

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ**

**С.М. МАСЛЕНКО, В.В. ВЕЛИЧКО,
Н.М. ВЕЛИКОНСЬКА, В.В. ПЕРЕСКОКА**

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ І МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
як навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів

Дніпропетровськ НМетАУ 2011

УДК 543. 211/.205+543.4

Масленко С.Н., Величко В.В., Великонська Н.М., Перескока В.В. Аналітична хімія і методи аналізу: Навч. посібник. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2011. – 162 с.

Викладені основні теоретичні положення дисципліни “Аналітична хімія”, наведені хімічні, фізико – хімічні і фізичні методи аналітичного контролю технологічних процесів; принципові схеми основних приладів, що використовуються при проведенні аналізів; приклади розв’язування типових задач і задач для самостійної роботи студентів з усіх розділів дисципліни “Аналітична хімія і методи аналізу” і методів аналізу продуктів виробництва.

Призначений для студентів напряму 6.051001 - метрологія, вимірювальна техніка та інформаційно – вимірювальні технології.
Іл.41. Табл. 6. Бібліогр.: 26 найм.

Друкується за авторською редакцією.

Рекомендовано Міністерством освіти і науки України
як навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів
(лист № 1/11-2232 від 18.03.2011 р.)

Рецензенти: В.І. Супрунович, д-р хім. наук, проф. (УДХТУ)
С.І. Нейковський, д-р хім. наук, проф. (ПДАБА)
Д.М. Тогобицька, д-р техн. наук, проф. (ІЧМ НАНУ)

© Національна металургійна академія
України, 2011

© С.М. Масленко, В.В. Величко,
Н.М. Великонська, В.В. Перескока, 2011

ЗМІСТ

Вступ	5
1. Класифікація методів хімічного аналізу	7
2. Розчини. Способи вираження концентрації розчинів	10
2.1. Розв'язування типових задач	13
2.2. Задачі для самостійної роботи	16
3. Теоретичні основи реакцій кислотно – основної взаємодії	19
3.1. Властивості води. Йонний добуток води. Водневий показник	19
3.2. Електролітична дисоціація. Розчини електролітів	20
3.3. Гідроліз солей в хімічному аналізі	23
3.4. Буферні розчини	27
3.5. Розв'язування типових задач	28
3.6. Задачі для самостійної роботи	31
4. Рівновага в системах осад – розчин. Добуток розчинності.	33
4.1. Розв'язування типових задач	35
4.2. Задачі для самостійної роботи	39
5. Реакції комплексоутворення і окислення – відновлення в хімічному аналізі	42
5.1. Розв'язування типових задач	45
5.2. Задачі для самостійної роботи	48
6. Метрологічні характеристики методів аналізу.	52
6.1. Правила поводження зі значущими цифрами.	52
6.2. Класифікація похибок аналізу.	54
6.3. Статистична обробка результатів аналізу.	55
7. Хімічні методи аналізу	62
7.1. Гравіметричний метод аналізу	62
7.1.1. Розв'язування типових задач	68
7.1.2. Задачі для самостійної роботи	70
7.2. Титриметричний метод аналізу	72
7.2.1. Вимоги до реакцій в титриметричному аналізі	73
7.2.2. Класифікація методів титриметричного аналізу	73
7.2.3. Розрахунки в титриметричному аналізі	75
7.2.4. Розв'язування типових задач	76
7.2.5. Задачі для самостійної роботи	79

7.3. Джерела похибок хімічного аналізу	82
8. Електрохімічні методи аналізу	84
8.1. Електровимірювальні прилади, які використовують в електрохімічних методах аналізу	85
8.2. Типи електродів	91
8.3. Потенціометричний метод аналізу.	95
8.4. Електрогравіметричний метод аналізу	102
8.5. Кулонометричний метод аналізу	104
8.6. Полярографічний метод аналізу	108
8.7. Розв'язування типових задач.	111
8.8. Задачі для самостійної роботи	116
9. Оптичні методи аналізу	120
9.1. Фотометричний метод аналізу	121
9.2. Атомно – абсорбційний метод аналізу	125
9.3. Атомно – емісійний спектральний аналіз	127
9.4. Рентгеноспектральний метод аналізу	132
9.5. Розв'язування типових задач	136
9.6. Задачі для самостійної роботи	140
10. Хроматографія.	145
10.1. Класифікація хроматографічних методів аналізу.	145
10.2. Теоретичні положення хроматографії	149
10.3. Газова хроматографія	150
10.3.1. Якісний і кількісний аналіз	151
10.4. Рідинна адсорбційна хроматографія.	153
10.4.1. Якісний та кількісний аналіз у рідинній хроматографії	154
10.5. Тонкошарова хроматографія	156
10.5.1. Якісний та кількісний аналіз у тонкошаровій Хроматографії	157
10.6. Йонообмінна хроматографія	158
10.6.1. Йона хроматографія.	158
Література.	160

ВСТУП

Хімічний аналіз є засобом контролю виробництва і якості продукції в різних галузях народного господарства – хімічної, металургійної, гірничодобувної, нафтодобувної промисловості та інших видів індустрії. Від рівня хімічного контролю, оснащеності лабораторій приладами, методами та реагентами залежить розвиток багатьох підприємств і науки.

Науковою основою хімічного аналізу є аналітична хімія, яка протягом сторіч була основною частиною хімії. В останні роки аналітична хімія в значному ступені змінилася, зросли її можливості, поширились області використання основних закономірностей аналітичної хімії.

Аналіз конкретних об'єктів виконується за допомогою технічного аналізу, який забезпечує контроль за ходом технологічного процесу, контроль якості готової продукції, напівфабрикатів, сировини, шлаків, газів, стічних вод, пилу з метою охорони навколишнього середовища. Без аналітичного контролю неможлива успішна робота будь-якого виробництва.

Найважливішою операцією будь-якого аналізу є вимірювання аналітичного сигналу, який є основним носієм інформації про якісний та кількісний склад об'єкта, що аналізується. Кількість і різновид методів вимірювання аналітичного сигналу при сучасному розвитку аналізу чималі. Розуміння і знання основ будь-яких методів вимірювання основної аналітичної характеристики в усіх методах аналітичного контролю і стандартизації продукції промисловості є великою необхідністю для майбутнього спеціаліста різних галузей виробництва.

Запропонований авторами навчальний посібник «Аналітична хімія і методи аналізу» є спробою допомогти студентам краще оволодіти основними методами аналітичного контролю, покращити підготовку висококваліфікованих фахівців.

Особливість даного навчального посібника полягає в тому, що вперше в ньому органічно поєднуються теоретичні закономірності аналітичної хімії з основними методами аналізу, розрізненими в окремих книгах з якісного та кількісного аналізу речовин.

При складанні посібника використані матеріали з найпоширеніших підручників, задачників, монографій та довідників, які були перероблені у

відповідності до сучасної хімічної термінології, позначень, одиниць вимірювання фізичних величин.

У навчальному посібнику «Аналітична хімія і методи аналізу» наведені основні теоретичні закономірності аналітичної хімії, метрологічні характеристики методів аналізу, хімічні, електрохімічні, оптичні та хроматографічні методи аналізу. Велика увага приділяється теорії хімічних, фізико – хімічних та фізичних методів аналізу, яка базується на фундаментальних законах фізики та хімії. В першу чергу розглянута можливість їх використання в хіміко – аналітичних дослідженнях. Крім того, в навчальному посібнику велика увага приділяється практичному використанню різних методів аналізу, їх значенню, можливості та обмеженням.

Після викладення теоретичного матеріалу та інструментального оформлення кожного з наведених методів, пропонуються приклади розв'язування типових задач та задачі для самостійної роботи студентів. Це, на думку авторів, має стимулювати більш глибоке вивчення матеріалу. Десятий розділ, присвячений хроматографії, викладений таким чином, щоб полегшити роботу студентів із матеріалом, який передбачений робочою програмою для самостійного вивчення. Тому в цьому розділі основна увага приділяється законам та поняттям, які лежать в основі методу, та сучасним тенденціям його розвитку. Завдань для самостійної роботи по хроматографічному методу не наведено.

1. КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТОДІВ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

Хімічний аналіз – складний багатостадійний процес. При виконанні аналізу будь-якого об'єкта можна виділити наступні етапи: постановка задачі, вибір методу і схеми аналізу, відбір проби, підготовка проби до аналізу, вимірювання аналітичного сигналу, обробка результатів виміру. Цей поділ умовний, бо кожний етап може бути доволі складним і включати в себе багато окремих стадій.

У залежності від поставленого завдання вибір методу аналізу ґрунтується на природі і аналітичних властивостях об'єкта, що аналізується, а також залежить від обладнання, яке є в лабораторії, витрат часу, необхідного для виконання аналізу, від точності і чутливості визначення. Усі методи хімічного аналізу базуються на взаємному зв'язку властивостей і складу речовини.

У залежності від мети аналізу розрізняють:

- *якісний аналіз*, який проводять з метою ідентифікації речовини – встановлюють, які саме елементи входять до складу речовини;
- *кількісний аналіз* – встановлюють кількісне співвідношення складових частин об'єкта, що аналізується;
- *фазовий аналіз* – визначають фазовий склад речовин, які знаходяться в матеріалі, що аналізується.

У залежності від природи аналітичного сигналу (наукова класифікація) розрізняють:

1. Хімічні методи аналізу

Склад речовини визначають за допомогою хімічної реакції. В якісному аналізі реакції повинні супроводжуватись зовнішнім ефектом: зміною забарвлення, появою чи розчинністю осаду, виділенням газу. В кількісному аналізі реакції повинні протікати дуже швидко і кількісно, не повинні протікати побічні реакції, треба мати метод фіксації моменту, коли речовини прореагують в еквівалентній кількості. Загальні вимоги до реакцій: чутливість та вибірність реакцій.

До хімічних методів відносяться гравіметричний, титриметричний, газооб'ємний методи. Чутливість цих методів складає $10^{-2} \div 10^{-3}\%$.

2. Фізико – хімічні методи

Ці методи базуються на вимірюванні таких фізичних властивостей, які змінюються при перебігу реакції. До таких властивостей відносяться електродний потенціал, електрична провідність, кількість електрики, сила струму, оптична густина тощо. Типовими представниками фізико – хімічних методів є потенціометрія, кондуктометрія, полярографія, амперометрія, фотометрія та інші. Ці методи дозволяють автоматизувати аналітичний контроль, їх чутливість дорівнює $10^{-4} \div 10^{-6}\%$.

3. Фізичні методи

У цих методах за допомогою приладів вимірюють фізичні властивості хімічних речовин і визначають їх склад. При цьому хімічна реакція не використовується. До цієї групи методів відносяться атомно – абсорбційний аналіз, атомно – емісійний аналіз, ядерний - магнітний резонанс та інші. У фізичних методах використовують складні прилади, але вони дуже чутливі - $10^{-6} \div 10^{-11}\%$.

На виробництві прийнята класифікація методів, в основу якої покладене практичне значення цих методів. У відповідності до виробничої класифікації розрізняють:

1. Маркірувальні методи

Ці методи використовують для визначення кількісного складу готової продукції або напівфабрикатів. Основною вимогою до цих методів є точність. Швидкість виконання аналізу – це другорядний чинник. Через це до цієї групи методів відносяться хімічні і деякі фізико – хімічні методи, які мають високу точність.

2. Контрольні (арбітражні) методи

Ці методи використовують у випадку розбіжностей між постачальником і споживачем. Основна вимога до цих методів – висока точність. В якості арбітражних методів використовують ті ж самі методи, що й в маркірувальних.

3. Експресні методи

Їх використовують для контролю за ходом технологічного процесу. Основна вимога до цих методів – висока швидкість. В якості експресних використовують інструментальні методи (фізичні і фізико – хімічні).

На точність отриманих у ході аналізу результатів впливає вірно вибрана маса проби матеріалу, що аналізується, і відповідно до неї метод аналізу. В залежності від маси проби методи аналізу класифікують наступним чином

Таблиця 1.1

Класифікація методів у залежності від маси проби

Метод	Макро-	Напів- мікро	Мікро-	Ультра- мікро	субмікро-
Маса проби, г	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-6}	10^{-9}

Усі методи хімічного аналізу базуються на отриманні і вимірюванні аналітичного сигналу, тобто будь-якого виявлення хімічної або фізичної властивості речовини, яку можна використати для встановлення якісного складу об'єкта, що аналізується, або для кількісного оцінювання компонента, який міститься в цьому об'єкті. Точне вимірювання аналітичного сигналу – головне завдання хімічного аналізу, без якого неможливе точне визначення кількісного складу речовини.

За своєю природою аналітичні сигнали специфічні, тобто властиві тільки даним конкретним атомам або молекулам речовини. Ця властивість аналітичного сигналу і лежить в основі різних методів хімічного аналізу. Визначити аналітичний сигнал можна візуально або за допомогою приладів.

Таблиця 1.2

Типи аналітичних сигналів у залежності від методу аналізу

№	Метод	Аналітичний сигнал
1	Гравіметрія	маса гравіметричної форми
2	Титриметрія	об'єм реагенту, який витрачається на реакцію з речовиною, що аналізується
3	Потенціометрія	електродний потенціал
4	Полярографія	сила струму
5	Кулонометрія	кількість електрики
6	Кондуктометрія	електрична провідність
7	Електрогравіметрія	маса осаду на електроді
8	Фотометрія	оптична густина
9	Спектральний	відносна інтенсивність спектральних ліній

2. РОЗЧИНИ. СПОСОБИ ВИРАЖЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ РОЗЧИНІВ

Розчинами називають термодинамічно стійкі рівноважні системи змінного складу з двох або більше компонентів. Той компонент, що кількісно переважає і зберігає свій агрегативний стан під час утворення розчину, прийнято вважати розчинником, інші компоненти – розчиненими речовинами. Кількісний склад розчину визначає концентрація, яка показує кількість одиниць маси розчиненої речовини в одиниці об'єму розчину або в одиниці маси розчинника (розчину).

У залежності від обраної одиниці виміру концентрації поділяють на об'ємні та масові.

Об'ємна концентрація – це кількість одиниць маси розчиненої речовини в одиниці об'єму розчину. Ці концентрації дуже зручні при розрахунках, але залежать від температури.

У залежності від одиниць маси розчиненої речовини та одиниць об'ємів розчину розрізняють наступні концентрації:

1. Молярна концентрація (молярність) показує кількість молів розчиненої речовини, що міститься в одному літрі розчину. Розмірність: моль/л.

Молярна концентрація (C_M) розраховується за рівнянням

$$C_M = \frac{m_i \cdot 1000}{M_i \cdot V_i}, \quad (2.1)$$

де m_i – маса розчиненої речовини, г; M_i – молярна маса розчиненої речовини, г/моль; V_i – об'єм розчину, мл; 1000 – коефіцієнт переходу від мілілітрів до літрів.

2. Молярна концентрація еквівалента (нормальність) показує кількість моль-еквівалентів розчиненої речовини, що міститься в одному літрі розчину. Розмірність: моль-екв/л.

Молярна концентрація еквівалента (C_H) розраховується за рівнянням

$$C_H = \frac{m_i \cdot 1000}{M_{e,i} \cdot V_i}, \quad (2.2)$$

де m_i – маса розчиненої речовини, г; $M_{e,i}$ – молярна маса еквівалента речовини, г/моль-екв; V_i - об'єм розчину, мл; 1000 – коефіцієнт переходу від мілілітрів до літрів.

3. Титр розчину – відношення маси розчиненої речовини до об'єму розчину. Розмірність: г/мл.

