його точно відповідає формулі BaSO_4 . Мінеральні кислоти (HCl) або солі (NH_4Cl), що утворюються при осадженні сульфату барію, видаляються старанним промиванням осаду водою та прожарюванням (якщо це леткі сполуки).

2. Розрахунок величини наважки солі чи сірчаної кислоти:

Розрахунок величини наважки солі чи кислоти, що підлягають аналізу, ґрунтується на основі відповідного рівняння і відомої норми маси кристалічного осаду BaSO_4 , що складає 0,5 г.

Вихідні дані: г-моль BaSO_4 - 233,43 г;

г-моль H_2SO_4 = 98,08 г;

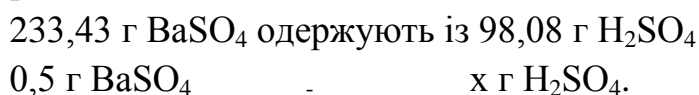
г-моль $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ = 249,69 г;

г-моль $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ = 132,16 г;

г-моль $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ = 244,31 г.

Приклад розрахунку для аналізу розчину сірчаної кислоти

Величину наважки сірчаної кислоти для аналізу знаходять за пропорцією:



$$\text{Звідси } x = \frac{0,5 \cdot 98,08}{233,43} = 0,21 \text{ г.}$$

Перераховуємо наважку кислоти на її об'єм. Якщо для аналізу використовують розчин кислоти з концентрацією 1 М (це відповідає 2 н розчину H₂SO₄), то об'єм кислоти розраховують за пропорцією:

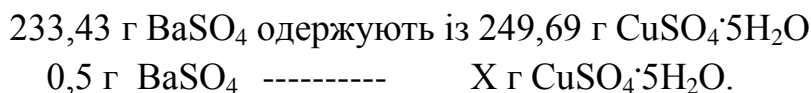


$$1000 \cdot 0,21$$

$$\text{Звідси } X = \frac{1000 \cdot 0,21}{98,08} = 2,1 \text{ мл.}$$

Для виконання аналізу потрібно взяти піпеткою 2,0 мл 2 N розчину H₂SO₄ або, якщо вона більш розведена, то відповідно більшу кількість, наприклад: 0,5 н H₂SO₄ - 8,0 мл.

Приклад розрахунку для аналізу солі сульфату міді(II) пентагідрату
Величину наважки солі сульфату міді(II) пентагідрату для аналізу знаходять за пропорцією:

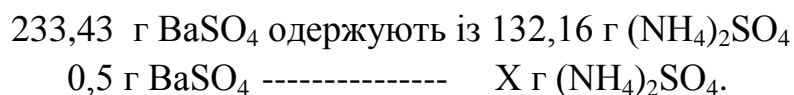


$$\text{Звідси } X = \frac{0,5 \cdot 249,69}{233,43} = 0,53 \text{ г.}$$

Отже для виконання аналізу в цьому випадку достатньо взяти наважку сульфату міді(II) пентагідрату в межах від 0,50 до 0,55 г, але з точністю зважування на аналітичних терезах, і розчинити її у 30-50 мл дистильованої води.

Приклад розрахунку для аналізу солі сульфату амонію

Величину наважки солі амоній сульфату для аналізу знаходять за пропорцією:



$$\text{Звідси } X = \frac{0,5 \cdot 132,16}{233,43} = 0,28 \text{ г.}$$

Отже для виконання аналізу в цьому випадку достатньо взяти наважку сульфату амонію в межах від 0,25 до 0,30 г, але з точністю зважування на аналітичних терезах.

3. Розрахунок кількості осаджувача ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$):

Із рівняння реакції взаємодії сірчаної кислоти (або солі для аналізу) з хлоридом барію випливає, що один моль сірчаної кислоти (або сульфат-йону солі) взаємодіє з 1 моль хлориду барію.

Із попередніх розрахунків відомо, що об'єм розчину 2 N сірчаної кислоти для аналізу складає 2,0 мл. На взаємодію з 98,08 г H_2SO_4 , які містяться в 1000 мл 2 N розчину H_2SO_4 , витрачається 244,31 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Отже, якщо для аналізу відбирають 2,0 мл 2 N розчину H_2SO_4 , то наступна пропорція дозволяє обчислити масу $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, необхідного для осадження сульфат-аніону:

на 1000 мл 2 N H_2SO_4 витрачається 244,31 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

на 2 мл 2 N H_2SO_4 ----- X г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

$$\text{Звідси } X = \frac{244,31 \cdot 2}{1000} = 0,49 \text{ г.}$$

Якщо треба провести розрахунки кількості $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ для взаємодії з сульфатом амонію, то складаємо пропорцію:

на 132,16 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ витрачається 244,31 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

на 0,28 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ----- X г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

$$\text{Звідси } X = \frac{244,31 \cdot 0,28}{132,16} = 0,52 \text{ г.}$$

Розрахунки кількості $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ для інших солей проводять аналогічно. Із урахуванням необхідності 1,5-2-кратного надлишку осаджувача для аналізу кислоти або наведених прикладів солей, слід зважити на аналітичних терезах 0,7-1,0 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

4. Обладнання та реактиви:

- Аналітичні терези;
- Годинникове скельце;
- Шпатель;
- Фільтрувальний папір знезолений, "синя" смужка;
- Воронка;
- Піпетка градуйована;
- Стакани на 100 і 200-300 мл;
- Конічна колба;
- Електроплитка;
- Бюретка;
- Мірний циліндр;
- Тигель;
- Соляна кислота, 2 N;

- Кристалічний $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кваліфікації „чда" або „хч”;
- Дистильована вода.

5. Порядок роботи:

- Визначити масу годинникового скельця на аналітичних терезах.
- Визначити масу годинникового скельця з розрахованою кількістю хлориду барію (0,7-1,0 г) на аналітичних терезах.
 - Наважку хлориду барію кількісно перенести в стакан на 100 мл, змивши сіль зі скла дистильованою водою (біля 50 мл).
 - У стакані на 200-250 мл приготувати розчин сірчаної кислоти або сульфатної солі. Для визначення сульфат-йону у кислоті відміряти піпеткою 2,0 мл розчину $\sim 2 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ (або 8,0 мл $\sim 0,5 \text{ N H}_2\text{SO}_4$), додати 50 мл дистильованої води та 2-5 мл 2 N HCl і перемішати. Для визначення сульфат-йону у складі солі взяти на аналітичних терезах наважку відповідного кристалічного сульфату (за розрахунками, наведеними вище на прикладі $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), перенести кількісно в стакан, додати 3-5 мл 2 N HCl і додати дистильованої води приблизно до 50-70 мл.
 - Розчини хлориду барію і досліджуваної речовини **підігріти** майже до кипіння ($80 \text{ }^\circ\text{C}$). Дуже повільно (протягом 10-15 хв.), **по краплям** прилити розчин BaCl_2 до розчину H_2SO_4 (або розчину солі), перемішуючи утворену суспензію. Закінчивши осадження, не виймати паличку із стакану, накрити її листком паперу, на якому написати своє прізвище, і залишити стакан для дозрівання осаду на 24 год.
 - У прозорому розчині над осадом (*не збовтувати*) перевірити повноту осадження сульфат-йону. Для цього по стінці стакану долити 2-3 краплі розчину 2 N BaCl_2 (можна взяти із штативу з реактивами для якісного аналізу). Помутніння розчину свідчить про неповне осадження барію і про необхідність повторити цю операцію.
 - Для відокремлення осаду від розчину методом фільтрування потрібно взяти скляну воронку, вкласти в неї знезолений фільтр, щільно підігнати його до воронки і змочити дистильованою водою.
 - Воронку з фільтром помістити в конічну колбу для збирання фільтрату. Не змулюючи осад, рідину над ним по скляній паличці злити на фільтр (*метод декантації*). Паличкою не потрібно торкатися фільтра, щоб його не пошкодити. Осад у склянці 2-3 рази промити гарячою дистильованою водою (25-50 мл) і після відстоювання осаду маточний розчин перенести на фільтр.
 - Трьома-чотирма операціями змулену суспензію зі стакану перенести на фільтр таким чином, щоб у склянці не залишилось кристалів

BaSO₄. Залишки осаду змити із дна та стінок стакану струменем дистильованої води із промивалки. Кристали, які прилипли до скла, зняти частиною знезоленого фільтру (не більше 1/8 його площі) і приєднати до загальної маси осаду.

– Осад на фільтрі промити гарячою дистильованою водою до негативної проби на хлорид-йони з AgNO₃.

– Воронку з осадом накрити листком паперу і щільно закріпити її краї до зовнішньої поверхні скла. Накриту таким чином воронку помістити на 20-25 хв. в сушильну шафу при температурі не вище 105 °С, щоб підсушити фільтр з осадом.

– Зважити чистий і попередньо прожарений до сталої маси тигель на аналітичних терезах. Записати номер тигля і його масу в зошит.

– Вилучити фільтр з осадом із воронки, звернути краї так, щоб осад виявився з усіх боків оточений декількома шарами паперу, і у такому вигляді помістити фільтр вершиною конуса догори у тигель.

– Тигель з фільтром і осадом спочатку нагріти над слабким полум'ям газового пальника або на електричній плитці до обвуглювання паперу, а потім прожарити в муфельній печі при 800-900 °С протягом 30-35 хв.

– Після прожарювання тигель охолодити в ексікаторі і зважити.

б. Розрахунки відсоткового вмісту оксиду SO₃:

Для встановлення складу речовини необхідно розрахувати відсотковий вміст оксиду сірки(IV) SO₃.

За встановленою масою осаду BaSO₄ (m₀) розраховують масу SO₃, використовуючи наступну пропорцію:

у 233,43 г BaSO₄ міститься 80,06 г SO₃

у m₀ г BaSO₄ ----- X₁ г SO₃.

$$\text{Звідси } X_1 = \frac{m_0 \cdot 80,06}{233,43}.$$

За знайденою масою SO₃ (X₁) проводять розрахунок відсоткового вмісту цього оксиду у вихідній наважці солі. Відсотковий вміст SO₃ у наважці приведеної як приклад солі CuSO₄·5H₂O (m), яку проаналізували, розраховують за пропорцією:

m г наважки CuSO₄·5H₂O складає 100 %

X₁ г SO₃ ----- Z %.

$$\text{Звідси } Z = \frac{X_1 \cdot 100\%}{m} = \frac{m_0 \cdot 80,06 \cdot 100\%}{233,43 \cdot m}.$$

3.2 АНІОН CO_3^{2-}

3.2.1 Об'єкти аналізу

Карбонат-аніон може міститися у складі індивідуальних солей – карбонатів амонію, лужних, лужноземельних ін. металів, що входять до програми курсу аналітичної хімії. Їхню характеристику наведено у відповідних розділах щодо аналізу катіонів.

Крім того, у ряді сполук (оксидах, гідроксидах металів) може міститися домішка карбонату, який утворюється при їх зберіганні в контакті з повітрям, що містить вуглекислий газ (наприклад, у оксиді кальцію практично завжди є домішка карбонату кальцію, яка утворюється внаслідок взаємодії $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$). Цю обставину необхідно враховувати при плануванні ходу кількісного аналізу подібних об'єктів.

3.2.2 Методи визначення кількісного вмісту CO_3^{2-}

Відомо ряд методів визначення кількісного вмісту CO_3^{2-} :

- Гравіметричний, що полягає у осадженні із розчину малорозчинних карбонатів;
- Об'ємний газометричний [18], аналогічний до визначення молярної маси еквіваленту металу методом витіснення водню.

Об'ємний газометричний метод

1. Принцип методу:

Метод полягає в тому, що карбонат розкладають соляною кислотою та вимірюють об'єм CO_2 , який при цьому виділяється. Основний недолік методу – невисока точність, відносна погрішність може сягати 10 % (відн.), Проте метод швидкий, на відміну він гравіметрії, яку не можна застосовувати для визначення вмісту карбонатів у водонерозчинних сполуках.

2. Обладнання та реактиви:

- Аналітичні терези;
- Фільтрувальний папір;
- Шпатель;
- Воронка з довгою витягнутою шийкою;
- Пробірки;
- Прилад для газометрії, що складається з двох бюреток, закріплених на одному штативі, з'єднаних унизу гумовою трубкою. Верхній отвір однієї з бюреток зверху щільно закривається корком з газовідвідною трубкою (рис. 1);
- Ножиці;
- Соляна кислота, 10 %-ний розчин;

– насичений розчин NaCl.

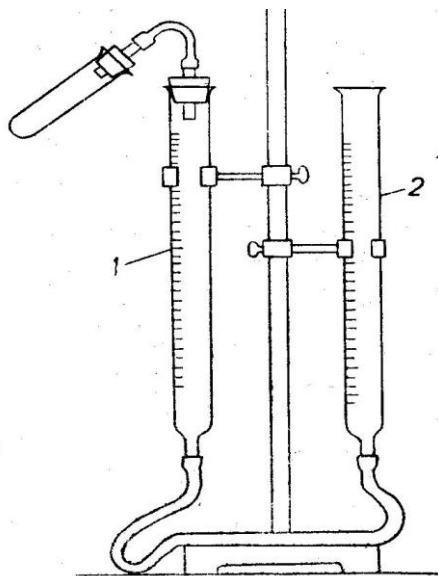


Рис. 1. Пристосування для газометричного вимірювання CO_2 :

1 – бюретка виділення CO_2 ; 2 – бюретка визначення об'єму CO_2

3. Порядок роботи:

1. Бюретки, з'єднані між собою, заповнити приблизно до половини їхньої висоти насиченим розчином NaCl.

2. Приготувати наважку речовини, яку аналізують. **Увага!** Попередньо розтерти зразок об'єкту для аналізу масою 3-4 г у фарфоровій ступці для гомогенізації його складу, особливо якщо карбонат грудкуватий, а не сипкий. Із фільтрувального паперу вирізати прямокутники розміром приблизно 3x4 см, згорнути їх навпіл у вигляді лопатки, помістити на них наважку досліджуваної солі, зважити її на аналітичних терезах. Величина наважки досліджуваного об'єкту (m_0) складає 0,1-0,2 г.

3. У пробірки через воронку з довгою шийкою налити 2-3 мл 10 %-ного розчину HCl так, щоб краплі не потрапили на стінки пробірки.

4. Помістити згорнутий пакет з наважкою речовини у верхню частину пробірки, щоб він не торкався рідини. Щільно закрити отвір пробірки, тримаючи її в нахиленому стані, корком газовідвідної трубки.

5. Змінюючи положення другої бюретки (з відкритим верхнім отвором), добитися зрівнювання рівня меніска рідини в обох бюретках.

6. Записати початковий рівень у бюретці, приєднаній до пробірки. Енергійно струсити пробірку, щоб пакет потрапив у кислоту. Дочекатися повного розчинення наважки. При цьому рівень рідини у бюретці, приєднаній до пробірки, знизиться за рахунок виділення газу.

7. Після закінчення розчинення солі знову урівняти рівні менісків рідини в обох бюретках, як описано раніше. Записати рівень рідини у бюретці, приєднаній до пробірки. Різниця двох показань рівна об'єму CO_2 в мл, що виділився в процесі реакції $V(\text{CO}_2)$.

8. Повторити визначення до тих пір, поки об'єм газу не буде відрізнятись на 0,1-0,2 мл в паралельних визначеннях.

4. Розрахунок відсоткового вмісту оксиду CO_2

Масу CO_2 в г (m) розраховують за формулою:

$$m = \frac{M(\text{CO}_2) \cdot V(\text{CO}_2)}{V_m \cdot 1000},$$

де $M(\text{CO}_2)$ – молярна маса CO_2 , 44, г/моль;

V – об'єм CO_2 , що виділився при взаємодії з кислотою, мл;

V_m – молярний об'єм газу; рівний 22,4 л.

Відсотковий вміст CO_2 обчислюють за пропорцією:

m_0 г наважка вихідної солі складає 100 %

m г CO_2 ----- X %.

$$\% \text{CO}_2 = \frac{m \cdot 100\%}{m_0},$$

де m_0 – наважка вихідної речовини для аналізу, г.

3.3 АНІОН SiO_3^{2-}

3.3.1 Об'єкти аналізу

Складність аналізу силікатів полягає у тому, що більшість з них, крім солей амонію та лужних металів, нерозчинні у воді. Тому важливим етапом кількісного визначення вмісту SiO_3^{2-} є правильний вибір методу розчинення об'єкту аналізу.