Титр розчину (T_i) розраховується за рівняннями

$$T_i = \frac{m_i}{V_i}, \quad (2.3)$$

де m_i – маса розчиненої речовини, г; V_i - об'єм розчину, мл.

$$T_i = \frac{C_{H,i} \cdot M_{e,i}}{1000}, \quad (2.4)$$

де $C_{H,i}$ – молярна концентрація еквівалента речовини, моль-екв/л;

$M_{e,i}$ - молярна маса еквівалента речовини, г/моль-екв.

В кількісному аналізі часто використовують поняття – титр розчину за речовиною, що визначається ($T_{B/A}$). Вона показує, скільки грамів речовини, що визначається, реагує з 1мл титрованого розчину. Розраховується за рівнянням

$$T_{B/A} = \frac{m_B \cdot M_{e,A}}{M_{e,B} \cdot V_i}, \quad (2.5)$$

де $T_{B/A}$ - титр розчину В за речовиною А, що визначається, г/мл; m – маса розчиненої речовини В, г; V_i - об'єм розчину, мл; $M_{e,A}$ і $M_{e,B}$ – молярні маси еквівалентів речовин А і В, г/моль-екв.

$$T_{B/A} = \frac{C_{H,B} \cdot M_{e,A}}{1000}, \quad (2.6)$$

де $C_{H,B}$ – молярна концентрація еквівалента титрованого розчину В, моль-екв/л; $M_{e,A}$ - молярна маса еквівалента речовини А, г/моль-екв.

Масові концентрації – це кількість одиниць маси розчиненої речовини в одиниці маси розчинника (розчину). Ці концентрації не залежать від температури, але не дуже зручні у роботі, бо потребують тривалої операції зважування. Розрізняють:

1. Моляльна концентрація (моляльність) показує кількість молей розчиненої речовини, що міститься в 1кг розчинника. Розмірність: моль/кг.

Моляльна концентрація (C_m) розраховується за рівнянням

$$C_m = \frac{m_i}{M_i \cdot m_p}, \quad (2.7)$$

де m_i – маса розчиненої речовини, г; m_p – маса розчинника, кг; M_i – молярна маса розчиненої речовини, г/моль.

2. Мольна частка (X_i) показує, яку частину від загальної кількості молей розчину складає розчинена речовина або розчинник. Розраховується за рівнянням

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}, \quad (2.8)$$

де n_i – кількість молей i -го компонента в розчині, моль; $\sum n_i$ – сума молей усіх компонентів розчину, моль.

Для бінарних розчинів сума мольних часток розчинника (X_o) і розчиненої речовини (X_i) дорівнює одиниці.

$$X_i + X_o = 1. \quad (2.9)$$

Мольні частки виражають у частинах від одиниці або у відсотках.

3. Масова частка у відсотках ($w, \%$) показує кількість грамів розчиненої речовини в 100г розчину. Розраховується за рівнянням

$$w, \% = \frac{m_i \cdot 100}{m_{p-ну}}, \quad (2.10)$$

де m_i – маса розчиненої речовини, г; $m_{p-ну}$ – маса розчину, г.

Розчин характеризується певною густиною ρ (г/мл або кг/дм³), яку беруть до уваги під час переходу від масових концентрацій до об'ємних, і навпаки.

$$\rho = \frac{m_i}{V_i}, \quad (2.11)$$

де m_i – маса розчину, г; V_i – об'єм розчину, мл.

Рівняння, що пов'язують масову частку з молярністю, нормальністю та моляльністю розчинів, мають вигляд

$$C_M = \frac{10 \cdot \rho \cdot w, \%}{M_i}, \quad (2.12)$$

$$C_H = \frac{10 \cdot \rho \cdot w, \%}{M_{e,i}}, \quad (2.13)$$

$$C_m = \frac{1000 \cdot w, \%}{M_i \cdot (100 - w, \%)} \quad (2.14)$$

2.1. Розв'язування типових задач

Задача 1. Визначте молярну и моляльну концентрації 87,69%-го розчину сульфатної кислоти густиною $\rho=1,86$ г/мл.

Розв'язування. Розрахуємо молярну концентрацію H_2SO_4 за рівнянням (2.12)

$$C_M = \frac{10 \cdot \rho \cdot w, \%}{M_i},$$

де ρ – густина розчину, г/мл; $w, \%$ - масова частка розчину, %; M_i – молярна маса кислоти, г/моль. $M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98$ г/моль.

$$C_M = \frac{10 \cdot 1,86 \cdot 87,69}{98} = 16,64 \text{ моль/л.}$$

Моляльність розчину розрахуємо за рівнянням (2.14)

$$C_m = \frac{1000 \cdot w, \%}{M \cdot (100 - w, \%)} = \frac{1000 \cdot 87,69}{(100 - 87,69) \cdot 98} = 72,7 \text{ моль/кг.}$$

Задача 2. Розрахуйте молярну концентрацію еквівалента та масову частку у відсотках розчину HCl , який утворюється при розчиненні 7,3г HCl в 150мл води. Густина отриманого розчину дорівнює 1,02г/мл.

Розв'язування. Розрахуємо молярну концентрацію еквівалента розчину хлоридної кислоти за рівнянням (2.2)

$$C_H = \frac{m_i \cdot 1000}{M_{e,i} \cdot V}.$$

Об'єм розчину розрахуємо за рівнянням

$$V_i = \frac{m_i}{\rho},$$

де m_i – маса розчину, г; ρ – густина розчину, г/мл.

Якщо густина води дорівнює 1г/мл, то її об'єм можна прийняти рівним до маси. Тоді маса розчину становитиме

$$m = m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{HCl}} = 150 + 7,3 = 157,3 \text{ г.}$$

Знайдемо об'єм розчину

$$V = \frac{157,3}{1,02} = 154,2 \text{ мл.}$$

Молярну масу еквівалента HCl визначимо за рівнянням

$$M_{e,\text{HCl}} = \frac{M_{\text{HCl}}}{n_{\text{H}^+}} = \frac{36,5}{1} = 36,5 \text{ г/моль-екв.}$$

Молярна концентрація еквівалента розчину HCl дорівнюватиме

$$C_{\text{H}} = \frac{7,3 \cdot 1000}{36,5 \cdot 154,2} = 1,3 \text{ моль-екв/л.}$$

Масову частку HCl у відсотках розрахуємо за рівнянням (2.10)

$$w, \% = \frac{m_{\text{HCl}} \cdot 100}{m_{\text{р-ну}}} = \frac{7,3 \cdot 100}{157,3} = 4,64\% .$$

Задача 3. Визначте масову частку у відсотках, моляльність, титр розчину і мольну частку розчиненої речовини після розчинення 8г натрій гідроксиду в 200г води. $\rho = 1,01 \text{ г/мл}$.

Розв'язування. Масову частку NaOH у відсотках в отриманому розчині розрахуємо за рівнянням (2.10)

$$w, \% = \frac{m_i \cdot 100}{m_{\text{р-ну}}} .$$

Маса розчину становитиме

$$m_{\text{р-ну}} = m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{NaOH}} = 200 + 8 = 208 \text{ г.}$$

Тоді

$$w, \% = \frac{8 \cdot 100}{208} = 3,85\% .$$

Моляльність розчину визначимо за рівнянням (2.7).

$$C_{\text{m}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{M_{\text{NaOH}} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{8}{40 \cdot 0,2} = 1 \text{ моль/кг.}$$

Знайдемо титр розчину за рівнянням (2.3)

$$T = \frac{m_{\text{NaOH}}}{V_{\text{р-ну}}} .$$

Оскільки густина розчину дорівнює $1,01 \text{ г/мл}$, то

$$V_{\text{р-ну}} = \frac{m_{\text{р-ну}}}{\rho} = \frac{208}{1,01} = 205,9 \text{ мл.}$$

Тоді

$$T = \frac{8}{205,9} = 0,03885 \text{ г/мл.}$$

Мольну частку NaOH у розчині розрахуємо за рівнянням (2.8)

$$X_{\text{NaOH}} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{n_{\text{NaOH}} + n_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Кількість молей NaOH дорівнює

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{NaOH}}}{M_{\text{NaOH}}},$$

де M_{NaOH} – молярна маса NaOH, г/моль. $M_{\text{NaOH}}=40\text{г/моль}$.

$$n_{\text{NaOH}} = \frac{8}{40} = 0,2 \text{ моль.}$$

Кількість молей H₂O дорівнює

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{200}{18} = 11,1 \text{ моль.}$$

Тоді

$$X_{\text{NaOH}} = \frac{0,2}{0,2 + 11,1} = 0,018.$$

Задача 4. Обчисліть необхідну кількість силікованадію, який вміщує 48% Ванадію, для отримання 10т сталі із вмістом Ванадію 1,5%.

Розв'язування. Розрахуємо кількість Ванадію, що вміщується в 10т сталі із вмістом Ванадію 1,5%, з відповідної пропорції

100т сталі вміщує 1,5т Ванадію,

10т сталі вміщує X т Ванадію.

$$X = \frac{10 \cdot 1,5}{100} = 0,15 \text{ т} = 150 \text{ кг.}$$

Кількість силікованадію, що вміщуватиме 150кг Ванадію, знаходимо з наступної пропорції

100кг силікованадію містить 48кг Ванадію,

Xкг силікованадію містить 150кг Ванадію.

$$X = \frac{100 \cdot 150}{48} = 312,5 \text{ кг.}$$

Задача 5. Обчисліть масову частку (%) і моляльність розчину, отриманого шляхом змішування 200мл 50%-го розчину сульфатної кислоти

густиною 1,4г/мл з 2л 10,6%-го розчину сульфатної кислоти густиною 1,07г/мл.

Розв'язування. Визначимо масу 50%-го і 10,6%-го розчинів H_2SO_4 за рівнянням $m = V \cdot \rho$

$$m_1 = 200 \cdot 1,4 = 280 \text{ г}; \quad m_2 = 2000 \cdot 1,07 = 2140 \text{ г}.$$

Тоді загальна маса отриманого розчину становитиме

$$m = m_1 + m_2 = 280 + 2140 = 2420 \text{ г}.$$

Розрахуємо вміст H_2SO_4 в 50%-му і 10,6%-му розчинах за рівняннями

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{w, \% \cdot m_p}{100},$$

$$m_{1, \text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{50 \cdot 280}{100} = 140 \text{ г},$$

$$m_{2, \text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{10,60 \cdot 2140}{100} = 226,84 \text{ г}.$$

Загальна маса кислоти в отриманому розчині дорівнюватиме

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = m_{1, \text{H}_2\text{SO}_4} + m_{2, \text{H}_2\text{SO}_4} = 140 + 226,84 = 366,84 \text{ г}.$$

Масову частку H_2SO_4 у відсотках розрахуємо за рівнянням (2.10)

$$w, \% = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 100}{m_{p-\text{ну}}} = \frac{366,84 \cdot 100}{2420} = 15,16\% .$$

Для розрахунку молярності отриманого розчину знайдемо масу води за рівнянням

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_p - m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2420 - 366,84 = 2053,16 \text{ г} = 2,05 \text{ кг}.$$

Молярність отриманого розчину обчислимо за рівнянням (2.7)

$$C_m = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{366,84}{98 \cdot 2,05} = 1,82 \text{ моль/кг}.$$

2.2. Задачі для самостійної роботи

1. Обчисліть, скільки грамів калій гідроксиду вміщує 200мл 0,092н розчину?
2. Визначте об'єм 56%-го розчину сульфатної кислоти густиною 1,46г/мл, який потрібен для приготування 5л 2н розчину.
3. Розрахуйте, скільки мілілітрів 2н розчину Натрій карбонату треба для приготування 250мл 0,35н водного розчину Na_2CO_3 ?

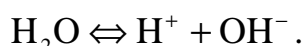
4. 1л насиченого розчину CaSO_4 вміщує 2г солі. Знайдіть молярну, моляльну концентрації та масову частку (%) розчину. Прийняти $\rho=1\text{г/мл}$.
5. Визначте кількість грамів сульфатної кислоти в 100мл 5М розчину густиною 1,29г/мл.
6. Обчисліть масову частку (%) і мольну частку 5М розчину сульфатної кислоти густиною 1,29г/мл.
7. Розрахуйте масову частку (%) розчину сульфатної кислоти, отриманого шляхом змішування 200мл 5М розчину H_2SO_4 густиною 1,29г/мл з 350мл води.
8. Визначте масову частку (%) і титр розчину після розчинення 100мл 8,8М розчину фосфатної кислоти густиною 1,425г/мл в 400мл води.
9. Обчисліть моляльність і масову частку (%) 10М розчину ортофосфатної кислоти густиною 1,48г/мл.
10. Розрахуйте нормальність і титр розчину, отриманого при розчиненні 14,6г гідроген хлориду в 200мл води за нормальних умов.
11. Визначте масову частку (%) і молярність розчину сульфатної кислоти, моляльність якої дорівнює 72,7моль/кг. Густина розчину – 1,8г/мл.
12. Розрахуйте масову частку (%) і титр HCl за сріблом, якщо молярна концентрація хлоридної кислоти дорівнює 12,11моль/л, а густина розчину - 1,185г/мл.
13. Розрахуйте масову частку (%) розчину, отриманого шляхом змішування 40мл 12,11М розчину хлоридної кислоти густиною 1,185г/мл з 500мл води.
14. Обчисліть кількість мілілітрів 10М розчину ортофосфатної кислоти густиною 1,485г/мл, необхідну для одержання 3л 10%-го розчину густиною 1,055г/мл.
15. Визначте масову частку (%) і моляльність 7М розчину хлорної кислоти густиною 1,41г/мл.
16. Визначте молярність і моляльність 45%-го розчину калій гідроксиду густиною 1,45г/мл.
17. Розрахуйте молярність і титр розчину, отриманого шляхом змішування 20мл 30%-го розчину натрій гідроксиду густиною 1,33г/мл з 250мл води.
18. Обчисліть молярність і мольну частку 14%-го розчину Натрій карбонату густиною 1,145г/мл.
19. Визначте, скільки грамів Натрій хлориду і води необхідно для приготування 5л фізіологічного розчину (3% розчин NaCl).

20. Знайдіть масову частку (%) розчину, одержаного при змішуванні 70мл 70%-го розчину нітратної кислоти густиною 1,415г/мл з 1000мл 3%-го розчину нітратної кислоти густиною 1,1г/мл.
21. Розрахуйте необхідну кількість феромангану, який вміщує 35% Мангану, для одержання 100т сталі з вмістом Мангану 2%.
22. Обчисліть, скільки грамів $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ потрібно для приготування 200мл 0,5н розчину за Zn?
23. Обчисліть, скільки грамів $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ потрібно для приготування 10л 3%-го розчину за Cu?
24. Розрахуйте молярність і мольну частку розчину, одержаного при змішуванні 70мл 70%-го розчину нітратної кислоти густиною 1,415г/мл з 1000 3%-го розчину HNO_3 густиною 1,1г/мл.
25. Визначте титр і масову частку (%) 2,3М розчину ортофосфатної кислоти густиною 1,115г/мл.
26. Визначте мольну частку і молярність 20,25%-го розчину ортофосфатної кислоти густиною 1,115г/мл.
27. Обчисліть масову частку (%) розчину, одержаного в результаті розчинення 30г SO_3 в 200мл H_2O за нормальних умов.
28. Розрахуйте молярність і масову частку (%) розчину, одержаного при розчиненні 44,8л аміаку за нормальних умов в 200мл води.
29. Визначте молярність і масову частку (%) розчину, одержаного при розчиненні 34г аміаку за нормальних умов в 200мл води.
30. Розрахуйте, скільки мілілітрів 70%-го розчину сульфатної кислоти густиною 1,61г/мл і 10,56%-го розчину сульфатної кислоти густиною 1,07г/мл необхідно взяти для приготування 1,5кг 25%-го розчину сульфатної кислоти густиною 1,178г/мл?

3. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ РЕАКЦІЙ КИСЛОТНО-ОСНОВНОЇ ВЗАЄМОДІЇ

3.1. Властивості води. Йонний добуток води. Водневий показник

Реакції, що застосовують в аналітичній хімії, найчастіше протікають у водних розчинах. Вода є досить слабким електролітом, в результаті дисоціації якого у розчин надходять йони гідрогену та гідроксиду. Спрощено дисоціацію води без урахування стадії утворення йону гідроксонію H_3O^+ можна записати



Для стану рівноваги константа дисоціації води має вигляд

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,86 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л.} \quad (3.1)$$

Оскільки в дисоційованій формі перебуває мізерна частина молекул води, то концентрацію її недисоційованих молекул вважають сталою величиною. Рівняння (3.1) можна записати

$$K[\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (3.2)$$

де $K_{\text{H}_2\text{O}}$ – йонний добуток води.

Як би не змінювались концентрації йонів H^+ або OH^- , їх добуток у будь-якому водному розчині є величиною сталою при кімнатній температурі. Йонний добуток води залежить лише від температури. З підвищенням температури збільшується йонний добуток води. При 25°C $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-14}$, а концентрації йонів гідрогену та гідроксиду однакові: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Співвідношення між концентраціями йонів гідрогену та гідроксиду справедливе не лише для чистої води, але й для будь-яких водних розчинів.

Від концентрації йонів H^+ та OH^- залежить кислотність середовища. Характеризуючи концентрацію йонів гідрогену в розчині, на практиці користуються водневим показником рН

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]. \quad (3.3)$$

Водневий показник – це від'ємний десятковий логарифм концентрації йонів гідрогену.

За аналогією використовують гідроксидний показник рОН

$$pOH = -\lg[OH^-]. \quad (3.4)$$

Величини рН і рОН, як і концентрації відповідних йонів, залежать одна від одної. Прологарифмувавши рівняння $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$, дістанемо

$$\lg[H^+] + \lg[OH^-] = \lg 10^{-14}; \quad pH + pOH = 14. \quad (3.5)$$

Для нейтрального розчину $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$, $pH = pOH = 7$.

Для кислого розчину $[H^+] > 10^{-7}$, $pH < 7$, а $pOH > 7$.

Для лужного розчину $[H^+] < 10^{-7}$, $pH > 7$, а $pOH < 7$.

Величину рН можна визначити дослідним шляхом та потенціометричним методом за допомогою рН – метрів, принципова схема яких наведена в розділі «Електрохімічні методи аналізу».

3.2. Електролітична дисоціація. Розчини електролітів

Деякі розчини, що називаються електролітами, взаємодіючи з полярними молекулами розчинника, розпадаються на протилежно заряджені частинки - йони і утворюють розчини, що проводять електричний струм. Розщеплення розчиненої речовини на йони під дією молекул розчинника називають електролітичною дисоціацією. За рахунок йон - дипольної взаємодії молекул розчинника з йонами електроліту утворюються сольватовані (гідратовані) йони.

Процес дисоціації є оборотним. Кількісною характеристикою повноти перебігу електролітичної дисоціації є ступінь дисоціації α - відношення числа молекул n_i , що розпалися на йони, до загального числа всіх молекул розчиненої речовини $\sum n_i$

$$\alpha = \frac{n_i}{\sum n_i}. \quad (3.6)$$

Залежно від ступеня дисоціації електроліти поділяють на сильні і слабкі. Сильні електроліти в розбавлених водних розчинах дисоціюють практично повністю, тобто необоротно. До них відносяться сильні кислоти, луки, а також усі розчинні солі. Слід зазначити, що яким би сильним не був електроліт, значення ступеня дисоціації може тільки наблизитися до 100% (або до 1,0), але ніколи цієї межі досягти не може. Слабкі електроліти в

розчинах дисоціюють частково, тобто процес їх дисоціації є оборотним. Для слабких електролітів $0 < \alpha \ll 1$.

Важливою характеристикою процесу дисоціації слабких електролітів є константа дисоціації K_d . Для бінарного електроліту процес дисоціації можна записати



Тоді константа дисоціації цього електроліту матиме вигляд

$$K_d = \frac{[K^+] \cdot [A^-]}{[KA]}.$$

Константа дисоціації слабких електролітів пов'язана зі ступенем дисоціації законом розведення Оствальда

$$K_d = \frac{\alpha^2 \cdot C_M}{1 - \alpha}, \quad (3.7)$$

де C_M - молярна концентрація слабого електроліту, моль/л.

Враховавши, що для слабких електролітів ступінь дисоціації значно менший за одиницю ($\alpha \ll 1$), рівняння (3.7) можна спростити. Тоді закон розведення Оствальда матиме вигляд

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C_M}}. \quad (3.8)$$

При розрахунках, замість константи дисоціації, дуже часто користуються показником константи дисоціації pK , який визначається за рівнянням

$$pK = -\lg K_d. \quad (3.9)$$

Розчини сильних електролітів навіть при дуже великому розведенні не відносяться до ідеальних. Це реальні розчини, де кожний йон взаємодіє з усіма оточуючими його йонами, що викликає відхилення властивостей сильних електролітів від властивостей ідеальних розчинів. Щоб врахувати відхилення властивостей сильних електролітів, ввели поняття активність - α .

Активність – це функція концентрації, тиску та температури, підстановка якої в рівняння законів, дійсних для ідеальних систем, дозволяє застосовувати їх для розрахунків властивостей реальних систем. Активність пов'язана з концентрацією розчину через коефіцієнт активності

$$\alpha_i = C_i \cdot \gamma_i, \quad (3.10)$$

де C_i – молярна концентрація електроліту, моль/л; γ_i – коефіцієнт активності.

Для розрахунку коефіцієнта активності в дуже розведених розчинах використовують рівняння першого наближення теорії Дебая - Гюккеля

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,5 \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot \sqrt{I}, \quad (3.11)$$

де $Z_+ \cdot Z_-$ добуток зарядів катіону і аніону; I – йонна сила розчину, яку розраховують за рівнянням

$$I = \frac{1}{2} \sum (C_i Z_i^2). \quad (3.12)$$

Рівняння (3.11) справедливе для розчинів з $I < 0,01$.

Якщо $0,01 < I < 0,5$, то коефіцієнт активності розраховують за рівнянням другого наближення теорії Дебая – Гюккеля

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{0,5 \cdot Z_+ \cdot Z_- \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}, \text{ звідки } \lg \gamma_i = \frac{Z_i^2}{Z_+ \cdot Z_-} \lg \gamma_{\pm}. \quad (3.13)$$

При виконанні хімічного аналізу різних матеріалів важливу роль відіграє середовище, в якому протікає та чи інша реакція. Оскільки кислотність розчину визначається концентрацією йонів гідрогену, то треба вміти розраховувати концентрацію цих йонів в розчинах сильних і слабких кислот та основ.

Для розчину одноосновної сильної кислоти концентрацію йонів гідрогену та її кислотність розраховують за рівняннями

$$[H^+] = C_{\text{к-ти}}, \quad \text{pH} = -\lg C_{\text{к-ти}}, \quad (3.14)$$

де $C_{\text{к-ти}}$ – молярна концентрація одноосновної сильної кислоти, моль/л.

Для концентрованих розчинів розраховують водневий показник, виражений через активність йонів гідрогену

$$\text{p}\alpha = -\lg \alpha_{H^+}. \quad (3.15)$$

Для сильних однокислотних основ концентрація йонів H^+ визначається за рівняннями

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{C_{\text{осн.}}}, \quad \text{pH} = 14 + \lg C_{\text{осн.}}, \quad (3.16)$$

де $C_{\text{осн.}}$ – молярна концентрація однокислотної сильної основи, моль/л.

Концентрацію йонів гідрогену в розчинах одноосновної слабкої кислоти розраховують за рівнянням

$$[H^+] = \sqrt{K_{\text{д,к-ти}} \cdot C_{\text{к-ти}}}, \quad (3.17)$$

де $K_{\text{д,к-ти}}$ – константа дисоціації слабкої кислоти; $C_{\text{к-ти}}$ – молярна концентрація слабкої кислоти, моль/л.

Водневий показник таких кислот визначається за рівнянням

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{д,к-ти}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{к-ти}}, \quad (3.18)$$

де $\text{p}K_{\text{д,к-ти}} = -\lg K_{\text{д,к-ти}}$.

Для слабких однокислотних основ

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{\sqrt{K_{\text{д,осн.}} \cdot C_{\text{осн.}}}}, \quad (3.19)$$

де $K_{\text{д,осн.}}$ – константа дисоціації однокислотної слабкої основи; $C_{\text{осн.}}$ – молярна концентрація слабкої основи, моль/л.

Водневий показник слабких основ розраховується за рівнянням

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{д,осн.}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{осн.}}, \quad (3.20)$$

де $\text{p}K_{\text{д,осн.}} = -\lg K_{\text{д,осн.}}$.

3.3. Гідроліз солей в хімічному аналізі

Водні розчини багатьох нейтральних (середніх) солей не є нейтральними, що свідчить про взаємодію їх йонів із молекулами води. Причина такої взаємодії криється у можливості утворення під час хімічної реакції слабких електролітів.

Гідроліз – це процес взаємодії розчинених у воді солей з полярними молекулами води.

До гідролізу схильні солі, що утворені слабкою кислотою і сильною основою, сильною кислотою і слабкою основою та слабкою кислотою і слабкою основою.

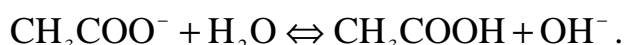
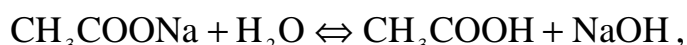
Кількісно гідроліз характеризують, як і процес дисоціації, двома величинами:

- 1) ступенем гідролізу h_{Γ} , що показує, яка частина розчиненої солі прогідролізувала у стані рівноваги;

2) константою гідролізу K_{Γ} , як оборотного процесу, в якому через деякий час настає рівновага.

Гідроліз солі, утвореної одноосновною слабкою кислотою і сильною основою

Гідроліз таких солей можна представити реакціями в молекулярній та йонно - молекулярній формах



Константу і ступінь гідролізу солей цього типу розраховують за рівняннями:

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{Д,к-ти}}}. \quad (3.21)$$

$$h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_{\text{солі}}}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{\text{Д,к-ти}} \cdot C_{\text{солі}}}}. \quad (3.22)$$

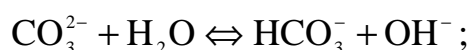
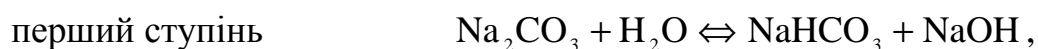
В результаті гідролізу в розчині накопичуються йони OH^- , змінюючи кислотність середовища. При цьому

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot K_{\text{Д,к-ти}}}{C_{\text{солі}}}} \quad \text{або} \quad \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{Д,к-ти}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{солі}}. \quad (3.23)$$

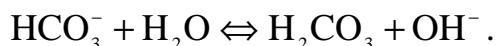
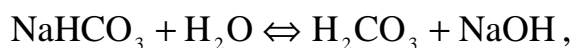
Таким чином, рН розчину зростає зі збільшенням концентрації солі та величини $\text{p}K_{\text{Д,к-ти}}$.

Гідроліз солі, утвореної двоосновною слабкою кислотою і сильною основою

Гідроліз солей дво- та багатоосновних кислот ускладнюється тим, що відповідно до ступінчастої дисоціації останніх процес гідролізу також протікає ступінчасто. Наприклад, гідроліз солі Na_2CO_3 протікає за наступними ступенями:



другий ступінь

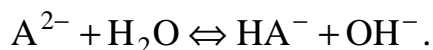


Солі цього типу гідролізують переважно за першим ступенем, що впливає з порівняння констант дисоціації кислоти за першим та другим ступенем. Гідроліз за другим ступенем майже не здійснюється, оскільки вже на першому ступені утворюється більш слабка кислота HCO_3^- порівняно з тією, яка утворюється за другим ступенем H_2CO_3 .



$K_{\text{д},2} \ll K_{\text{д},1}$. Отже перший ступінь гідролізу є найвірогіднішим і завершеним.

Схематично гідроліз таких солей можна представити



Константу гідролізу солей цього типу розраховують за рівнянням

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{д},\text{HA}^-}}, \quad (3.24)$$

де $K_{\text{д},\text{HA}^-}$ - константа дисоціації слабкої кислоти за першим ступенем.

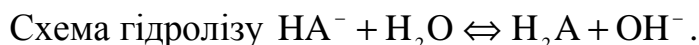
Ступінь гідролізу визначають за рівнянням

$$h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{\text{д},\text{HA}^-} \cdot C_{\text{соли}}}}. \quad (3.25)$$

Кислотність розчину такої солі обчислюють за рівняннями

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot K_{\text{д},\text{HA}^-}}{C_{\text{соли}}}} \quad \text{або} \quad \text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{д},\text{HA}^-} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}. \quad (3.26)$$

Гідроліз кислої солі, утвореної слабкою кислотою і сильною основою



Константу та ступінь гідролізу цих солей розраховують за рівняннями:

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{д},\text{H}_2\text{A}}}; \quad (3.27)$$

$$h_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{C_{\text{соли}} \cdot \sqrt{K_{\text{д,Н}_2\text{А}} \cdot K_{\text{д,НА}^-}}}, \quad (3.28)$$

де $K_{\text{д,Н}_2\text{А}}$ і $K_{\text{д,НА}^-}$ - відповідно константи дисоціації кислоти за першим та другим ступенем.

Кислотність розчину солі визначають за рівняннями:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{д,Н}_2\text{А}} \cdot K_{\text{д,НА}^-}} \quad \text{або} \quad \text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{д,Н}_2\text{А}} + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{д,НА}^-}. \quad (3.29)$$

Гідроліз солі, утвореної слабкою основою і сильною кислотою

Гідроліз таких солей можна представити реакціями в молекулярній та йонно - молекулярній формах

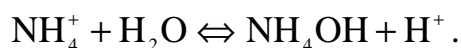
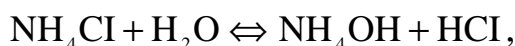
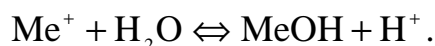


Схема гідролізу цих солей в загальному вигляді



У процесі гідролізу таких солей у розчині накопичуються йони гідрогену. Кислотність розчину розраховують за рівняннями

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot C_{\text{соли}}}{K_{\text{д,осн.}}}} \quad \text{або} \quad \text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{д,осн.}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{соли}}. \quad (3.30)$$

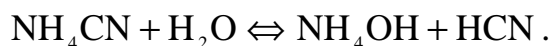
Константу та ступінь гідролізу визначають за рівняннями:

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{д,осн.}}}, \quad (3.31)$$

$$h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{\text{д,осн.}} \cdot C_{\text{соли}}}}. \quad (3.32)$$

Гідроліз солі, утвореної слабкою кислотою і слабкою основою

Гідроліз таких солей можна представити реакцією в молекулярній формі



Такі реакції є майже необоротними, оскільки під час їх перебігу утворюються два слабких електроліти.