3.3.2 Методи визначення кількісного вмісту SiO_3^{2-}

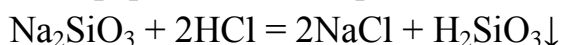
Для визначення силікатів використовують методи:

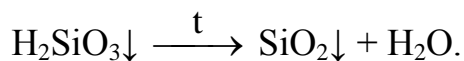
- Гравіметричний;
- Об'ємний [19];
- Колориметричний [19].

Гравіметричний метод

1. Принцип методу:

Для визначення SiO_3^{2-} потрібно одержати силікатну кислоту (осаджена форма), а далі перевести її в SiO_2 (вагова форма). Наприклад:





Силікатна кислота малорозчинна в кислому середовищі. Додавання желатину до цього кислого розчину приводить до флокуляції (флокуляція – вид коагуляції) колоїдних часток силікатної кислоти. Після цього її можна легко відфільтрувати, прожарити і одержати SiO_2 .

2. Розрахунок величини наважки солі:

Величину наважки солі для аналізу розраховують на основі рівняння взаємодії силікату з соляною кислотою і наступного рівняння розкладання силікатної кислоти при нагріванні та відомої маси осаду SiO_2 , що складає 0,2 г [1]. Наведемо приклад розрахунку для аналізу Na_2SiO_3 .

Вихідні дані: 1 моль Na_2SiO_3 – 122,07 г;

1 моль SiO_2 – 60,09 г.

Із рівнянь реакції слідує, що із 1 моль Na_2SiO_3 утворюється 1 моль SiO_2 . Наважку солі для аналізу обчислюємо за пропорцією:

із 122,07 г Na_2SiO_3 одержують 60,09 г SiO_2 ;

із X г Na_2SiO_3 ----- 0,2 г SiO_2 .

Звідси

$$X = m_{\text{солі}} = \frac{122,07 \cdot 0,2}{60,09}.$$

3. Обладнання та реактиви:

- Аналітичні терези;
- Годинникове скельце;
- Шпатель;
- Фільтрувальний папір знезолений, "біла" смужка;
- Воронка;
- Піпетка градуйована;
- Стакани на 100-150 мл;
- Електроплитка;
- Концентрована HCl ;
- 2-3 %-ний розчин желатини;
- Промивний розчин: 2 мл розчину желатини і 2 мл концентрованої HCl розбавити і довести об'єм до 1 л.

4. Порядок роботи:

- Зважити наважку солі на аналітичних терезах ($m_{\text{солі}}$).
- Кількісно перенести наважку в термостійкий стакан на 100-150 мл.
- Розчинну у воді сіль розчинити в 10-12 мл води, додати концентровану HCl до одержання приблизно 7 N розчину (28-20 мл HCl).

- Розчин нагріти до 50 °С, додати 3 %-ний розчин желатини з розрахунку 10-12 мл на кожні 50 мл розчину, який аналізують. Розчин перемішати скляною паличкою і залишити на 10-15 хв.
- Відфільтрувати осад. Для цього потрібно взяти воронку, вкласти знезолений фільтр («біла» смужка), підігнати його до країв воронки для щільного прилягання і змочити дистильованою водою.
- Одержаний осад промити промивним розчином, підігрітим до 60-70 °С (3-4 рази).
- Воронку з осадом накрити чистим листком паперу, підписати і помістити на 30-40 хв. в сушильну шафу при 110 °С, щоб підсушити фільтр з осадом.
- Зважити чистий і попередньо прожарений до постійної маси тигель на аналітичних терезах ($m_{\text{тигля}}$).
- Вилучити фільтр з осадом з воронки, завернути краї так, щоб осад виявився з усіх боків оточений декількома шарами паперу, і в такому вигляді помістити фільтр у тигель догори конусом.
- Тигель з фільтром і осадом спочатку нагріти на слабкому полум'ї газового пальника або на електричній плитці до обуглювання паперу, а потім прожарити в муфельній печі при 800-900 °С протягом 30-40 хв.
- Після прокалювання тигель охолодити в ексікаторі та зважити ($m_{\text{тигля з осадом}}$).
- Обчислити масу SiO_2 за різницею між масою тигля з осадом і масою чистого тигля:

$$m(\text{SiO}_2) = m_{\text{тигля з осадом}} - m_{\text{тигля}}$$

Розрахунок відсоткового вмісту оксиду SiO_2

За встановленою масою SiO_2 ($m(\text{SiO}_2)$) розрахувати відсотковий вміст оксиду у взятій наважці (m_0) за формулою:

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{m(\text{SiO}_2) \cdot 100\%}{m_{\text{солі}}}$$

3.4 АНІОН PO_4^{3-}

3.4.1 Об'єкти аналізу

Аналіз кількісного вмісту фосфат-йону особливо важливий для фахівців екологічного профілю, так як фосфати у природних водах є одним із факторів евтрофікації, що є поширеним негативним явищем, що викликає вкрай негативні наслідки для функціонування водних екосистем. Крім того, фосфати калію, кальцію, амонію – поширені мінеральні добрива, харчові добавки, премікси.

Більшість фосфатів, за винятком сполук амонію та лужних металів, погано розчиняється у воді. Тому потрібно з'ясувати шляхи переведення їх у розчин перед вибором методу кількісного визначення.

Як правило, фосфати легко розчиняються в оцтовій кислоті, за винятком фосфатів алюмінію, заліза(III), які слід розчинити в розведеній азотній кислоті.

3.4.2 Методи визначення кількісного вмісту PO_4^{3-}

Відомі численні методи визначення вмісту фосфору, основними з яких є [3]:

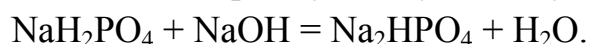
– Гравіметричні методи, з яких найпоширеніший магnezіальний метод, в якому фосфат-аніон осаджують у вигляді магній-амоній-фосфату MgNH_4PO_4 , а ваговою формою є $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Він описаний у розділі 2.9.2. Застосовують також молібдатний метод, коли осадження фосфат-аніону проводять додаванням молібденової рідини;

– Титриметричні методи, найточнішим з яких є молібдатно-алкаліметричний, що полягає у осадженні PO_4^{3-} молібдатом амонію, відмиванні осаду від кислот, розчиненні осаду в лузі, надлишок якого відтитрують кислотою. Менш точним, проте більш швидким є алкаліметричний метод, але який можна використати лише для аналізу солей сильних основ.

Алкаліметричний метод

1. Принцип методу:

Полягає в тому, до пробу переводять у розчин з допомогою сірчаної кислоти, нейтралізують лугом до утворення дигідрофосфату натрію NaH_2PO_4 , який нейтралізують лугом до утворення гідрофосфату:



Для зв'язування йонів заліза, алюмінію та кальцію, які заважають визначенню, додають оксалат калію $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

2. Обладнання та реактиви:

- Аналітичні терези;
- Годинникове скельце;
- Шпатель;
- Фільтрувальний папір знезолений («синя» смужка);
- Воронка;
- Фарфорова чашка;
- Ступка;
- Мірна колба на 200 мл;
- Конічна колба на 250 мл;

- Стакан на 300-500 мл;
- Піпетка на 50 мл;
- Електроплитка з піщаною банею;
- Розчин H_2SO_4 (1:4);
- 2 N розчин NaOH;
- 0,1 N розчин NaOH;
- Насичений розчин оксалату калію $K_2C_2O_4$;
- Твердий хлорид натрію NaCl.

3. Порядок роботи:

– Пробу розтерти у ступці і взяти наважку близько 2 г на аналітичних терезах.

– Наважку перенести у фарфорову чашку, додати 10 мл H_2SO_4 (1:4) і нагріти, перемішуючи на піщаній бані до виділення густої білої пари сірчаної кислоти. Нагрівання продовжити до утворення густої маси, стежачи за тим, щоб вона не пересохла;

– Чашку охолодити і перенести осад з неї у мірну колбу на 200 мл (змити дистильованою водою), довести рівень до мітки, перемішати;

– Профільтрувати розчин через сухий паперовий фільтр («синя» смужка) у сухий стакан.