Константа гідролізу такої солі дорівнює

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{Д,к-ти}} \cdot K_{\text{Д,осн.}}} \quad (3.33)$$

Ступінь гідролізу розраховують за рівнянням

$$h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{\text{Д,к-ти}} \cdot K_{\text{Д,осн.}}}} \quad (3.34)$$

Водневий показник середовища визначають за рівняннями

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot K_{\text{Д,к-ти}}}{K_{\text{Д,осн.}}}} \quad \text{або} \quad \text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{Д,осн.}} + \frac{1}{2} \text{lg p}K_{\text{Д,к-ти}} \quad (3.35)$$

3.4. Буферні розчини

Буферні розчини – це суміші концентрованих розчинів слабкої кислоти або основи та її солі, що утворена сильною основою або кислотою. Наприклад, суміші оцтової кислоти та ацетату натрію (кислий буферний розчин), суміш гідроксиду та хлориду амонію (основний буферний розчин).

Значення цих розчинів у хімічному аналізі дуже велике, так як із їхньою допомогою можна виконувати аналіз матеріалів за контрольованих кислотних умов.

При введенні до буферної суміші розчину сильної кислоти або сильної основи змінюється концентрація слабкої кислоти або основи, проте рН буферного розчину практично не змінюється. Це пояснюється тим, що слабка кислота або слабка основа взагалі мало дисоціює, а при наявності однойменних йонів її солі дисоціація буде ще менш відчутною. Розведення розчину не впливає на його рН, оскільки водневий показник залежить лише від співвідношення концентрацій солі ($C_{\text{соли}}$) та кислоти ($C_{\text{к-ти}}$) і не залежить від ступеня розведення.

Для кислого буферного розчину, утвореного слабкою кислотою та її сіллю, кислотність обчислюють за рівняннями

$$[\text{H}^+] = K_{\text{Д,к-ти}} \frac{C_{\text{к-ти}}}{C_{\text{солі}}} \quad \text{або} \quad \text{pH} = \text{p}K_{\text{к-ти}} - \lg \frac{C_{\text{к-ти}}}{C_{\text{солі}}}. \quad (3.36)$$

Для основного буферного розчину, утвореного слабкою основою та її сіллю, кислотність розраховують за рівняннями

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{Д,осн.}} \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{солі}}} \quad \text{або} \quad \text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн.}} + \lg \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{солі}}}. \quad (3.37)$$

3.5. Розв'язування типових задач

Задача 1. Визначте pH і $\text{p}\alpha_{\text{H}^+}$ розчину, одержаного при розчиненні 10мл 70%-го розчину сульфатної кислоти густиною 1,61г/мл в 250мл води.

Розв'язування. Маса 10мл розчину H_2SO_4 дорівнює

$$m_p = V \cdot \rho = 10 \cdot 1,61 = 16,1 \text{ г.}$$

Масу сульфатної кислоти в 10мл 70%-го розчину знайдемо з наступної пропорції

100г розчину вміщує 70г H_2SO_4 ,

16,1г розчину вміщує Xг H_2SO_4 ,

$$X = \frac{16,1 \cdot 70}{100} = 11,27 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4.$$

Кількість молей кислоти визначимо за рівнянням

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{11,27}{98} = 0,115 \text{ моль.}$$

Тоді молярна концентрація розчину H_2SO_4 , враховуючи, що об'єм одержаного розчину $V_p = V(\text{H}_2\text{SO}_4) + V(\text{H}_2\text{O}) = 10 + 250 = 260 \text{ мл}$, становитиме

$$C_M = \frac{n_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 1000}{V_p} = \frac{0,115 \cdot 1000}{260} = 0,44 \text{ моль/л.}$$

Так як H_2SO_4 - двоосновна кислота, то концентрація йонів гідрогену в розчині, виходячи з рівняння дисоціації $\text{H}_2\text{SO}_4 \Leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$, буде в два рази більшою за концентрацію кислоти.

$$[\text{H}^+] = 2C_M = 2 \cdot 0,44 = 0,88 \text{ моль/л.}$$

Звідси водневий показник дорівнюватиме

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 0,88 = 0,055.$$

Для визначення водневого показника, вираженого через активність йонів гідрогену, розрахуємо йонну силу розчину за формулою (3.12)

$$I = \frac{1}{2} \sum (C_{\text{H}^+} \cdot Z_{\text{H}^+}^2 + C_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot Z_{\text{SO}_4^{2-}}^2) = \frac{1}{2} (0,88 \cdot 1^2 + 0,44 \cdot 2^2) = 1,32.$$

Знаючи йонну силу розчину, коефіцієнт активності визначимо за рівнянням (3.13)

$$\lg \gamma_+ = -\frac{0,5 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{1,32}}{1 + \sqrt{1,32}} = -0,27,$$

$$\gamma_+ = 0,54.$$

Тоді активність йонів гідрогену за рівнянням (3.10) дорівнюватиме

$$\alpha_{\text{H}^+} = C_{\text{H}^+} \cdot \gamma_+ = 0,88 \cdot 0,54 = 0,475 \text{ моль/л},$$

а водневий показник $\text{p}\alpha_{\text{H}^+} = -\lg \alpha_{\text{H}^+} = -\lg 0,475 = 0,32.$

Задача 2. Розрахуйте концентрацію йонів гідрогену і ступінь гідролізу солі в 800мл розчину, який містить 10,6г Натрій гідроген карбонату. Константи дисоціації карбонатної кислоти за ступенями відповідно дорівнюють $K_{\text{д, H}_2\text{CO}_3} = 4,5 \cdot 10^{-7}$; $K_{\text{д, HCO}_3^-} = 4,8 \cdot 10^{-11}$.

Розв'язування. Для кислої солі, утвореної слабкою кислотою і сильною основою, концентрацію йонів гідрогену розрахуємо за рівнянням (3.29)

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{д, H}_2\text{CO}_3} \cdot K_{\text{д, HCO}_3^-}} = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 4,8 \cdot 10^{-11}} = 4,65 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л}.$$

Для розрахунку ступеня гідролізу треба знайти молярну концентрацію солі. Для чого розрахуємо кількість молей розчиненої солі

$$n_{\text{NaHCO}_3} = \frac{m_{\text{NaHCO}_3}}{M_{\text{NaHCO}_3}} = \frac{10,6}{84} = 0,126 \text{ моль},$$

де M_{NaHCO_3} - молярна маса солі, г/моль. $M_{\text{NaHCO}_3} = 84 \text{ г/моль}.$

Тоді молярну концентрацію солі визначимо з відповідної пропорції

800мл розчину вміщує 0,126 моля NaHCO_3 ,

1000мл розчину вміщують X моль NaHCO_3 ,

$$X = \frac{1000 \cdot 0,126}{800} = 0,16 \text{ моль/л}.$$

Ступінь гідролізу солі розрахуємо за рівнянням (3.28)

$$h_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{C_{\text{соли}} \cdot \sqrt{K_{\text{Д,Н}_2\text{СО}_3} \cdot K_{\text{Д,НСО}_3^-}}} = \frac{10^{-14}}{0,16 \cdot \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 4,8 \cdot 10^{-11}}} = 1,34 \cdot 10^{-5}.$$

Задача 3. Скільки грамів солі NaAc треба додати до 500мл 0,1М розчину етанової кислоти (CH₃COOH), щоб зменшити концентрацію йонів гідрогену в розчині у 1000 разів? $K_{\text{Д,НАс}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$.

Розв'язування. Розрахуємо концентрацію йонів гідрогену в 0,1М розчині НАс за формулою (3.17)

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{Д,к-ти}} \cdot C_{\text{к-ти}}} = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1} = 1,32 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Суміш етанової кислоти з її сіллю – це кислий буферний розчин. Концентрація йонів гідрогену в буферному розчині визначається за рівнянням (3.36)

$$[\text{H}^+] = K_{\text{Д,к-ти}} \frac{C_{\text{к-ти}}}{C_{\text{соли}}}.$$

Звідки
$$C_{\text{соли}} = K_{\text{Д,к-ти}} \frac{C_{\text{к-ти}}}{[\text{H}^+]}$$

За умовою задачі концентрація йонів гідрогену повинна зменшитися у 1000 разів, тобто $[\text{H}^+] = 1,32 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Тоді
$$C_{\text{NaAc}} = 1,74 \cdot 10^{-5} \frac{0,1}{1,32 \cdot 10^{-6}} = 1,32 \text{ моль/л.}$$

Маса солі, яку треба додати до 1л розчину, щоб зменшити концентрацію йонів гідрогену у 1000, дорівнюватиме

$$m_{\text{NaAc}} = C_{\text{NaAc}} \cdot M_{\text{NaAc}} = 1,32 \cdot 82 = 108,2 \text{ г/л.}$$

До 500мл розчину треба додати у два рази менше солі, тобто 54,1г NaAc.

Задача 4. рН 0,2М розчину натрієвої солі слабкої одноосновної кислоти дорівнює 10. Розрахуйте константу і ступінь гідролізу солі.

Розв'язування. Щоб розрахувати константу і ступінь гідролізу солі, утвореної слабкою кислотою і сильною основою, треба визначити константу дисоціації кислоти за рівнянням (3.26)

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot K_{\text{Д,НА}^-}}{C_{\text{соли}}}} \quad \text{і} \quad K_{\text{Д,к-ти}} = \frac{[\text{H}^+]^2 \cdot C_{\text{соли}}}{10^{-14}}.$$

Оскільки $\text{pH}=10$, то $[\text{H}^+] = 10^{-10}$ моль/л.

Тоді
$$K_{\text{Д,к-ти}} = \frac{10^{-20} \cdot 0,2}{10^{-14}} = 2 \cdot 10^{-7}.$$

Константу гідролізу розрахуємо за рівнянням (3.21)

$$K_{\Gamma} = \frac{10^{-14}}{K_{\text{Д,к-ти}}} = \frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-7}} = 5 \cdot 10^{-8}.$$

Ступінь гідролізу – за рівнянням (3.22)

$$h_{\Gamma} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{K_{\text{Д,к-ти}} \cdot C_{\text{солі}}}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{2 \cdot 10^{-7} \cdot 0,2}} = 5 \cdot 10^{-4}.$$

3.6. Задачі для самостійної роботи

1. Визначте рН розчину, одержаного при розчиненні 1,12л НСІ в 500мл води за нормальних умов.
2. Визначте рН розчину, одержаного при розчиненні 4г натрій гідроксиду в 10л води.
3. Розрахуйте рН розчину, отриманого при розведенні 50мл 40,2%-го розчину етанової кислоти водою до 1000мл. $\rho=1,05\text{г/мл}$. $K_{\text{Д,НА}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$.
4. Обчисліть рН розчину, одержаного при розчиненні 2,24л НСІ в 6000мл води за нормальних умов.
5. Розрахуйте рОН розчину, одержаного при розведенні 100мл 10%-го розчину метанової кислоти водою до 1500мл. $K_{\text{Д,НСООН}}=1,8 \cdot 10^{-4}$. $\rho=1,05\text{г/мл}$.
6. Визначте концентрацію йонів гідрогену і гідроксиду в розчині, 250мл якого містить 10,6г Na_2CO_3 . $K_{\text{Д,НСО}_3^-} = 4,8 \cdot 10^{-11}$.
7. Розрахуйте концентрацію йонів гідрогену, йонів гідроксиду і ступінь гідролізу солі в розчині, 500мл якого містить 8,2г NaAc . $K_{\text{Д,НАс}}=1,74 \cdot 10^{-5}$.
8. Визначте концентрацію йонів гідроксиду і ступінь гідролізу солі в розчині, 200мл якого містить 1,06г NaHCO_3 . $K_{\text{Д,Н}_2\text{СО}_3} = 4,5 \cdot 10^{-7}$. $K_{\text{Д,НСО}_3^-} = 4,8 \cdot 10^{-11}$.
9. Визначте концентрацію йонів гідрогену в розчинах: а) 0,5М розчин NaH_2PO_4 ; б) 0,3М розчин Na_2HPO_4 . $\text{p}K_1=1,96$; $\text{p}K_2=6,76$; $\text{p}K_3=12,44$.

10. Розрахуйте концентрацію йонів гідроксиду і ступінь гідролізу солі Амоній хлориду, отриманого при розчиненні 2,675г NH_4Cl в 500мл води. $K_{\text{д},\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.
11. Визначте концентрацію йонів гідрогену і гідроксиду в розчині NH_4Ac , отриманого при розчиненні 3,85г солі в 250мл води. $K_{\text{д},\text{HAc}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$. $K_{\text{д},\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.
12. Визначте концентрацію йонів гідрогену і водневий показник розчину, одержаного при розчиненні 6г NaAc і 12г етанової кислоти в 1л води. $K_{\text{д},\text{HAc}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$.
13. В 250мл води розчинили 50мл 40%-го розчину амоній гідроксиду густиною 0,88г/мл і 17,8г Амоній хлориду. Визначте концентрацію йонів гідроксиду і водневий показник одержаного розчину. $K_{\text{д},\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.
14. Визначте активність йонів гідрогену в розчині, отриманому при розчиненні 1,12л Гідроген хлориду в 500мл води за нормальних умов.
15. В 500мл води розчинили 150мл 40,2%-го розчину етанової кислоти густиною 1,05г/мл. $K_{\text{д},\text{HAc}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$. Визначте активність йонів гідрогену та ступінь дисоціації кислоти в отриманому розчині.
16. Розрахуйте активність йонів гідрогену в розчині, який отримали шляхом змішування 50мл 40%-го розчину H_2SO_4 густиною 1,3г/мл і 300мл води.
17. Визначте активність йонів гідрогену в розчині, який отримали шляхом змішування 50мл 40%-го розчину ортофосфатної кислоти густиною 1,46г/мл і 12,5г Натрій ортофосфату з 500мл води, враховуючи тільки перший ступінь дисоціації кислоти. $K_{\text{д},\text{H}_3\text{PO}_4} = 7,6 \cdot 10^{-3}$.
18. Розрахуйте, у скільки разів зміниться концентрація йонів гідрогену, якщо в 500мл 0,1М розчину метанової кислоти розчинити 13,6г Натрій форміату?
19. Скільки грамів Натрій ацетату необхідно додати до 400мл 0,1М етанової кислоти, щоб зменшити концентрацію іонів гідрогену в розчині в 100 разів? $K_{\text{д},\text{HAc}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$.
20. Скільки мілілітрів 30%-го розчину амоній гідроксиду густиною 0,892г/мл треба додати до розчину, який вміщує 10,7г Амоній хлориду в 500мл розчину, щоб $\text{pH} = 9,5$? $K_{\text{д},\text{NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.

21. Визначте концентрацію і активність йонів гідрогену, рН розчину, одержаного при розчиненні 6,675г Алюміній хлориду в 500мл розчину. Константа гідролізу солі дорівнює $1,35 \cdot 10^{-5}$.
22. Скільки грамів Ферум (III) хлориду необхідно розчинити в 500мл розчину, щоб рН=1,9? Константа гідролізу солі дорівнює $3,0 \cdot 10^{-3}$.
23. Скільки грамів етандіової кислоти треба розчинити в 100мл розчину, щоб рН розчину дорівнював 8,5? $K_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4,1} = 5,6 \cdot 10^{-2}$; $K_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4,2} = 5,4 \cdot 10^{-5}$.
24. Визначте ступінь дисоціації і рН розчину, одержаного при розчиненні 50мл 30%-го розчину амоній гідроксиду густиною 0,892г/мл в 200 мл води. $K_{\text{д, NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.
25. 500 розчину вміщує 4,3 пропенової кислоти. Визначте концентрацію йонів гідрогену, рН розчину і ступінь дисоціації кислоти в цьому розчині. $K_{\text{д, CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}} = 1,35 \cdot 10^{-5}$.
26. Скільки грамів Амоній хлориду необхідно додати до 200мл 0,1М розчину амоній гідроксиду, щоб зменшити концентрацію йонів гідроксиду в 100 разі? $K_{\text{д, NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.
27. 500мл розчину вміщує 6,2г ортоборатної кислоти. Як зміниться рН розчину, якщо додати 20,2г Натрій тетраборату? $K_{\text{д, H}_3\text{BO}_3} = 5,8 \cdot 10^{-10}$.
28. рН 0,1М розчину калієвої солі слабкої одноосновної кислоти дорівнює 9,07. Визначте константу і ступінь гідролізу цієї солі.
29. До 30мл води додали 5мл 3М розчину KNO_2 . Розрахуйте концентрацію йонів гідроксиду і рН отриманого розчину. $K_{\text{д, HNO}_2} = 5,1 \cdot 10^{-4}$.
30. Скільки міліграмів Калій ціаніду міститься в 100мл розчину, рН якого дорівнює 10,46? $K_{\text{д, HCN}} = 6,2 \cdot 10^{-10}$.

4. РІВНОВАГА В СИСТЕМАХ ОСАД - РОЗЧИН. ДОБУТОК РОЗЧИННОСТІ

В аналітичній практиці дуже широко використовують процеси утворення і розчинення осадів. Розчинність різних речовин в одному і тому ж розчиннику або однієї речовини в різних розчинниках може коливатися у дуже широких межах. Кількісно розчинність визначають вмістом речовини

(концентрацією) у насиченому розчині, тобто такому, який характеризується динамічною рівновагою за умови сталої температури:

нерозчинена речовина (осад) \leftrightarrow речовина у розчині.

Всі солі, в тому числі і малорозчинні, відносяться до сильних електролітів. Через це при осадженні чи розчиненні малорозчинної солі у водному розчині в рівновазі з осадом знаходяться тільки йони солі. Рівняння динамічної рівноваги має вигляд



У стані рівноваги за умови сталої температури за одиницю часу в розчин переходить така кількість сполуки, яка за цей же час з розчину випадає в осад. Ця динамічна гетерогенна рівновага описується правилом добутку розчинності.

У насиченому розчині при сталій температурі добуток активностей йонів малорозчинного електроліту є сталою величиною і називається добутком розчинності (ДР).

$$\text{ДР} = \alpha_{\text{Me}^+} \cdot \alpha_{\text{A}^-} \quad \text{або} \quad (4.1)$$

$$\text{ДР} = [\text{Me}^+] \cdot [\text{A}^-] \cdot \gamma_{\text{Me}^+} \cdot \gamma_{\text{A}^-}, \quad (4.2)$$

де α_{Me^+} і α_{A^-} - відповідно активність катіонів і аніонів;

$[\text{Me}^+]$ і $[\text{A}^-]$ - відповідно концентрації катіонів і аніонів;

γ_{Me^+} і γ_{A^-} - коефіцієнти активностей катіонів і аніонів.

Оскільки розчинність малорозчинного електроліту у воді дуже мала, то й концентрація йонів у розчині буде малою, а йонна сила розчину буде близькою до нуля. Тому коефіцієнти активностей йонів в таких розчинах будуть дорівнювати одиниці або наближатимуться до неї. Через це у виразах добутків розчинності можна замість добутку активностей брати добуток концентрацій йонів.

$$\text{ДР} = [\text{Me}^+] \cdot [\text{A}^-]. \quad (4.3)$$

Це значно спрощує розрахунки розчинності малорозчинних сполук.

Вираз добутку розчинності малорозчинної сполуки Me_mA_n , що дисоціює за рівнянням



матиме вигляд

$$\text{ДР} = [\text{Me}^{n+}]^m \cdot [\text{A}^{m-}]^n. \quad (4.4)$$

Умови виділення та розчинення осаду електроліту:

- якщо $[Me^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n > ДР$, то розчин пересичений, осад випадає;
- якщо $[Me^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n = ДР$, то розчин насичений, система знаходиться у стані рівноваги;
- якщо $[Me^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n < ДР$, то розчин ненасичений, осад розчиняється.

Осадження вважається повним, якщо концентрація йонів в розчині не перевищує 10^{-6} моль/л або 10^{-4} г/л (межа чутливості аналітичних терезів).

Величина добутку розчинності використовується не тільки при вирішенні різних питань, пов'язаних з осадженням йонів у вигляді малорозчинних сполук, але і при визначенні умов переведення малорозчинних осадів у розчин. Важливою характеристикою малорозчинних сполук є їх розчинність в різних розчинниках.

Для бінарної малорозчинної сполуки MeA розчинність розраховується за рівнянням

$$P_{MeA} = \sqrt{ДР_{MeA}}, \quad (4.5)$$

для малорозчинних сполук типу $Me_m A_n$

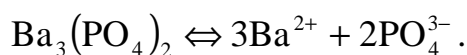
$$P_{Me_m A_n} = \sqrt[m+n]{\frac{ДР_{Me_m A_n}}{m^m \cdot n^n}}. \quad (4.6)$$

Для розчинення осаду треба зменшити концентрацію хоча б одного з йонів, що входить до складу малорозчинної сполуки. Це можливо внаслідок утворення слабкого електроліту, стійких комплексних йонів, зв'язування йонів у летку сполуку та зміни ступеня окиснення.

4.1. Розв'язування типових задач

Задача 1. Визначте кількість грамів йонів Ba^{2+} в 1л насиченого розчину Барій ортофосфату. Розрахуйте, як зміниться концентрація йонів Ba^{2+} , якщо в 1л цього розчину розчинити 16,4г Натрій ортофосфату?
 $ДР_{Ba_3(PO_4)_2} = 6,03 \cdot 10^{-39}$.

Розв'язування. $Ba_3(PO_4)_2$ – це малорозчинна сполука, яка дисоціює за рівнянням



Оскільки з однієї молекули солі $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ утворюються 3 йони Ba^{2+} і 2 йони PO_4^{3-} , то прийнявши концентрацію солі в розчині за X , одержимо $[\text{Ba}^{2+}] = 3X$ і $[\text{PO}_4^{3-}] = 2X$. Тоді

$$\text{ДР}_{\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2} = [\text{Ba}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2 = (3X)^3 \cdot (2X)^2.$$

Розрахуємо розчинність цієї сполуки за рівнянням (4.6)

$$P_{\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2} = \sqrt[m+n]{\frac{\text{ДР}_{\text{Me}_m\text{A}_n}}{m^m \cdot n^n}} = \sqrt[3+2]{\frac{6,03 \cdot 10^{-39}}{3^3 \cdot 2^2}} = 8 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Концентрація йонів Ba^{2+} у розчині дорівнює

$$[\text{Ba}^{2+}] = 3X = 3 \cdot 8 \cdot 10^{-9} = 24 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л,}$$

$$\text{а в г/л } [\text{Ba}^{2+}] = A_{\text{Ba}} \cdot [\text{Ba}^{2+}] = 137 \cdot 24 \cdot 10^{-9} = 3,29 \cdot 10^{-6} \text{ г/л.}$$

При введенні в розчин солі Na_3PO_4 можна прийняти, що загальна концентрація йонів PO_4^{3-} в розчині буде дорівнювати концентрації цієї солі. Концентрацією йонів PO_4^{3-} , що утворюються при розчиненні $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, можна знехтувати, оскільки розчинність цієї сполуки дуже мала.

Визначимо молярну концентрацію солі Na_3PO_4 :

$$M_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 164 \text{ г/моль}; \quad C_M = \frac{16,4}{164} = 0,1 \text{ моль/л}; \quad [\text{PO}_4^{3-}] = C_M = 0,1 \text{ моль/л.}$$

Вираз добутку розчинності $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ після додавання у розчин солі Na_3PO_4 матиме вигляд $\text{ДР}_{\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2} = [\text{Ba}^{2+}]^3 \cdot 0,1^2$.

$$\text{Звідси } [\text{Ba}^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{\text{ДР}_{\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2}}{0,1^2}} = \sqrt[3]{\frac{6,03 \cdot 10^{-39}}{10^{-2}}} = 8,45 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л.}$$

Концентрація йонів Ba^{2+} після додавання до 1л розчину 16,4г Na_3PO_4 зменшилась у

$$\frac{24 \cdot 10^{-9}}{8,45 \cdot 10^{-13}} = 2,84 \cdot 10^4 \text{ разів.}$$

Задача 2. Визначте добуток розчинності Стронцій карбонату, якщо його розчинність при 25°C дорівнює $0,001554 \text{ г/л}$. $M_{\text{SrCO}_3} = 148 \text{ г/моль}$.

Розв'язування. Визначимо розчинність SrCO_3 в моль/л

$$P_{\text{SrCO}_3} = \frac{0,001554}{148} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Стронцій карбонату дисоціює за схемою

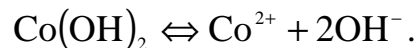


Виходячи з рівняння дисоціації, одержуємо формулу добутку розчинності

$$D_P = [\text{Sr}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = (1,05 \cdot 10^{-5})^2 = 1,1 \cdot 10^{-10}.$$

Задача 3. Розрахуйте величини рН, при яких починається і закінчується осадження кобальт гідроксиду з 0,1М розчину Кобальт сульфату. $D_{P_{\text{Co}(\text{OH})_2}} = 2,0 \cdot 10^{-15}$.

Розв'язування. У розчині $\text{Co}(\text{OH})_2$ дисоціює за схемою



Тоді добуток розчинності становитиме

$$D_{P_{\text{Co}(\text{OH})_2}} = [\text{Co}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2.$$

Оскільки CoSO_4 - сильний електроліт і при дисоціації однієї молекули солі CoSO_4 утворюється один йон Co^{2+} , то $[\text{Co}^{2+}] = C_{\text{соли}} = 0,1$ моль/л, а

$$D_{P_{\text{Co}(\text{OH})_2}} = 0,1 \cdot [\text{OH}^-]^2.$$

Звідси

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{D_{P_{\text{Co}(\text{OH})_2}}}{0,1}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-15}}{10^{-1}}} = 1,41 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Виходячи з йонного добутку води, маємо

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{1,41 \cdot 10^{-7}} = 7,1 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Водневий показник розчину на початку осадження $\text{Co}(\text{OH})_2$ буде дорівнювати

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 7,1 \cdot 10^{-8} = 7,15.$$

В кінці осадження концентрація йонів Co^{2+} повинна дорівнювати 10^{-6} моль/л.

Тоді

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-15}}{10^{-6}}} = 4,47 \cdot 10^{-5},$$

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{4,47 \cdot 10^{-5}} = 2,24 \cdot 10^{-10},$$

$$\text{а pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 2,24 \cdot 10^{-10} = 9,65.$$

Задача 4. Визначте, чи випаде осад Нікель сульфїду з 0,1М розчину Нікель сульфату, що містить 0,2М етанової кислоти, при насиченні розчину

дигідроген сульфідом при кімнатній температурі? $ДР_{NiS} = 3,2 \cdot 10^{-19}$;
 $K_{д, H_2S} = 1,2 \cdot 10^{-20}$; $C_{нас, H_2S} = 0,1M$; $K_{д, HAc} = 1,74 \cdot 10^{-5}$.

Розв'язування. Дигідроген сульфиду – слабка кислота, яка дисоціює за схемою

$$H_2S \Leftrightarrow 2H^+ + S^{2-}.$$

Звідси

$$K_{д, H_2S} = \frac{[H^+]^2 \cdot [S^{2-}]}{[H_2S]},$$

$$а [S^{2-}] = \frac{K_{д, H_2S} \cdot [H_2S]}{[H^+]^2}.$$

Концентрацію йонів гідрогену в розчині слабкої етанової кислоти розрахуємо за рівнянням (3.17)

$$[H^+] = \sqrt{K_{д, HAc} \cdot C_{HAc}} = \sqrt{1,74 \cdot 10^{-5} \cdot 2 \cdot 10^{-1}} = 1,87 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Тоді

$$[S^{2-}] = \frac{1,2 \cdot 10^{-20} \cdot 10^{-1}}{(1,87 \cdot 10^{-3})^2} = 3,4 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л.}$$

Оскільки $NiSO_4$ - сильний електроліт, то $[Ni^{2+}] = C_{соли} = 0,1$ моль/л.

Осадок малорозчинної сполуки буде випадати за умови, якщо $[Ni^{2+}] \cdot [S^{2-}] > ДР_{NiS}$.

$$[Ni^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 10^{-1} \cdot 3,4 \cdot 10^{-16} = 3,4 \cdot 10^{-17} > 3,2 \cdot 10^{-19}.$$

Отже, за цих умов осад NiS буде випадати.

Задача 5. Як зміниться розчинність $Ba_3(AsO_4)_2$ при додаванні до його насиченого розчину 0,1M розчину хлориду барію. $ДР_{Ba_3(AsO_4)_2} = 1,1 \cdot 10^{-13}$.

Розв'язування. В насиченому розчині осад $Ba_3(AsO_4)_2$ дисоціює за схемою

$$Ba_3(AsO_4)_2 \rightarrow 3Ba^{2+} + 2AsO_4^{3-}.$$

Добуток розчинності становитиме $ДР_{Ba_3(AsO_4)_2} = [Ba^{2+}]^3 \cdot [AsO_4^{3-}]^2$.

Розчинність в насиченому розчині розрахуємо за рівнянням (4.6)

$$P_{Ba_3(AsO_4)_2} = \sqrt[m+n]{\frac{ДР_{Me_mAn}}{m^m \cdot n^n}} = \sqrt[3+2]{\frac{1,1 \cdot 10^{-13}}{3^3 \cdot 2^2}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

При додаванні 0,1M розчину $BaCl_2$ розчинність становитиме

$$P_{\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2} = \sqrt{\frac{\text{ДР}}{[\text{Ba}^{2+}]^3}} = \sqrt[3+2]{\frac{1,1 \cdot 10^{-13}}{0,1^3}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль / л.}$$

Розчинність зменшилась

$$\frac{1 \cdot 10^{-3}}{1,05 \cdot 10^{-5}} \approx 100 \text{ разів.}$$

4.2. Задачі для самостійної роботи

1. Визначте розчинність ферум (III) гідроксиду і концентрацію йонів Fe^{3+} (г/л) в насиченому розчині. $\text{ДР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 3,2 \cdot 10^{-38}$.
2. Визначте добуток розчинності Кальцій карбонату, якщо його розчинність дорівнює 0,00069г/л при 25°C.
3. Розчинність Кальцій карбонату при 25°C дорівнює 0,00069г/л. Визначте, у скільки разів зменшиться розчинність Кальцій карбонату, якщо до 0,5л цього розчину додати 10,6г Na_2CO_3 ? $\text{ДР}_{\text{CaCO}_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$.
4. Визначте, чи буде випадати осад Плюмбум (II) хлориду при змішуванні 0,05н розчину Плюмбум (II) нітрату з рівним об'ємом 0,05н розчину гідроген хлориду? $\text{ДР}_{\text{PbCl}_2} = 1,6 \cdot 10^{-5}$.
5. Обчисліть, чи буде утворюватись осад Стронцій сульфату при змішуванні рівних об'ємів 0,001М розчинів SrCl_2 і K_2SO_4 ? $\text{ДР}_{\text{SrSO}_4} = 3,2 \cdot 10^{-7}$.
6. Визначте, чи буде випадати осад Барій сульфату при змішуванні рівних об'ємів 0,001М розчинів BaCl_2 і K_2SO_4 ? $\text{ДР}_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$.
7. Концентрація йонів S^{2-} у водному розчині дигідроген сульфіді дорівнює $1,2 \cdot 10^{-13}$ моль/л. Визначте, чи буде випадати осад Плюмбум сульфіді в насиченому розчині Плюмбум (II) хлориду? $\text{ДР}_{\text{PbCl}_2} = 1,6 \cdot 10^{-5}$; $\text{ДР}_{\text{PbS}} = 2,5 \cdot 10^{-27}$.
8. Розрахуйте, чи буде випадати осад Плюмбум сульфату, якщо змішати рівні об'єми 10^{-4} М розчину $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ і 10^{-3} М розчину $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$? $\text{ДР}_{\text{PbSO}_4} = 1,6 \cdot 10^{-8}$.