– Відібрати для титрування піпеткою 50 мл фільтрату, перенести у конічну колбу на 250 мл. До розчину додати кілька крапель метилоранжу і нейтралізувати спочатку 2 N, а потім 0,1 N розчином лугу до переходу червоного забарвлення індикатору в оранжевий. Потім додати 8-10 крапель фенолфталеїну, 5 мл насиченого розчину оксалату калію, 5 г хлориду натрію і швидко відтитрувати 0,1 N розчином лугу.

4. Розрахунок відсоткового вмісту оксиду P_2O_5 :

Процентний вміст P_2O_5 розраховують за формулою:

$$\% P_2O_5 = \frac{V(\text{NaOH}) \cdot N(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{колби}} \cdot M(P_2O_5) \cdot 100\%}{V_{\text{піпетки}} \cdot m_{\text{солі}} \cdot 2 \cdot 1000},$$

де $V(\text{NaOH})$ - об'єм лугу, затраченого на титрування в присутності фенолфталеїну, мл;

$N(\text{NaOH})$ – нормальна концентрація лугу, г-екв/л;

$M(P_2O_5)$ – молярна маса P_2O_5 , 141,95 г/г-екв;

$m_{\text{солі}}$ – наважка вихідної речовини, г;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм мірної колби, 200 мл;

$V_{\text{піпетки}}$ – об'єм піпетки, 50 мл.

Визначення вмісту фосфору молібденовим методом

Аналіз на вміст фосфору нерозчинних фосфатних сполук потребує переведення їх у розчин. Цей процес здійснюють використанням двох методик. В першому наважку фосфату сплавляють з п'ятикратним надлишком Na_2CO_3 в платиновому тиглі при $950\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 20-30 хв. Потім вилуговують плав розведеною азотною кислотою (1:3 або 1:1) і переносять в мірну колбу на 250 мл. У другому випадку пробу розчиняють в розведеній хлоридній кислоті при кип'ятінні на газовому пальнику.

Піпеткою відбирають аліквоту 10 мл ($V_{\text{піпетки}}$), створюють в ній 8-10% концентрацію нітратної кислоти, 10-14% концентрацію NH_4NO_3 та нагрівають на піщаній бані в конічній колбі до $45\text{ }^\circ\text{C}$. У розчин вносять надлишок готової молібденової рідини і струшують 10-15 хв., залишають на 12 год. Після відстоювання осад фільтрують через скляний фільтр № 3 декантацією. Промивають 3-5 разів 1% розчином KNO_3 (до нейтральної реакції промивних вод). Відмитий скляний фільтр з частиною осаду фосформолібдату амонію поміщають в колбу з осадом і розчиняють на фільтрі 0,1 N розчином NaOH (строго визначеною кількістю). Фільтр відмивають від гідроксиду 1% розчином KNO_3 . До прозорого розчину, який містив надлишок NaOH , додають 2-3 краплі індикатора фенолфталеїну і відтитровують надлишок гідроксиду титрованим розчином HCl . Кількість фосфору у досліджуваному зразку визначають, виходячи з рівняння реакції:



Вміст оксиду P_2O_5 розраховують за формулою:

$$\% \text{P}_2\text{O}_5 = \frac{(V_{\text{лугу}} - V_{\text{кислоти}} \cdot n) \cdot N_{\text{лугу}} \cdot 31 \cdot V_{\text{колби}} \cdot 100 \cdot 142}{1000 \cdot 23 \cdot V_{\text{піпетки}} \cdot m_{\text{солі}} \cdot 62},$$

де $V_{\text{лугу}}$ – об'єм лугу, мл;

$V_{\text{кислоти}}$ – об'єм кислоти, мл;

$N_{\text{лугу}}$ – нормальність лугу, г-екв/л;

$V_{\text{піпетки}}$ – об'єм піпетки, мл;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм колби, мл;

$m_{\text{солі}}$ – маса наважки, г;

n – коефіцієнт перерахунку ($n = N_{\text{кислоти}} / N_{\text{лугу}}$).

3.5 АНІОНИ ГАЛОГЕНОВОДНЕВИХ КИСЛОТ Cl⁻, Br⁻, I⁻

3.5.1 Об'єкти аналізу

Сполуки галогеноводневих кислот в більшості добре розчинні у воді, крім солей Ag⁺ та Pb²⁺.

Також для аналізу може бути запропонований розчин соляної кислоти HCl, концентрацію якої потрібно встановити.

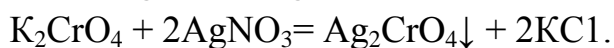
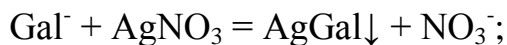
3.5.2 Методи визначення кількісного вмісту Cl⁻, Br⁻, I⁻

Найбільш розповсюдженим хімічним методом визначення вмісту галогенідів є метод осаджувального титрування [1, 10] — аргентометрія або меркуриметрія.

Метод аргентометрії

1. Принцип методу:

Метод базується на осадженні галогенід-аніону в нейтральному або слабколужному середовищі AgNO₃ в присутності хромату калію K₂CrO₄ у якості індикатору. Після осадження галогеніду срібла в точці еквівалентності утворюється хромат срібла Ag₂CrO₄ при цьому жовте забарвлення розчину переходить в цеглисто-червоне. Процес відбувається згідно рівняння:



2. Обладнання та реактиви:

- Піпетки на 10 та 50 мл;
- Бюретка 25 мл з скляним краном;
- Колби конічні об'ємом 250 мл;
- Мірний циліндр;
- Крапельниця;
- Фільтри знезолені «біла» смужка;
- Нітрат срібла AgNO₃;
- Хлорид натрію NaCl;
- Аміак водний NH₃ · H₂O, 25%-ний розчин;
- Вода дистильована;
- Калій хромат K₂CrO₄ 5%-ний розчин.

3. Порядок роботи:

Наведений для визначення вмісту хлорид-іону. Аналогічно визначаються інші галогенід-іони, відмінність полягає у приготуванні титрованого розчину відповідно з КВг чи КІ.

Приготування титрованого розчину нітрату срібла AgNO₃

2,40 г хімічно чистого AgNO_3 розчиняють в дистильованій воді та доводять об'єм розчину дистильованою водою до 1 л. 1 мл розчину еквівалентний 0,0005 г Cl^- (г). Розчин зберігають у склянці з темного скла.

Приготування титрованого розчину хлориду натрію NaCl

0,8245 г хімічно чистого NaCl , висушеного при 105°C , розчиняють в дистильованій воді та доводять об'єм розчину дистильованою водою до 1 л. 1 мл розчину містить 0,5 мг Cl^- .

Встановлення поправочного коефіцієнту до титру розчину нітрату срібла AgNO_3

У конічну колбу внести 10 мл розчину NaCl та 90 мл дистильованої води, додати 1 мл розчину K_2CrO_4 та відтитрувати розчином нітрату срібла до переходу лимонно-жовтого забарвлення мутного розчину в цеглисто-оранжеве, що не зникає протягом 15-20 с. Одержаний результат вважають орієнтовним. До відтитрованої проби додати 1-2 краплі розчину хлориду натрію до одержання жовтого забарвлення. Ця проба є контрольною при повторному, більш точному визначенні. Для цього відібрати нову порцію розчину хлориду натрію та відтитрувати нітратом срібла до одержання незначної різниці відтінків слабко-оранжевого в розчині, який титрується, та жовтого в контрольній пробі.

Поправочний коефіцієнт (К) вирахувати за формулою:

$$K = \frac{10}{v},$$

де v – кількість нітрату срібла, використаного на титрування, мл.

Кількісне визначення

Наважку досліджуваної речовини кількісно перенести у мірну колбу, розчинити у дистильованій воді чи в іншому розчиннику залежно від природи об'єкту аналізу. При необхідності нейтралізувати розчин, що титрується. рН проби повинно бути в межах 4-8.

Аліквоту проби піпеткою внести в дві конічні колби та додати мірним циліндром чи дозатором 1 мл 1 %-ного розчину хромату калію.