9. Обчисліть величини рН, при яких починається і закінчується осадження алюміній (III) гідроксиду, якщо $DP_{Al(OH)_3} = 1 \cdot 10^{-32}$, а початкова концентрація йонів Al^{3+} в розчині – 0,1 моль/л.
10. Визначте кількість грамів йонів Au^{3+} в насиченому розчині $Au(OH)_3$. $DP_{Au(OH)_3} = 10^{-53}$.
11. Розрахуйте кількість грамів йонів Ca^{2+} в насиченому розчині Кальцій ортоарсенату. $DP_{Ca_3(AsO_4)_2} = 6,8 \cdot 10^{-19}$.
12. Визначте кількість грамів йонів Fe^{3+} в насиченому розчині берлінської блакиті. $DP_{Fe_4[Fe(CN)_6]_3} = 3 \cdot 10^{-41}$.
13. Обчисліть величини рН, при яких починається і закінчується осадження Кадмій сульфідом з 0,01М розчину Кадмій сульфату при насиченні водного розчину дигідроген сульфідом з концентрацією 0,1М. $DP_{CdS} = 7,9 \cdot 10^{-27}$. $K_{д, H_2S} = 1,2 \cdot 10^{-20}$.
14. Розрахуйте величини рН, при яких починається і закінчується осадження Манган сульфідом з 0,001М розчину Манган (II) хлориду при насиченні водного розчину дигідроген сульфідом з концентрацією 0,1М. $DP_{MnS} = 2,5 \cdot 10^{-13}$. $K_{д, H_2S} = 1,2 \cdot 10^{-20}$.
15. Визначте величини рН, при яких починається і закінчується осадження ферум (II) гідроксиду і ферум (III) гідроксиду з 0,1М розчинів відповідних солей. Поясніть різницю в кислотності розчинів. $DP_{Fe(OH)_2} = 1 \cdot 10^{-15}$; $DP_{Fe(OH)_3} = 3,2 \cdot 10^{-38}$.
16. Обчисліть величину рН, при якій починається осадження хром (II) гідроксиду і хром (III) гідроксиду з 0,1М розчинів відповідних солей. Поясніть, якому ступеню окислення хрому надають перевагу при його відділенні шляхом осадження розчином аміаку? $DP_{Cr(OH)_2} = 1 \cdot 10^{-17}$. $DP_{Cr(OH)_3} = 6,3 \cdot 10^{-31}$.
17. Розрахуйте добуток розчинності Барій пірофосфату, якщо в 100мл розчину міститься $88,47 \cdot 10^{-4}$ г $Ba_2P_2O_7$.

18. Визначте, чи випаде осад MgNH_4PO_4 , якщо змішати рівні об'єми $0,01\text{M}$ розчинів MgCl_2 , NH_4OH і Na_2HPO_4 . $\text{ДР}_{\text{MgNH}_4\text{PO}_4} = 2,5 \cdot 10^{-13}$; $\text{K}_{\text{д, NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$; $\text{K}_{\text{д, HPO}_4^{2-}} = 4,4 \cdot 10^{-13}$.
19. Розчин містить $0,16\text{г}$ бром-іону. Визначте кількість мілілітрів 10^{-2}M розчину Плюмбум (II) нітрату, який потрібен для осадження PbBr_2 . $\text{ДР}_{\text{PbBr}_2} = 1,9 \cdot 10^{-6}$.
20. Визначте, чи буде досягнуте повне осадження Кобальт сульфїду, якщо пропускати дигідроген сульфїду до насичення через $0,01\text{M}$ розчин Кобальт (II) хлориду при $\text{pH}=7$? $\text{ДР}_{\text{CoS}} = 4 \cdot 10^{-21}$; $\text{K}_{\text{д, H}_2\text{S}} = 1,2 \cdot 10^{-20}$; $\text{C}_{\text{нас, H}_2\text{S}} = 0,1\text{M}$.
21. Чи можна вважати розчин Аргентум ортофосфату насиченим, якщо концентрація йонів Ag^+ в цьому розчині дорівнює $9,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л? $\text{ДР}_{\text{Ag}_3\text{PO}_4} = 1,3 \cdot 10^{-20}$.
22. Розрахуйте, чи буде утворюватись осад магній (II) гідроксиду з $0,02\text{M}$ розчину Магній (II) хлориду у присутності $0,02\text{M}$ розчину Амоній хлориду? $\text{ДР}_{\text{Mg(OH)}_2} = 6 \cdot 10^{-10}$.
23. Визначте концентрацію хромат-іонів на початку осадження Плюмбум хромату з $0,01\text{M}$ розчину Плюмбум (II) нітрату. $\text{ДР}_{\text{PbCrO}_4} = 1,8 \cdot 10^{-14}$.
24. Чи можливе осадження Цинк сульфїду з розчину, що містить $0,04$ моль/л Цинк сульфату і $0,4$ моль/л Амоній хлориду, насиченого дигідроген сульфїдом? $\text{ДР}_{\text{ZnS}} = 1,6 \cdot 10^{-24}$; $\text{K}_{\text{д, H}_2\text{S}} = 1,2 \cdot 10^{-20}$; $\text{C}_{\text{нас, H}_2\text{S}} = 0,1\text{M}$.
25. Визначте концентрацію амоній гідроксиду, при якій починається утворення осаду ферум (III) гідроксиду з $0,001\text{M}$ розчину Ферум (III) хлориду. $\text{ДР}_{\text{Fe(OH)}_3} = 3,2 \cdot 10^{-38}$; $\text{K}_{\text{д, NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$.
26. Визначте концентрацію йонів Pb^{2+} : а) в насиченому розчині Плюмбум хромату; б) в насиченому розчині Плюмбум хромату в присутності $0,01\text{M}$ розчину Na_2CrO_4 ; в) в насиченому розчині Плюмбум хромату в присутності $0,01\text{M}$ розчину $\text{Pb(NO}_3)_2$. $\text{ДР}_{\text{PbCrO}_4} = 1,8 \cdot 10^{-14}$.
27. Розрахуйте, чи буде утворюватись осад Манган сульфїду при насиченні гідроген сульфїдом розчину, що містить $0,01\text{M}$ MnSO_4 , $0,1\text{M}$ NH_4Cl і $0,01\text{M}$

NH_4OH ? $\text{DP}_{\text{MnS}} = 2,5 \cdot 10^{-10}$; $\text{K}_{\text{д, NH}_4\text{OH}} = 1,76 \cdot 10^{-5}$; $\text{K}_{\text{д, H}_2\text{S}} = 1,2 \cdot 10^{-20}$;
 $\text{C}_{\text{нас, H}_2\text{S}} = 0,1\text{M}$.

28. Визначте рН розчину, при якому з 0,01М Ферум (II) сульфату не буде випадати осад Ферум (II) сульфідом при насиченні цього розчину дигідроген сульфідом. $\text{DP}_{\text{FeS}} = 5 \cdot 10^{-18}$; $\text{K}_{\text{д, H}_2\text{S}} = 1,2 \cdot 10^{-20}$; $\text{C}_{\text{нас, H}_2\text{S}} = 0,1\text{M}$.

29. Визначте добуток розчинності Плюмбум (II) йодиду, якщо для розчинення 1,16г цієї солі потрібно 2л води.

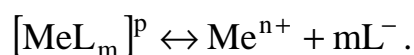
30. Визначте залишковий вміст йонів Ag^+ (г/л) при насиченні розчину гідроген сульфідом при рН=1. $\text{K}_{\text{д, H}_2\text{S}} = 1,2 \cdot 10^{-20}$; $\text{C}_{\text{нас, H}_2\text{S}} = 0,1\text{M}$;
 $\text{DP}_{\text{Ag}_2\text{S}} = 6,3 \cdot 10^{-50}$.

5. РЕАКЦІЇ КОМПЛЕКСОУТВОРЮВАННЯ І ОКИСЛЕННЯ – ВІДНОВЛЕННЯ В ХІМІЧНОМУ АНАЛІЗІ

Комплексні сполуки широко використовують як в якісному, так і в кількісному аналізі речовин. Найчастіше їх застосовують у гравіметричному, титриметричному, спектрофотометричному аналізі, при маскуванні сторонніх йонів та розчиненні осадів.

У молекулі комплексної сполуки центральне положення займає позитивно заряджений йон, який називається комплексоутворювачем. З ним зв'язані йони або молекули, які називають лігандами. Разом з центральним йоном ліганди утворюють внутрішню сферу комплексної сполуки, яку при написанні беруть у квадратні дужки. Йони, що розміщуються за внутрішньою сферою утворюють зовнішню сферу комплексної сполуки.

У водних розчинах комплексні сполуки дисоціюють за типом сильного електроліту на прості та комплексні йони. В свою чергу, комплексні йони у водному розчині дисоціюють як слабкі електроліти.



Міцність комплексних йонів характеризується константами нестійкості комплексу.

$$K_H = \frac{[\text{Me}^{n+}] \cdot [\text{L}^-]^m}{[[\text{MeL}_m]^p]}, \quad (5.1)$$

де $[Me^{n+}]$ - рівноважна концентрація йонів комплексоутворювача;
 $[L^-]$ - рівноважна концентрація йонів ліганду в ступені, що дорівнює координційному числу - m ; $[[MeL_m]^p]$ - рівноважна концентрація комплексного йона в розчині; p - заряд комплексного йона.

Комплексний йон тим стійкіший, чим менша його константа нестійкості. Величини констант нестійкості залежать від природи комплексу і температури.

Реакції окиснення - відновлення також мають велике значення у хімічному аналізі. До них відносяться реакції, в яких відбувається перехід електронів від йонів або атомів одних речовин до інших.

Кількісною характеристикою реакцій окиснення - відновлення є окисно - відновний потенціал. На електродний потенціал окисно - відновної системи впливають активності (концентрації) окисної і відновної форми, температура і, в багатьох випадках, рН середовища. Залежність електродного потенціалу (ϕ) від цих факторів виражає рівняння Нернста

$$\phi = \phi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{ок.}}{\alpha_{відн.}}, \quad (5.2)$$

де ϕ° - стандартний окисно - відновний потенціал даної системи, В; F - стала Фарадея (96484 Кл/моль); R - універсальна газова стала (8,31 Дж/моль·К); n - кількість електронів, що беруть участь в електродному процесі; $\alpha_{ок.}$ і $\alpha_{відн.}$ - активності окисної і відновної форм системи. T - абсолютна температура, К;

Якщо в рівнянні Нернста замість буквених позначень внести їх числові значення, взяти температуру 298К, замінити натуральний логарифм десятковим, то одержимо рівняння Нернста, зручне для розрахунків потенціалу окисно - відновної системи

$$\phi = \phi^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\alpha_{ок.}}{\alpha_{відн.}}. \quad (5.3)$$

Для розбавлених розчинів активність окисної та відновної форм можна замінити їх рівноважними концентраціями. Тоді рівняння Нернста матиме вигляд

$$\phi = \phi^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{ок.}}{C_{відн.}}. \quad (5.4)$$

Для металевих редокс – систем $\text{Me}^{n+} + n\bar{e} = \text{Me}^{\circ}$ розрахункова формула виглядає наступним чином

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \alpha_{\text{Me}^{n+}} \quad \text{або} \quad \varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{n+}]. \quad (5.5)$$

У випадках, коли оксигенвміщуюча окисна форма переходить у відновну за участю йонів гідрогену, треба при розрахунках потенціалу враховувати рН середовища

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\alpha_{\text{ок.}} \cdot \alpha_{\text{H}^+}^m}{\alpha_{\text{відн.}}} \quad \text{або} \quad \varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{ок.}} \cdot C_{\text{H}^+}^m}{C_{\text{відн.}}}, \quad (5.6)$$

де $\alpha_{\text{ок.}}$, $\alpha_{\text{відн.}}$, $C_{\text{ок.}}$, $C_{\text{відн.}}$ - відповідно активності і концентрації окисної та відновної форм системи; α_{H^+} , C_{H^+} , - відповідно активність і концентрація йонів гідрогену в розчині, m – число йонів гідрогену, що приймають участь у реакції.

Потенціал водневого електрода визначається за рівнянням

$$\varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,059 \lg \alpha_{\text{H}^+} = -0,059 \text{p}\alpha_{\text{H}^+} \quad \text{або} \quad \varphi_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0,059 \lg [\text{H}^+] = -0,059 \text{pH}, \quad (5.7)$$

де α_{H^+} , $[\text{H}^+]$ - відповідно активність і концентрація йонів гідрогену в розчині; $\text{p}\alpha_{\text{H}^+}$, pH - відповідно показник активності йонів гідрогену і водневий показник.

Електрорушійну силу гальванічного елемента можна обчислити за формулою

$$E = \varphi_{\text{К}} - \varphi_{\text{А}}, \quad (5.8)$$

де $\varphi_{\text{К}}$ і $\varphi_{\text{А}}$ - відповідно потенціал катода і анода, В.

Електрорушійну силу концентраційного елемента, що складається з двох однакових електродів, занурених у розчини одного і того самого електроліту різної концентрації, можна визначити за рівнянням

$$E = \frac{0,059}{n} \lg \frac{\alpha_1}{\alpha_2}, \quad (5.9)$$

де α_1 і α_2 - активності йонів металу в розчинах за умови, що $\alpha_1 > \alpha_2$.

Константу рівноваги окисно – відновної реакції розраховують за рівнянням

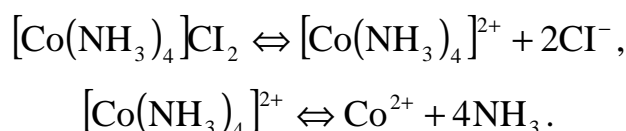
$$\lg K_{\text{рівн.}} = \frac{n(\varphi_{\text{ок.}}^{\circ} - \varphi_{\text{відн.}}^{\circ})}{0,059}, \quad (5.10)$$

де $\Phi_{\text{ок.}}^{\circ}$, $\Phi_{\text{відн.}}^{\circ}$ - стандартні потенціали окисника і відновника, V ; n – кількість електронів, що приймає участь в окисно – відновній реакції.

5.1. Розв'язування типових задач

Задача 1. Визначте, як зміниться концентрація йонів Co^{2+} в 0,1М розчині $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, якщо до нього додати 1М розчин аміаку. $K_{\text{н}} = 8,5 \cdot 10^{-6}$.

Розв'язування. Дисоціація комплексної сполуки $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ відбувається за схемою



Константа нестійкості комплексного йону має вигляд

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Co}^{2+}] \cdot [\text{NH}_3]^4}{[[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]}$$

Якщо прийняти, що дисоціює x комплексних йонів $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, то при цьому утворюється x йонів Co^{2+} і $4x$ NH_3 . Оскільки ступінь дисоціації комплексу мала, то можна вважати, що $[[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}] = 0,1$ моль/л.

Тоді
$$K_{\text{н}} = \frac{x \cdot (4x)^4}{0,1}$$

Звідси

$$x = [\text{Co}^{2+}] = \sqrt[5]{\frac{K_{\text{н}} \cdot 0,1}{4^4}} = \sqrt[5]{\frac{8,5 \cdot 10^{-6} \cdot 0,1}{256}} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

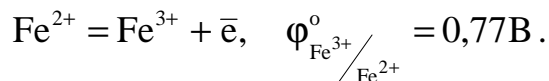
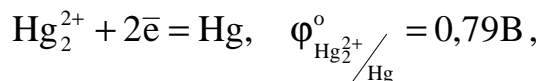
Якщо до розчину комплексної сполуки додати 1М розчин NH_3 , то

$$K_{\text{н}} = \frac{[\text{Co}^{2+}] \cdot 1^4}{10^{-1}}, \text{ а } [\text{Co}^{2+}] = \frac{K_{\text{н}} \cdot 10^{-1}}{1^4} = \frac{8,5 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-1}}{1} = 8,5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Після додавання до розчину комплексної сполуки 1М розчину NH_3 , дисоціація комплексного йону знизилась. Концентрація йонів Co^{2+} зменшилась у $\frac{2 \cdot 10^{-2}}{8,5 \cdot 10^{-7}} = 23530$ разів.

Задача 2. Визначте константу рівноваги і напрямок реакції $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

Розв'язування. В реакції приймають участь дві електрохімічні системи:



Константу рівноваги окисно – відновної реакції розрахуємо за рівнянням (5.10)

$$\lg K_{\text{рівн.}} = \frac{(\varphi_{\text{ок.}}^{\circ} - \varphi_{\text{відн.}}^{\circ}) \cdot n}{0,059} = \frac{(0,79 - 0,77) \cdot 2}{0,059} = 0,678.$$

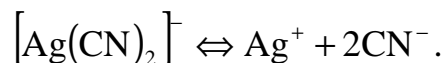
Звідси

$$K_{\text{рівн.}} = 10^{0,678} = 4,76.$$

Оскільки константа рівноваги незначно відрізняється від одиниці, то система знаходиться близько до рівноважного стану, злегка зсунутому в бік продуктів реакції.

Задача 3. Визначте, чи буде утворюватись осад Аргентум йодиду, якщо до 0,1М розчину $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ додати 16,6г KI ? $K_{\text{H}} = 1 \cdot 10^{-21}$; $\text{ДР}_{\text{AgI}} = 8,3 \cdot 10^{-17}$.

Розв'язування. Комплексна сполука дисоціює за схемою



Константа нестійкості комплексного йону має вигляд

$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{CN}^{-}]^2}{[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}]}.$$

Якщо дисоціює x комплексних йонів $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}$, то утворюється x йонів Ag^+ і $2x$ йонів CN^{-} . Оскільки ступінь дисоціації комплексу малий, то можна вважати, що концентрація йонів $[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^{-}] = 0,1$ моль/л. Тоді

$$K_{\text{H}} = \frac{x \cdot (2x)^2}{0,1}.$$

Звідси

$$x = [\text{Ag}^+] = \sqrt[3]{\frac{K_H \cdot 0,1}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1 \cdot 10^{-21} \cdot 10^{-1}}{4}} = 2,9 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л.}$$

Розрахуємо кількість молей доданої солі KJ

$$n_{KJ} = \frac{m_{KJ}}{M_{KJ}} = \frac{16,6}{166} = 0,1 \text{ моль.}$$

Оскільки KJ - сильний електроліт, то $[J^-] = [KJ] = 0,1$ моль. Осад AgJ буде випадати, якщо $[Ag^+] \cdot [J^-] > DР_{AgJ}$.

$$[Ag^+] \cdot [J^-] = 2,9 \cdot 10^{-8} \cdot 0,1 = 2,9 \cdot 10^{-9} > 8,7 \cdot 10^{-17}.$$

Так як знайдена величина, більша за добуток розчинності AgJ , то осад утворюється.

Задача 4. Визначте потенціал окисно-відновної пари Ag^+ / Ag в насиченому розчині Аргентум йодиду, а також після додавання в розчин 3,32г/л Калій йодиду. Поясніть причини зміни потенціалу. $DР_{AgJ} = 8,3 \cdot 10^{-17}$; $\varphi_{Ag^+/Ag}^0 = 0,799V$.

Розв'язування. Потенціал срібного електрода, зануреного у насичений розчин Аргентум йодиду, розрахуємо за рівнянням Нернста (5.5)

$$\varphi_{Ag^+/Ag} = \varphi_{Ag^+/Ag}^0 + 0,0591g[Ag^+].$$

Концентрацію йонів Ag^+ у розчині розрахуємо, виходячи з добутку розчинності AgJ .

$$DР_{AgJ} = [Ag^+] \cdot [J^-].$$

$$AgJ = Ag^+ + J^-, \text{ оскільки } [Ag^+] = [J^-], \text{ то}$$

$$[Ag^+] = \sqrt{DР_{AgJ}} = \sqrt{8,3 \cdot 10^{-17}} = 9,1 \cdot 10^{-9} \text{ моль/л.}$$

Тоді

$$\varphi_{Ag^+/Ag} = 0,799 + 0,0591g9,1 \cdot 10^{-9} = 0,325V.$$

Після додавання у розчин солі KJ концентрація йонів J^- буде дорівнювати концентрації розчиненої солі з однойменним аніоном, що становитиме

$$n_{\text{KJ}} = \frac{m_{\text{KJ}}}{M_{\text{KJ}}} = \frac{3,32}{166} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ моль.}$$

З добутку розчинності AgJ знайдемо концентрацію йонів Ag^+

$$[\text{Ag}^+] = \frac{\text{ДР}_{\text{AgJ}}}{[\text{J}^-]} = \frac{8,3 \cdot 10^{-17}}{2 \cdot 10^{-2}} = 4,15 \cdot 10^{-15} \text{ моль/л.}$$

Тоді

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,799 + 0,0591 \lg 4,15 \cdot 10^{-15} = -0,0495 \text{ В.}$$

Потенціал електрода різко зменшується, переходячи в негативну область, за рахунок зменшення ступеня дисоціації малорозчинної сполуки завдяки додаванню солі з однойменним йоном.

5.2. Задачі для самостійної роботи

1. Визначте концентрацію йонів Ni^{2+} в розчинах: а) $0,1\text{M NiCl}_2$; б) $0,1\text{M} [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$; в) $0,1\text{M} [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ в присутності 1M розчину NH_3 . $K_{\text{H}} = 6 \cdot 10^{-9}$.
2. Константа нестійкості йонів $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ складає $1 \cdot 10^{-21}$. Визначте концентрацію йонів Ag^+ в 10^{-2}M розчині $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, а також після додавання до цього розчину 10^{-2}M KCN . Поясніть різницю.
3. Розрахуйте константу нестійкості йонів $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+}$, якщо електрорушійна сила гальванічного елемента $\text{Au}/[\text{Au}(\text{NH}_3)_4]^{3+} 0,1\text{M} // 0,1\text{MAuCl}_3 / \text{Au}$ дорівнює $0,067\text{В}$.
4. Обчисліть концентрацію іонів Cd^{2+} в 10^{-2}M розчині $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ в присутності $6,5\text{г/л KCN}$. $K_{\text{H}} = 1,4 \cdot 10^{-17}$.
5. Мідний електрод занурений в $0,1\text{M}$ розчини: а) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$; б) $\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$; в) $\text{Na}[\text{CuCl}_2]$. Константи нестійкості цих комплексних сполук відповідно дорівнюють $1,38 \cdot 10^{-11}$, $1 \cdot 10^{-24}$, $4,47 \cdot 10^{-6}$. Визначте потенціал електрода в кожному розчині. $\varphi_{\text{Cu}^+/\text{Cu}}^0 = 0,521\text{В}$.

6. Визначте, чи буде утворюватись осад Аргентум хлориду, якщо до 0,1М розчину $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ додати 0,1моль хлорид-іону? $\text{ДР}_{\text{AgCl}} = 1,78 \cdot 10^{-10}$, $K_{\text{H}} = 6,8 \cdot 10^{-8}$.
7. Визначте, чи буде випадати осад AgBr , якщо до 0,1М розчину $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, який вміщує 0,1моль/л NH_3 , додати 0,01моль/л KBr . $K_{\text{H}} = 6,8 \cdot 10^{-8}$; $\text{ДР}_{\text{AgBr}} = 5,3 \cdot 10^{-13}$.
8. Визначте, чи випадє осад Аргентум броміду, якщо до 0,01М розчину $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ додати 0,1М KBr ? $\text{ДР}_{\text{AgBr}} = 5,3 \cdot 10^{-13}$, $K_{\text{H}} = 1 \cdot 10^{-21}$.
9. Скільки молей аміаку повинен вміщувати 1л 0,1М розчину $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, щоб при додаванні до цього розчину 0,745г KCl не утворювався осад AgCl ? $\text{ДР}_{\text{AgCl}} = 1,78 \cdot 10^{-10}$, $K_{\text{H}} = 6,8 \cdot 10^{-8}$.
10. Розрахуйте масу йонів Co^{2+} , що вміщує 1л 0,1М розчину $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$. $K_{\text{H}} = 1,25 \cdot 10^{-5}$.
11. Розрахуйте константу рівноваги реакції при $\text{pH} = 1$ і $\text{pH} = 9$ $\text{J}_2 + \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{HJ}$ та визначте, в який бік зсунута рівновага цієї реакції. $\varphi_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_2^-}^0 = 0,56\text{В}$; $\varphi_{\text{J}_2/2\text{J}^-}^0 = 0,536\text{В}$.
12. Розрахуйте потенціал напівреакції $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ при $\text{pH} = 1$, $[\text{H}_3\text{AsO}_4] = 10^{-2}$ моль/л; $[\text{HAsO}_2] = 10^{-1}$ моль/л. $\varphi_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_2^-}^0 = 0,56\text{В}$.
13. Розрахуйте потенціал напівреакції $\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$ при $\text{pH} = 9$, $[\text{AsO}_4^{3-}] = 10^{-2}$ моль/л; $[\text{AsO}_2^-] = 10^{-1}$ моль/л та визначте окисно-відновну здатність цієї системи. $\varphi_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_2^-}^0 = 0,56\text{В}$.
14. Напишіть йонно-електронне рівняння окисно-відновної пари $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ та розрахуйте потенціал цієї пари при $\text{pH} = 1$, $[\text{MnO}_4^-] = 10^{-2}$ моль/л, $[\text{Mn}^{2+}] = 10^{-1}$ моль/л. Якими властивостями володіє дана система в окисно-відновних реакціях? $\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,54\text{В}$.

15. Складіть йонно-електронне рівняння окисно-відновної пари $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ та визначте потенціал цієї пари при $\text{pH} = 7$; $[\text{MnO}_4^-] = 10^{-1}$ моль/л; $\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2}^0 = 0,6\text{В}$.
16. Складіть йонно-електронне рівняння окисно-відновної пари $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3$ та визначте потенціал цієї пари при $\text{pH} = 9$, $[\text{CrO}_4^{2-}] = 10^{-1}$ моль/л; $\varphi_{\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}(\text{OH})_3}^0 = -0,13\text{В}$.
17. Визначте добуток розчинності Аргентум хлориду, якщо електрорушійна сила елемента $\text{Pt}, \text{H}_2/\text{H}^+ (a = 10^{-1}\text{М}) // \text{KCl}, \text{AgCl}_{\text{нас.}}/\text{Ag}$ дорівнює $0,132\text{В}$. $\varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 = 0,224\text{В}$.
18. Розрахуйте добуток розчинності Аргентум хлориду, якщо електрорушійна сила гальванічного елемента $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{нас.}}, \text{KCl} // 0,1\text{М}, \text{AgNO}_3/\text{Ag}$, дорівнює $0,223\text{В}$. $\varphi_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^0 = 0,224\text{В}$, $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,799\text{В}$.
19. Електрорушійна сила гальванічного елемента $\text{Ni}/\text{NiSO}_4 // \text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2, \text{Pt}$, дорівнює $0,309\text{В}$. Визначте активність іонів Ni^{2+} , якщо концентрація іонів H^+ становить 1 моль/л. $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,23\text{В}$.
20. Визначте потенціал окисно-відновної пари $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ при $\text{pH} = 7$, $\alpha_{\text{MnO}_4^-} = 10^{-1}$ моль/л, $\alpha_{\text{Mn}^{2+}} = 10^{-2}$ моль/л, $\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,54\text{В}$.
21. Визначте кислотність середовища, якщо потенціал окисно-відновної пари $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ при $\alpha_{\text{Mn}^{2+}} = 10^{-1}$ моль/л; $\alpha_{\text{MnO}_4^-} = 10^{-4}$ моль/л, дорівнює $0,778\text{В}$. $\varphi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,54\text{В}$.
22. Розрахуйте потенціал срібного електрода, зануреного в насичений розчин AgI , що вміщує йодид-іони, активність яких дорівнює 1 моль/л. $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,799\text{В}$, $\text{ДР}_{\text{AgI}} = 8,3 \cdot 10^{-17}$.
23. Електрорушійна сила гальванічного елемента, що складається з платинового та насиченого каломельного електродів, занурених у розчин з

йонами Fe^{2+} та Fe^{3+} , дорівнює 0,558В. Знайдіть співвідношення $\frac{\alpha_{\text{Fe}^{3+}}}{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}}$.

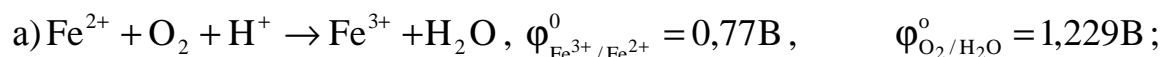
$$\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0,77\text{В}, \quad \varphi_{\text{кал.}}^0 = 0,2438\text{В}.$$

24. Визначте, чи буде випадати осад Аргентум йодиду, якщо до 0,1М розчину $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ додати 16,6г КІ? $K_{\text{H}} = 1 \cdot 10^{-21}$, $\text{ДР}_{\text{AgI}} = 8,3 \cdot 10^{-17}$.

25. Розрахуйте електрорушійну силу і константу рівноваги реакції, що протікає в гальванічному елементі $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}(0,01\text{М})//\text{Sn}^{2+}(0,01\text{М})/\text{Sn}$.

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763\text{В}, \quad \varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,140\text{В}. \text{ Напишіть рівняння реакції.}$$

26. Розрахуйте константу рівноваги реакцій, в яких уперед необхідно підібрати коефіцієнти:



$$\varphi_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}}^0 = 2,0\text{В}.$$

27. Для реакції $\text{J}_2 + \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{J}^- + 2\text{H}^+$ розрахуйте константу рівноваги при $\text{pH} = 2$ і $\text{pH} = 8$, прийнявши концентрації окисної та відновної форм однаковими. Вкажіть напрям реакції за даних умов.

$$\varphi_{\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_2^-}^0 = 0,56\text{В}; \quad \varphi_{\text{J}_2/2\text{J}^-}^0 = 0,536\text{В}.$$

28. Для реакції $\text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ розрахуйте константу рівноваги при $\text{pH} = 1$ і $\text{pH} = 10$, прийнявши концентрації окисної та відновної форм однаковими. Вкажіть, в який бік зсунута рівновага цієї реакції за даних умов? $\varphi_{\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2}^0 = 1,52\text{В}$, $\varphi_{\text{Br}_2/2\text{Br}^-}^0 = 1,087\text{В}$.

29. Розрахуйте потенціал водневого електрода, зануреного: а) в чисту воду; б) в розчин з $\text{pH} = 3,5$; в) в розчин з $\text{pH} = 11$.

30. Розрахуйте потенціал водневого електрода, зануреного: а) в 0,5М розчин етанової кислоти, $K_{\text{д,НАС}} = 1,74 \cdot 10^{-5}$; б) в 10% розчин HCN , $K_{\text{д,HCN}} = 6,2 \cdot 10^{-10}$; в) в розчин, 1л якого вміщує 5,61г KOH .

6. МЕТРОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДІВ АНАЛІЗУ

Метрологія – це наука про вимірювання і оцінку похибок цих вимірювань.