Одну пробу відтитрувати розчином нітрату срібла до появи слабкого оранжевого відтінку, другу пробу використати як контрольну. Вміст хлориду (як приклад) у зразку визначають за формулою:

$$\% \text{Cl} = \frac{V(\text{AgCl}) \cdot K \cdot g \cdot V_{\text{колби}} \cdot 100\%}{V_{\text{піпетки}} \cdot m_{\text{солі}}},$$

де $V(\text{AgCl})$ – об'єм нітрату срібла, витрачений на титрування, мл;

K – поправочний коефіцієнт до титру розчину нітрату срібла;

g – кількість хлорид-іону, що відповідає 1 мл розчину нітрату срібла, 0,0005 г;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм колби для приготування вихідного розчину, мл;

$V_{\text{піпетки}}$ – об'єм піпетки, якою відбирали аліквоту для аналізу, мл;

$m_{\text{солі}}$ – наважка об'єкту аналізу, г.

3.6 АНІОН NO_3^-

3.6.1 Об'єкти аналізу

Практично всі нітрати добре розчиняються у воді, тому ускладнень на етапі розчинення об'єкту аналізу, що містить нітрат-іон, не виникає. Якщо до їх складу входять катіони важких металів, то вихідний розчин необхідно підкислювати розведеною сірчаною кислотою для зміщення рівноваги гідролізу. Характеристики сполук нітратів з відповідними металами наведено в розділі 2.

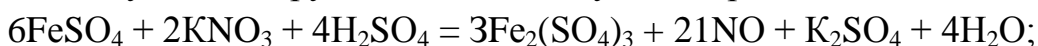
3.6.2 Методи визначення кількісного вмісту NO_3^-

Найпростішим хімічним методом є об'ємний перманганатометричний [1]. Широко використовують також фотометричні методи [19].

Перманганатометричний метод

1. Принцип методу:

Метод ґрунтується на відновленні нітрат-іонів розчином FeSO_4 у кислому середовищі за присутності молібдату амонію як каталізатора реакції з наступним титруванням надлишку FeSO_4 розчином KMnO_4 :



Застосуванню методу заважають домішки окисників та відновників у складі досліджуваних проб.

2. Обладнання та реактиви:

- Аналітичні терези;
- Годинникове скельце;
- Шпатель;
- Фільтрувальний папір середньої щільності;
- Поглинач скляний з силікагелем;
- Мірні колби на 1000 і 500 мл;
- Воронка;
- Конічна колба;

- Газовідвідна трубка;
- Електроплитка;
- Бюретка;
- Піпетка;
- Сірчана кислота (96 %-й розчин і розбавлена 1:1);
- Гідрокарбонат натрію;
- Хлорид натрію;
- Розчин молібдату амонію (30 г тетрагідрату молібдату амонію розчиняють у 500 мл H_2O при $50\text{ }^\circ C$, охолоджують, переносять у мірну колбу на 1000 мл і доливають водою до риски);
- 0,1 N розчин $KMnO_4$;
- Дистильована вода;
- 0,2 N розчин $FeSO_4$ (55,6 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ вносять у мірну колбу на 1000 мл, додають 8 г $NaCl$, 100 мл розчину H_2SO_4 (1:1) і 500 мл H_2O . Після розчинення компонентів об'єм розчину доводять водою до риски і перемішують);
- Газоподібний CO_2 , попередньо очищений у поглиначі із силікагелем (замість CO_2 можна використовувати суміш солей: 300 г $NaHCO_3$ вміщують у фарфорову чашку, добавляють при перемішуванні 80 мл H_2O і 10 мл 96 %-го розчину H_2SO_4 , після розчинення суміш випарюють, а залишок висушують при $100\text{ }^\circ C$, щоб маса не спеклася).

Порядок роботи

Наважку досліджуваної речовини масою 0,3-0,5 г зважити з точністю не менше 0,001 г, перенести у мірну колбу на 100 мл, додати 50-70 мл H_2O і перемішати до повного розчинення проби, а потім довести об'єм розчину водою до риски. Якщо розчин містить механічні або нерозчинні домішки, профільтрувати його через сухий фільтр.

Відібрати піпеткою 20 мл розчину у конічну колбу для титрування на 500 мл, додати 20 мл 0,2 N розчину, 5 мл розчину молібдату амонію і 10 мл розчину H_2SO_4 (1:1). Потім крізь суміш у колбі протягом 10 хв. пропустити CO_2 або замість нього внести у колбу порціями 10 г нейтралізуючої суміші карбонатів, кожен раз закриваючи колбу пробкою з газовідвідною трубкою. Якщо використовували CO_2 , то через 10 хв. його пропускання потрібно внести в колбу 1 г $NaHCO_3$. В обох випадках в кінці цієї операції в колбу долити 40 мл розчину H_2SO_4 (1:1).

Після припинення виділення газу розчин нагріти до кипіння і кип'ятити протягом 3 хв. до появи жовто-оранжевого забарвлення.

Газовідвідну трубку промити дистильованою водою, вміст колби розвести водою до 2/3 її об'єму і відтитрувати 0,1 N розчином KMnO_4 до появи рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 10 с.

Одночасно провести контрольний дослід за тих самих умов і з такою самою кількістю реактивів, але без аналізованої проби.

Масову частку азоту обчислюють за формулою:

$$\% \text{N} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,004669 \cdot V_3 \cdot 100\%}{V_{\text{піпетки}} \cdot m_{\text{солі}}},$$

де V – об'єм проби розчину, взятого для аналізу, мл;

V_1 – об'єм розчину KMnO_4 , витраченого на титрування досліджуваного розчину проби, мл;

V_2 – об'єм розчину KMnO_4 , витраченого на титрування проби у контрольному досліді, мл;

V_3 – об'єм мірної колби, мл;

0,0004669 – маса азоту, що відповідає 1 мл точно 0,1 N розчину KMnO_4 , г;

m – маса наважки, г;

100 – коефіцієнт перерахунку на відсотки.

3.7 АНІОН NO_2^-

3.7.1 Об'єкти аналізу

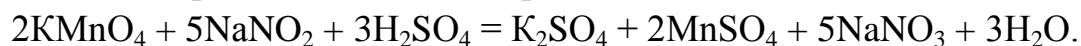
Практично всі нітрити добре розчиняються у воді, тому ускладнень на етапі розчинення об'єкту аналізу, що містить нітрит-іон, не виникає. Якщо до їх складу входять катіони важких металів, то вихідний розчин необхідно підкислювати розведеною сульфатною кислотою для пригнічення гідролізу. Характеристики нітритів наведено у розділі 2.

3.7.2 Методи визначення кількісного вмісту NO_2^-

Перманганатометричний метод [1]

1. Принцип методу:

Нітрити можна визначати прямим і зворотним титруванням методом перманганатометрії [1] відповідно до реакції:



Пряме титрування підкислених розчинів нітритів не дає вірних результатів, тому що підкисленні розчини нітритів легко розкладаються з утворенням оксидів азоту.

Зворотний порядок титрування дає можливість уникнути втрат нітриту. До підкисленого розчину перманганату (в надлишку) додають

розчин нітриту, який одразу окислюється до нітрату, при цьому оксиди азоту не утворюються. Надлишок перманганату відтитрують, використовуючи методи перманганатометрії або йодометрії.

Існує колориметричний метод визначення нітритів [19]. Він достатньо розповсюджений і полягає в утворенні червоного азобарвника при дії на нітрити сульфанілової кислоти і α -нафтиламіну (реактиву Грісса). Цим методом можна визначати нітрити в дуже малих концентраціях, але точність його невисока.

3.8 ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ВОДИ У ОБ'ЄКТІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Перед тим, як приступати до реалізації цього етапу кількісного аналізу, необхідно з'ясувати, при якій температурі з об'єкту аналізу повністю видаляється вода. Це важливо, так як для ряду сполук-гідратів видалення води відбувається ступінчасто. Деякі речовини (наприклад, карбонат та гідрокарбонат амонію) при нагріванні повністю розкладаються, тому, очевидно, встановлення вмісту води в них за втратою маси при нагріванні неможливе.

Визначити температуру прокалювання об'єкту аналізу потрібно за даними довідника [2] чи аналогічної літератури.

1. Порядок роботи [20]:

Чистий та сухий бюкс, попередньо прожарений до постійної маси, із закритою кришкою зважити на аналітичних терезах. Наважку зразку 1-1,5 г перенести в бюкс і повторно зважити. Бюкс з наважкою зразку помістити в сушильну шафу чи муфельну піч залежно від необхідної температури прокалювання на 1-2 год., після чого протягом 20 хв. охолодити в ексикаторі та зважити на аналітичних терезах. Повторно помістити бюкс в шафу чи муфель ще на 1 год., охолодити в ексикаторі і повторно зважити. Якщо різниця останнього зважування у порівнянні з попереднім не більше 0,001 г, то вода вважається видаленою повністю.

Вміст кристалізаційної води розраховують за формулою:

$$\% \text{H}_2\text{O} = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100\%}{m_1 - m_{\text{бюксу}}},$$

де m_1 - маса бюксу зі зразком до прокалювання, г;

m_2 - маса бюксу зі зразком після прокалювання, г;

$m_{\text{бюксу}}$ - маса пустого бюксу, г.

3.9 ВИЗНАЧЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ФОРМУЛИ СПЛУКИ

Завершальним етапом курсової роботи є розрахунок молекулярної формули сполуки, аналіз якої виконано. Приклад її розрахунку наведено в Додатку 4.

Як правило, розрахована формула не співпадає точно з тією, що наведено у довіднику чи таблицях даного посібника, де описано об'єкти аналізу. Найчастіше відхилення у ту чи іншу сторону спостерігається стосовно кількості молів кристалізаційної води. Наприклад, у довіднику [2] описано індивідуальну сполуку складу $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. Проте розрахунок молекулярної формули дає наступний склад об'єкту аналізу: $ZnSO_4 \cdot 6,5H_2O$. Зменшення кількості молів кристалізаційної воду у такому випадку пояснюється тим, що молекули води в кристалогідратах, як правило, мають різну енергію зв'язку з центральним атомом метала-комплексоутворювача. Частина молекул води утримується більш сильними координаційними зв'язками, а частина знаходиться у зовнішній сфері та зв'язана більш слабо. Така зовнішньосферна вода при тривалому зберіганні реактиву може звітруватися, тому й формула сполуки не відповідає точно теоретичному складу.

Подекуди, навпаки, кількість молів води у кристалогідраті перевищує ту, що вказано у довіднику. Наприклад, теоретичний склад сполуки, що містить, за результатами якісного і кількісного аналізу, йони Fe^{2+} , NO_3^- та молекули кристалізаційної води, повинен відповідати молекулярній формулі $Fe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Проте розрахунки дають такий результат: $Fe(NO_3)_2 \cdot 7,1H_2O$. В цьому випадку поява додаткової кількості молів води пояснюється гігроскопічними властивостями солі. Нітрати більшості металів, як правило, схильні до поглинання вологи навіть із повітря, при цьому сама сіль може навіть переходити у рідкий стан.

Також можливі випадки, коли сполуки, запропоновані для аналізу, поглинають із повітря не тільки воду, а й реагують при тривалому зберіганні з вуглекислим газом. Як правило, це оксиди активних металів – кальцію, магнію, частково цинку. Встановити цей факт можливо по тому, що при виведенні молекулярної формули кількість моль оксиду металу значно перевищує кількість моль CO_2 та води. Тоді слід зробити висновок, що об'єкт аналізу являє собою не чисту речовину, а суміш оксиду, карбонату та гідроксиду металу.

Приклад:

Результати кількісного аналізу нерозчинної у воді сполуки:

% CaO = 78,65 %;

$$\% \text{CO}_2 = 12,23 \%$$

$$\% \text{H}_2\text{O} = 10,28 \%$$

Сума оксидів складає 101,16 %, тобто відповідає закону збереження.

Виведення молекулярної формули:

$$v(\text{CaO}) = \frac{\% \text{CaO}}{M(\text{CaO})} = \frac{78,65 \%}{56,08 \text{ г/моль}} = 1,4279;$$

$$v(\text{CO}_2) = \frac{\% \text{CO}_2}{M(\text{CO}_2)} = \frac{12,23 \%}{44,01 \text{ г/моль}} = 0,2779;$$

$$v(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\% \text{H}_2\text{O}}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{10,28 \%}{18,02 \text{ г/моль}} = 0,5705.$$

Отже, співвідношення мольних часток у сполучі становить:

$$v(\text{CaO}) : v(\text{CO}_2) : v(\text{H}_2\text{O}) = 1,4279 : 0,2779 : 0,5705;$$

Ділимо кожен із часток на найменше значення 0,2779 і одержуємо наступне співвідношення:

$$v(\text{CaO}) : v(\text{CO}_2) : v(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1,4279}{0,2779} : \frac{0,2779}{0,2779} : \frac{0,5705}{0,2779} = 5,13 : 1 : 2,05.$$

Отже, розподіл молів оксиду кальцію CaO буде наступним:

1 моль CaO із 5,13 моль його загальної кількості зв'язаний з 1 моль CO₂, отже до складу суміші входить 1 моль CaO·CO₂ або 1 моль CaCO₃;

5,13 – 1 = 4,13 моль CaO, що залишилися, розподіляються наступним чином:

2,05 моль CaO зв'язується із 2,05 моль H₂O, утворюючи 2,05 моль сполуки CaO·H₂O, тобто 2,05 моль Ca(OH)₂;

$$4,13 - 2,05 = 2,08 \text{ моль CaO залишається у вигляді оксиду CaO.}$$

Таким чином, об'єкт аналізу являє собою суміш такого складу:

$$2,08 \text{ CaO} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2,05 \text{ Ca(OH)}_2.$$

Висновок із розрахунку молекулярної формули об'єкту аналізу свідчить про те, що реактив, запропонований для аналізу, відповідно до напису на етикетці, повинен відповідати формулі кальцій оксиду, хоча насправді за рахунок поглинання вуглекислого газу та вологи із повітря являє собою суміш двох молів кальцій оксиду, одного молю кальцій карбонату та 2 молів кальцій гідроксиду. Такий реактив не можна віднести до реактивів *аналітичної чистоти* («чда» чи «хч»), що в них вміст основного компонента повинен перевищувати 98 %, а в проаналізованому зразку вміст CaO складає всього 78,65 %.

ВИСНОВКИ

Таким чином, при виконанні кількісних та якісних визначень при виконанні аналізів реальних об'єктів, що є предметом професійної діяльності фахівців у галузі екології і охорони навколишнього середовища та сталого розвитку, студенти повинні навчитися:

- Самостійно проводити повний хімічний аналіз – якісний та кількісний - хімічних реактивів, добрив, агрохімікатів, водних об'єктів та об'єктів навколишнього середовища;

- Вірно вибирати методи і методики виконання досліджень (рекомендовані методи наведено в **Додатку 3**);

- Виконувати математичну обробку результатів аналізу та виведення молекулярної формули індивідуальної сполуки (**Додаток 4**);

- Встановлювати склад сумішей сполук з розрахунком процентного вмісту їх окремих складових;

- Оформлювати результати експериментальних досліджень та огляду літератури у вигляді наукового звіту та курсової роботи.

Список рекомендованої літератури

1. Аналітична хімія для аграрних спеціальностей (хімічний аналіз). Навчальний посібник /В.А. Копілевич, В.Є. Косматий, Л.В. Войтенко, Л.М. Абарбарчук, Т.К. Панчук, Л.В. Гаєвська, А.П. Попель, К.О. Чеботько, В.В. Трачевський. – К.: НАУ, 2003. – 300 с.
2. Краткий справочник по химии /И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. – К.: Наукова думка, 1987. - 829 с.
3. Аналітична хімія /Ф.Г. Жаровський, А.Т. Пилипенко, І.В. П'ятницький – 2-ге вид. – К.: Вища шк., 1982. – 544 с.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 ч. – Ч. 1. – Гравиметрический и титриметрический методы анализа. – М.: Высш. шк., 1989. – 320 с.
5. Руководство по методам исследования качества вод. В 2-х тт.: Т. 1. Гидрохимия. Радиология. – К.: УНИИВЭП, 1995. - 202 с.
6. Комарова Н.В., Каменцев Я.С. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «Капель». – СПб: ООО «Веда», 2006. – 212 с.
7. Шварценбах Л. Комплексометрия. - М.: Госхимизат, 1958 - 312с.
8. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе.- М.: Изд. Иностр. лит-ры, 1960. - 580 с.
9. Цитович И. К. Курс аналитической химии. – М.: Высш. шк., 1972. - 464 с.
10. Крешков А. П. Основа аналитической химии. В 3 т.т.: Т.2. – М.: Химия, 1970. - 456 с.; Т.3. - 1971. - 471 с.
11. Аналитическая химия марганца/А.К. Лаврухина, Л.В. Юкина - М.: Наука, 1974. – 219 с.
12. Шапиро М. А., Шапиро С. А. Аналитическая химия. М.: Высш. шк., 1963. - 339 с.
13. Бабко А.К., Пятницький І.В. Количественный анализ. - М.: Высш. шк., 1968. – 596 с.
14. Аналитическая химия никеля /В. М. Пешкова, В. М. Савостина. – М.: Наука, 1966. - 203 с.
15. Аналитическая химия кобальта /И.В. Пятницький. М.: Наука, 1965. - 243 с.
16. Кольтгоф И.М., Сендэл Е.Б.. Количественный анализ. – М.: Госхимиздат, 1948. - С. 726-727.

17. Аналитическая химия цинка /В.П. Живописцев, Е. А. Селезнёва. - М.: Наука, 1975. – 197 с.
18. Справочник химика 21. Лабораторный практикум по общей и неорганической химии - Общие закономерности химических процессов: Определение молярной массы эквивалента металла методом вытеснения водорода. – [Электронный ресурс] – Режим доступа: chem21.info/info/1494566/
19. Шарло В. Количественный анализ .- М.: Химия, 1965. - 543 с.
20. Посыпайко В.И., Козырева Н.А., Логачева Ю.П. Химические методы анализа . - М.: Высш. шк., 1989. – 448 с.
21. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды. Справочные материалы// Т.В.Гусева, Я.П.Молчанова, Е.А.Заика, В.Н.Виниченко, Е.М.Аверочкин. - Эколайн, 2000. – 342 с.
22. Гидрохимия (учебник для вузов). Изд. 2-е, перераб. и доп. – Санкт-Петербург: Гидрометеиздат, 2001. - 447 с.
23. DIN 19643-1, Ausgabe : 1997-04, Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser – Teil 1: Allgemeine Anforderungen. Beuth, Berlin. (<http://www.umweltdaten.de/daten/gesundheit/kleinbadeteiche-UBA-mpfehlung.pdf>)

ДОДАТКИ

ДОДАТОК 1

Зразок оформлення титульного аркуша курсової роботи

Національний університет біоресурсів і природокористування України
Факультет захисту рослин, біотехнологій та екології
Кафедра аналітичної і бінеорганічної хімії та якості води

Курсова робота з аналітичної хімії
"Встановлення хімічного складу і молекулярної формули
невідомої речовини"

(підпис, прізвище, ініціали, дата)

Студент 2 курсу 2 групи

Керівник курсової роботи:
(підпис, вчене звання, прізвище, ініціали, дата)

Рік

Таблиця розчинності солей та основ у воді

| Аніони | Катіони | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|----------------|-----------------|------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | K ⁺ | Na ⁺ | NH ₄ ⁺ | Ba ²⁺ | Sr ²⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Al ³⁺ | Cr ³⁺ | Fe ³⁺ | Fe ²⁺ | Mn ²⁺ |
| OH ⁻ | P | P | P | P | P | BP | P | H | H | H | H | H |
| F ⁻ | P | P | P | BP | BP | BP | BP | BP | H | BP | BP | BP |
| Cl ⁻ | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P |
| Br ⁻ | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P |
| I ⁻ | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P |
| S ²⁻ | P | P | P | P | P | P | BP | - | - | H | H | H |
| SO ₃ ²⁻ | P | P | P | H | H | H | BP | - | - | - | H | - |
| SO ₄ ²⁻ | P | P | P | H | BP | BP | P | P | P | P | P | P |
| PO ₄ ³⁻ | P | P | P | H | H | H | H | H | BP | H | H | H |
| CrO ₄ ²⁻ | P | P | P | H | BP | P | P | - | - | - | - | H |
| CO ₃ ²⁻ | P | P | P | H | H | H | H | - | - | - | H | H |
| NO ₃ ⁻ | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P |
| NO ₂ ⁻ | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P |
| CH ₃ COO ⁻ | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P | P |

Примітка: P - розчинні у воді; BP - важкорозчинні (малорозчинні); H - практично нерозчинні; риска означає, що речовина не існує або розкладається водою

Продовження Додатку 2

| Аніони | Катіони | | | | | | | | | |
|----------------------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | Zn ²⁺ | Ni ²⁺ | Co ²⁺ | Ag ⁺ | Hg ²⁺ | Cu ²⁺ | Cd ²⁺ | Pb ²⁺ | Bi ³⁺ | Sn ²⁺ |
| OH ⁻ | Н | Н | Н | ВР | Н | Н | Н | Н | Н | Н |
| F ⁻ | ВР | Р | Р | Р | - | ВР | ВР | Н | Н | Р |
| Cl ⁻ | Р | Р | Р | Н | Р | Р | Р | ВР | - | Р |
| Br ⁻ | Р | Р | Р | Н | Р | Р | Р | ВР | - | Р |
| I ⁻ | Р | Р | Р | Н | Н | Н | Р | ВР | Н | Р |
| S ²⁻ | Н | Н | Н | Н | Н | Н | Н | Н | Н | Н |
| SO ₃ ²⁻ | Н | Н | - | Н | - | - | Н | Н | - | - |
| SO ₄ ²⁻ | Р | Р | Р | ВР | - | Р | Р | ВР | Р | Р |
| PO ₄ ³⁻ | Н | Н | Н | Н | Н | Н | Н | Н | Н | - |
| CrO ₄ ²⁻ | Н | Н | Н | Н | Н | Н | Н | Н | Н | Н |
| CO ₃ ²⁻ | Н | Н | Н | Н | Н | Н | Н | Н | Н | - |
| NO ₃ ⁻ | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | Р | - |
| NO ₂ ⁻ | Р | Р | Р | ВР | - | Р | Р | Р | Н | - |
| CH ₃ COO ⁻ | Р | Р | Р | ВР | Р | Р | Р | Р | - | - |

Об'єкти та рекомендовані методи досліджень

| № п.п. | Об'єкти досліджень | Рекомендовані методи кількісного аналізу | | Інформаційні джерела |
|--------|--|--|--|----------------------|
| | | Вміст катіону | Вміст аніону | |
| 1. | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | йодометрія | гравіметрія | 1-6,12 |
| 2. | $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | комплексонометрія | гравіметрія | 1-6,13,17 |
| 3. | $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | комплексонометрія | гравіметрія | 1-6,13,18 |
| 4. | $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | комплексонометрія | гравіметрія | 1-6,13,19 |
| 5. | $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | перманганатометрія | гравіметрія | 1-6,10 |
| 6. | $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ | комплексонометрія | гравіметрія | 1-6,10,13 |
| 7. | $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | комплексонометрія | гравіметрія | 1-6,10,13 |
| 8. | $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | комплексонометрія | гравіметрія | 1-6,10,13 |
| 9. | $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ | нейтралізація | газометрія | 1-7 |
| 10. | $\text{NH}_4\text{H}_2\text{CO}_3$ | нейтралізація | газометрія | 1-7 |
| 11. | $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ | нейтралізація | нейтралізація або гравіметрія | 1-7,12-15 |
| 12. | $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ | нейтралізація | нейтр. або гравіметрія | 1-7,12-15 |
| 13. | KNO_2 | гравіметрія | перманганатометрія | 1-6, 2,15 |
| 14. | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | нейтралізація | гравіметрія | 1-6, 12,15 |
| 15. | NH_4HSO_4 | нейтралізація | гравіметрія | 1-6, 12,15 |
| 16. | $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ | йодометрія | газометрія | 1-3,7 |
| 17. | $\text{CoCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | комплексонометрія | газометрія | 1-4, 7,13,18 |
| 18. | $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | комплексонометрія | газометрія | 1-4,7,13,16 |
| 19. | $\text{ZnCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | комплексонометрія | газометрія | 1-4,7,13,17 |
| 20. | CaO | комплексонометрія | - | 1-6,13,16 |
| 21. | $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | комплексонометрія | - | 1-6,13,16 |
| 22. | H_2SO_4 | нейтралізація | гравіметрія | 1-6,12 |
| 23. | H_3PO_4 | нейтралізація | нейтралізація | 1-6,12 |
| 24. | H_2O | твердість води, нейтралізація, комплексонометрія | окислювальна здатність, перманганатометрія | 1-7 |

Примітка: 1-15 – водорозчинні сполуки; 16-21 – малорозчинні сполуки; 22-24 – сполуки, що не містять катіону металу.

Приклад розрахунку кількісного складу речовини

1. Якісний аналіз показав, що реакція середовища розчину водорозчинної полуки слабокисла (рН ~ 5). До її складу входять катіон Co^{2+} та аніон SO_4^{2-} . Теоретично можна припустити, що досліджувана речовина може представляти собою середню, кислу чи основну сіль типу: $\text{CoSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ або $\text{Co}(\text{HSO}_4)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ або $(\text{CoOH})_2\text{SO}_4 \cdot q\text{H}_2\text{O}$. Точну формулу досліджуваної речовини можна визначити тільки за результатами кількісного аналізу.

2. Результати кількісного аналізу:

Co^{2+} - методом комплексометрії. Результат аналізу: % Co^{2+} - 21,04.

SO_4^{2-} - методом гравіметрії. Результат аналізу % SO_4^{2-} - 34,02.

3. Молекулярну формулу солі можна виразити у вигляді оксидів: $\text{CoSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ як $\text{CoO} \cdot \text{SO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Теоретично сумарний вміст оксидів в солі повинен складати 100%. З урахуванням погрішності вибраних методів кількісного аналізу він може коливатись в межах 98-102%. Для визначення молекулярної формули речовини, що наведена у прикладі, розрахуємо вміст оксидів, скориставшись фактором перерахунку:

$$\% \text{CoO} = \% \text{Co} \cdot f(\text{CoO}/\text{Co}) = 21,04 \cdot (M_r \text{CoO}/M_r \text{Co}) = 21,04 \cdot (74,93/58,93) = 26,75;$$

$$\% \text{SO}_3 = \% \text{SO}_4 \cdot f(\text{SO}_3/\text{SO}_4) = 34,02 \cdot (M_r \text{SO}_3/M_r \text{SO}_4) = 34,02 \cdot (80,06/96,06) = 28,35.$$

Сумарний вміст оксидів CoO та SO_3 складає $26,75 + 28,35 = 55,10\%$.

Методом висушування при температурі 105°C визначили вміст води в досліджуваній речовині, який складає 43,8%.

Отже, сумарний вміст CoO , SO_3 та H_2O складає $55,10 + 43,8 = 98,9\%$, що вкладається у вказані межі.

Для визначення найпростішої формули речовини, яку аналізують, потрібно розрахувати кількість речовини кожного з оксидів:

$$X_{\text{CoO}} = \% \text{CoO} / M_r \text{CoO} = 26,75 / 74,93 = 0,3570;$$

$$X_{\text{SO}_3} = \% \text{SO}_3 / M_r \text{SO}_3 = 28,35 / 80,06 = 0,3541;$$

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \% \text{H}_2\text{O} / M_r \text{H}_2\text{O} = 43,8 / 18,02 = 2,4306.$$

Знайшовши відношення кількості речовини кожного з оксидів, визначають співвідношення їх у молекулі:

$$X_{\text{CoO}} : X_{\text{SO}_3} : X_{\text{H}_2\text{O}} = 0,3570 : 0,3541 : 2,4306 \text{ або}$$

$X_{\text{CoO}} : X_{\text{SO}_3} : X_{\text{H}_2\text{O}} = 1,008 : 1 : 6,86$ або, заокругливши до цілих, співвідношення складає $X_{\text{CoO}} : X_{\text{SO}_3} : X_{\text{H}_2\text{O}} = 1 : 1 : 7$.

Отже, найпростіша формула дослідженої речовини $\text{CoO} \cdot \text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ або $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

ДОДАТОК 5

Густина водних розчинів основ та кислот при 18 °С, г/см³

| % | КОН | NaOH | NH ₄ OH | % | КОН | NaOH | NH ₄ OH |
|----|-------|-------|--------------------|----|-------|-------|--------------------|
| 4 | 1,033 | 1,046 | 0,983 | 34 | 1,334 | 1,374 | 0,889 |
| 6 | 1,048 | 1,069 | 0,973 | 36 | 1,358 | 1,395 | 0,884 |
| 8 | 1,065 | 1,092 | 0,967 | 38 | 1,384 | 1,416 | - |
| 10 | 1,082 | 1,115 | 0,960 | 40 | 1,411 | 1,437 | - |
| 12 | 1,100 | 1,137 | 0,958 | 42 | 1,437 | 1,458 | - |
| 14 | 1,118 | 1,159 | 0,946 | 44 | 1,460 | 1,478 | - |
| 16 | 1,137 | 1,181 | 0,939 | 46 | 1,485 | 1,499 | - |
| 18 | 1,156 | 1,203 | 0,932 | 48 | 1,511 | 1,519 | - |
| 20 | 1,176 | 1,225 | 0,926 | 50 | 1,538 | 1,540 | - |
| 22 | 1,196 | 1,247 | 0,919 | 52 | 1,564 | 1,560 | - |
| 24 | 1,217 | 1,268 | 0,913 | 54 | 1,590 | 1,580 | - |
| 26 | 1,240 | 1,289 | 0,908 | 56 | 1,616 | 1,601 | - |
| 28 | 1,263 | 1,310 | 0,903 | 58 | - | 1,622 | - |
| 30 | 1,286 | 1,332 | 0,898 | 60 | - | 1,643 | - |
| 32 | 1,310 | 1,352 | 0,893 | | | | |

| % | H ₂ SO ₄ | HNO ₃ | HCl | % | H ₂ SO ₄ | HNO ₃ |
|----|--------------------------------|------------------|-------|-----|--------------------------------|------------------|
| 4 | 1,027 | 1,020 | 1,018 | 52 | 1,415 | 1,322 |
| 6 | 1,038 | 1,031 | 1,028 | 54 | 1,435 | 1,334 |
| 8 | 1,052 | 1,043 | 1,038 | 56 | 1,456 | 1,345 |
| 10 | 1,066 | 1,054 | 1,047 | 58 | 1,477 | 1,356 |
| 12 | 1,080 | 1,066 | 1,057 | 60 | 1,498 | 1,367 |
| 14 | 1,095 | 1,078 | 1,068 | 62 | 1,520 | 1,377 |
| 16 | 1,109 | 1,090 | 1,078 | 64 | 1,542 | 1,387 |
| 18 | 1,124 | 1,103 | 1,088 | 66 | 1,565 | 1,396 |
| 20 | 1,139 | 1,115 | 1,098 | 68 | 1,587 | 1,405 |
| 22 | 1,155 | 1,128 | 1,108 | 70 | 1,611 | 1,413 |
| 24 | 1,170 | 1,140 | 1,119 | 72 | 1,634 | 1,422 |
| 26 | 1,176 | 1,153 | 1,129 | 74 | 1,657 | 1,430 |
| 28 | 1,202 | 1,167 | 1,139 | 76 | 1,681 | 1,438 |
| 30 | 1,219 | 1,180 | 1,149 | 78 | 1,704 | 1,445 |
| 32 | 1,235 | 1,193 | 1,159 | 80 | 1,727 | 1,452 |
| 34 | 1,252 | 1,207 | 1,169 | 82 | 1,749 | 1,459 |
| 36 | 1,268 | 1,221 | 1,179 | 84 | 1,769 | 1,466 |
| 38 | 1,286 | 1,234 | 1,189 | 86 | 1,787 | 1,372 |
| 40 | 1,303 | 1,246 | 1,198 | 88 | 1,802 | 1,477 |
| 42 | 1,321 | 1,259 | - | 90 | 1,814 | 1,483 |
| 44 | 1,338 | 1,272 | - | 92 | 1,824 | 1,487 |
| 46 | 1,357 | 1,285 | - | 94 | 1,8312 | 1,491 |
| 48 | 1,376 | 1,298 | - | 96 | 1,8355 | 1,495 |
| 50 | 1,395 | 1,310 | - | 98 | 1,8395 | 1,501 |
| | | | | 100 | 1,8305 | 1,513 |