Для вивчення основ статистичної обробки результатів аналізу слід засвоїти аналітичну і математичну термінологію в теорії похибок. Нижче даються основні визначення.

Одиничне визначення (окремий результат) – однократне проведення усієї послідовності операцій за методикою аналізу. Варіанта (X) – це числове значення одиничного визначення.

Паралельне визначення – отримання декількох результатів одиничних визначень для однієї проби за однакових умов.

Результат аналізу – середнє значення результатів паралельних визначень з указаним довірчим інтервалом.

Вибірка – сукупність результатів вимірювань аналітичних сигналів і концентрацій. Вибірка складається з варіант - визначених значень величин, що вимірюються. В аналітичній хімії число паралельних визначень є невеликою величиною і сукупність отриманих результатів називають вибіркою сукупністю або випадковою вибіркою. Середнє значення результатів випадкової вибірки називають вибірковою середнім.

Середнє значення – оцінка положення центру розсіювання варіант, які складають вибірку, - середнє арифметичне або медіана. Воно визначається як сума варіант, поділена на число варіант (\bar{X}). Середнє арифметичне отриманих величин, що вимірюються, називають генеральним середнім.

Довірчий інтервал – інтервал концентрацій або кількості речовини, в якому із заданою довірчою вірогідністю міститься середнє значення результату.

6.1. Правила поводження зі значущими цифрами

Щоб підрахувати число значущих цифр, відкидають всі нулі зліва від першої цифри. Нулі праворуч входять у число значущих цифр, тому що вони характеризують точність. Наприклад, числа 0,247; 247 і 0,00247 мають три значущі цифри. Але число 24700 має п'ять значущих цифр.

Основними правилами поводження зі значущими цифрами є:

1. Число, яким виражають результат аналізу або іншого вимірювання, повинно характеризувати не тільки числове значення результату, а й відтворюваність методу. Для цього в результаті треба писати стільки значущих цифр, щоб остання цифра була сумнівною, а передостання – вірогідною. Наприклад, є різниця між позначенням величини наважки 0,1000г і 0,10г. Перше число означає, що наважку в одну десятку частку грама брали на аналітичних терезах з точністю до однієї десятитисячної грама, а друге – що ту саму наважку брали на технічних терезах з точністю близько однієї соті грама. Якщо виміряли 25 см³ розчину мірним циліндром (що може дати похибку ±1 см³), то слід писати, що взято 25 см³, бо останній знак числа є сумнівним. Якщо ж виміряли 25 см³ розчину добре перевіреною піпеткою з ціною поділки 0,01 см³, тоді результат вимірювання можна записати цифрою 25,00 см³.

2. Ніякі арифметичні дії з результатами спостережень не можуть збільшити точність цих спостережень і точність кінцевого результату. Тому, якщо в ланцюгу обчислень (або вимірювань) є будь-яке не дуже надійне число, то точність кінцевого результату не може бути більшою, ніж точність найменш надійної ланки. З цього загального правила можна вивести такі конкретні часткові правила:

а) при додаванні і відніманні величин слід зберігати в кінцевому результаті (як і в додатках) не більше цифр після коми, ніж їх є в найменш вірогідному числі. Наприклад, при визначенні молярної маси оксиду заліза (III) неправильним буде обчислення

$$55,847 \times 2 + 15,9994 \times 3 = 159,6922 \text{ г/моль,}$$

а правильним –

$$55,847 \times 2 + 15,999 \times 3 = 159,691 \text{ г/моль.}$$

б) при множенні і діленні величин слід зберігати в кінцевому результаті (і в проміжних обчисленнях) не більше значущих цифр, ніж їх є в найменш вірогідному числі.

Приклад. Наважку 1,0009 г сплаву, що містить сірку, обробили певним чином і одержали 0,0118 г прожареного осаду BaSO₄. Загальна формула для обчислення вмісту сірки має вигляд

$$S(\%) = \frac{\text{маса BaSO}_4 \times \text{мольна маса S} \times 100}{\text{маса наважки} \times \text{мольна маса BaSO}_4}.$$

Невірним буде запис для обчислення

$$S(\%) = \frac{0,0118 \times 32,064 \times 100}{1,0009 \times 233,402}.$$

Дійсно, найменш вірогідним числом у цьому випадку є маса осаду BaSO_4 , що містить три значущих цифри. Тому треба і в решті чисел, а також у результаті обчислення, залишити тільки три значущі цифри

$$S(\%) = \frac{0,0118 \times 32,1 \times 100}{1,00 \times 233} = 0,163.$$

6.2. Класифікація похибок аналізу

Як і в будь-якому вимірюванні, у результатах аналітичних визначень завжди міститься певна похибка. Оцінка похибки результату є частиною аналізу, а сама похибка – його важливою характеристикою.

Похибкою вимірювання називають відхилення результату вимірювання від дійсного значення величини, що вимірюється.

Абсолютна похибка аналізу (ΔX_i) – це різниця між отриманим результатом і дійсним. Вона дорівнює

$$\Delta X_i = X_{\text{од.}} - X_{\text{дійсн.}}, \quad (6.1)$$

де $X_{\text{од.}}$ – одержаний результат аналізу; $X_{\text{дійсн.}}$ – дійсний вміст компонента, що аналізується.

Відносною похибкою (δ) називають відношення абсолютної похибки до дійсного значення вимірюваної величини. Звичайно відносну похибку виражають у процентах

$$\delta(\%) = \frac{\Delta X_i}{X_{\text{дійсн.}}} \times 100 = \frac{X_{\text{од.}} - X_{\text{дійсн.}}}{X_{\text{дійсн.}}} \times 100. \quad (6.2)$$

Розрізняють систематичні та випадкові похибки.

Систематичною називають похибку вимірювання, що при повторних вимірюваннях лишається сталою за величиною і знаком або змінюється закономірно. Джерелом систематичних похибок можуть бути недосконалість методу аналізу, забруднені реактиви, не точні вимірювальні прилади, індивідуальні властивості аналітика тощо. Найважливішими методами встановлення наявності систематичних похибок є виконання аналізу принципово різними методами, застосування методу додатків, аналіз

стандартних зразків. Визначивши причину систематичної похибки, її усувають або вводять поправочний коефіцієнт.

Випадковою похибкою називають похибку вимірювання, що при повторних вимірюваннях змінюється випадково (може змінюватися не тільки величина похибки, але і її знак). Поява випадкових похибок розглядається як випадкове явище, їх не можна спрогнозувати і усунути. Зменшення впливу випадкових похибок на результати аналізу досягається проведенням декількох паралельних визначень та обробкою їх результатів методами математичної статистики.

Якщо один (чи декілька) з паралельних результатів значно відрізняється від інших, то його вважають грубою випадковою похибкою (промахом). Встановивши наявність грубої похибки, цей результат відкидають і повторюють статистичну обробку.

6.3. Статистична обробка результатів аналізу

Основними характеристиками надійності результатів хімічного аналізу будь-якого об'єкта є їх правильність та точність (відтворюваність).

Завдяки похибкам замість істинного значення величини, що вимірюється, ми отримуємо наближені значення. Точність аналізу – дуже важлива метрологічна характеристика методу, що показує наближеність до нуля всіх видів похибок. Точність аналізу має дві сторони: правильність і відтворюваність.

Правильність характеризує відповідність результату аналізу дійсному вмісту компонента в об'єкті, що аналізується. Вона пов'язана з систематичними похибками.

Відтворюваність характеризує розкиданість окремих результатів. Її оцінюють відносно середнього або дійсного значення. Якщо кілька паралельних визначень дають мале відхилення від середнього результату, це характеризує високу відтворюваність роботи. Отже відтворюваність є важливою характеристикою методу аналізу і техніки його виконання. Вона пов'язана з наявністю випадкових похибок. Але при наявності систематичних похибок висока відтворюваність результатів не свідчить про їх правильність.

Відтворюваність результатів аналізу залежить від багатьох чинників. В фізико – хімічних методах таких чинників більше, ніж в хімічних, що

пов'язано з використанням складних приладів та графічних методів розрахунків результатів аналізу. Через це точність фізико – хімічних методів менша, ніж у хімічних. Найбільш відтворюваним і точним є гравіметричний метод.

Відтворюваність встановлюється математичною обробкою результатів. Виявити похибки, що виникли при виконанні аналізу, можна шляхом використання статистичних методів перевірки, які ґрунтуються на законі розподілу випадкових похибок, розробленому Гаусом.

При одиничному визначенні може бути відхилення від істинного значення в будь – який бік. Якщо визначення повторюються багаторазово, то отримують результати з різними за абсолютною величиною і знаком величинами випадкових похибок. Якщо число дослідів $n \rightarrow \infty$, то отримується генеральна сукупність результатів вимірів із середньою квадратичною похибкою $S_{\bar{x}}$, що описується функцією Гауса (рис. 6.1)

Аналіз експериментальних даних показує, що великі похибки спостерігаються набагато рідше за невеликі. Можна виділити, що при великому числі визначень однакові похибки різного знаку зустрічаються однаково часто. Ці і деякі інші властивості випадкових похибок описуються нормальним розподілом. Крива нормального розподілу наведена на рис. 6.1, з якого видно, що чим більше стандартне відхилення окремого результату S , тим більше пологою є крива (крива 3).

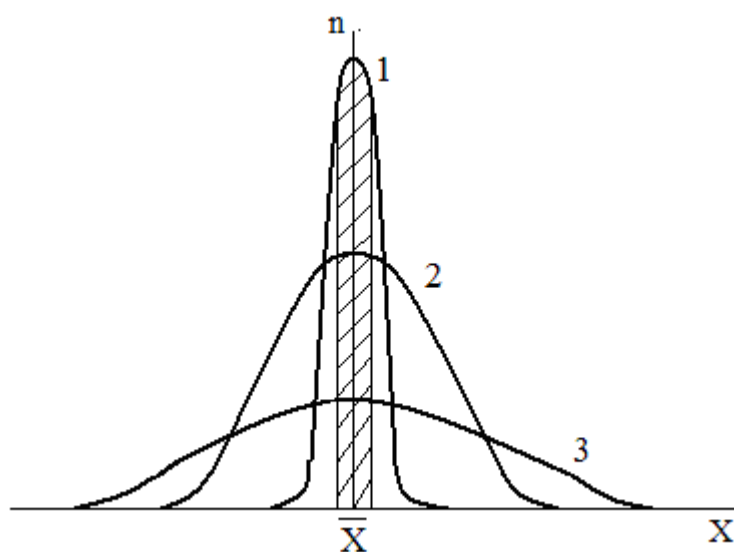


Рис. 6.1. Розподіл випадкових похибок за законом Гауса

При відсутності систематичних похибок середнє значення \bar{X} відповідає дійсному вмісту компонента, який визначається в пробі, що аналізується. Тоді величина $S_{\bar{X}}$ характеризує випадкову похибку. Всередині фігури, що знаходиться між кривою Гауса та віссю абсцис, можна виділити площину (заштрихована на рис. 6.1), в яку попадають 100Р% від усіх результатів визначень. Для одиничного визначення величина Р є вірогідністю, з якою значення X_i , що знаходиться у заштрихованій площині, відрізняється від істинного значення \bar{X} внаслідок випадкової похибки. Чим більша заштрихована площина, тим менша вірогідність похибки.

По осі абсцис заштрихована площина кривої Гауса обмежує довірчий інтервал, в якому із заданою довірчою вірогідністю знаходиться середнє значення величини, що визначається.

При виконанні n паралельних визначень отримують X_1, X_2, \dots, X_n число результатів, які представляють собою вибірку з генеральної сукупності. Тому середній результат паралельних визначень вважають правильним. Це стосується лише генерального середнього, одержаного з великої кількості паралельних аналізів. Класична теорія похибок, що базується на нормальному законі розподілу випадкових похибок, виявилась недостатньо ефективною при обробці даних хімічного аналізу, бо приводила до заниження значень похибок. Це пов'язано з тим, що при нормальному розподілі поява великих похибок менш вірогідна, ніж малих. При зменшенні числа паралельних проб вірогідність появи великих похибок зменшується. Ця ненадійність, що пов'язана з числом паралельних проб, враховується t-розподілом Стьюдента, в якому передбачається більша вірогідність появи великих похибок, а малих менша, ніж у нормальному розподілі. При визначенні певного компонента у цьому випадку виконують не більше 4-5 паралельних аналізів, тому що їх збільшення мало впливає на критерій Стьюдента і точність аналізу. Розглянемо саме цей варіант статистичної обробки результатів аналізу.

У першу чергу визначають середнє арифметичне значення результатів аналізу (\bar{X}) за формулою

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}, \quad (6.3)$$

де $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$ – результати паралельних аналізів; n – число паралельних аналізів.

Потім обчислюють середню квадратичну похибку (стандартне відхилення окремого результату) за формулою

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}. \quad (6.4)$$

Далі розраховують стандартне відхилення середнього результату

$$S_{\bar{X}} = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (6.5)$$

і найбільш імовірну похибку аналізу за рівнянням

$$\delta = t_{p,f} \cdot S_{\bar{X}}, \quad (6.6)$$

де $t_{p,f}$ – критерій (коефіцієнт) Стьюдента, що враховує різницю між нормальним та t-розподілом. Критерій Стьюдента залежить від довірчої імовірності (P) і числа ступенів вільності f ($f = n - 1$). Числові значення критерію Стьюдента наведені у табл. 6.1.

Точність (відтворюваність) аналізу характеризують величиною довірчого інтервалу середнього значення, який визначають за формулою $\bar{X} \pm \delta$. Довірчий інтервал результату аналізу звичайно визначають для довірчої імовірності 0,95 (95%).

З формули (6.4) випливає, що результат одиничного вимірювання є статистично недостовірним, тому що при $n = 1$ стандартне відхилення S і імовірна похибка аналізу δ приймають нескінченно велику величину.

Також важливо визначити статистичну достовірність середнього значення \bar{X} , тобто переконатися в тому, що при виконанні паралельних аналізів не було допущено випадкової грубої похибки. При невеликих значеннях n випадкові грубі похибки знаходять за допомогою розмаху варіювання. Для цього розраховують відношення

$$Q = \frac{X_1 - X_2}{X_{\max} - X_{\min}} = \frac{X_1 - X_2}{R}, \quad (6.7)$$

де X_1 – значення, що викликає сумнів; X_2 – сусіднє значення; R – розмах варіювання, це різниця між максимальним (X_{\max}) і мінімальним (X_{\min}) значеннями виміру. Розраховану величину Q порівнюють із значеннями

$Q_{(p,n)}$, наведеними в табл. 6.2. Якщо $Q > Q_{(p,n)}$, то це вказує на наявність грубої похибки. В такому разі відповідний результат одиничного вимірювання (X_1) відкидають. Результати аналізу, що лишились, знов обробляють статистично.

Наявність грубих похибок серед результатів аналізу можна визначити за допомогою наближеного методу. До грубих похибок відносяться такі значення, у яких абсолютне відхилення від середнього значення буде більшим за потрібну величину стандартного відхилення середнього результату, тобто

$$X_i - \bar{X} > 3S_{\bar{X}}, \quad (6.8)$$

де X_i - значення, що викликає сумнів; \bar{X} - середнє арифметичне значення отриманих результатів; $S_{\bar{X}}$ - стандартне відхилення середнього результату.

Таблиця 6.1

Залежність t- розподілу (коефіцієнт Стьюдента) від кількості паралельних аналізів (n) для різних значень імовірностей (P)

n	$t_{p,f}$		
	$P = 0,90$	$P = 0,95$	$P = 0,99$
2	6,31	12,7	63,7
3	2,92	4,30	9,92
4	2,35	3,18	5,84
5	2,13	2,78	4,60
6	2,01	2,57	4,03
7	1,94	2,45	3,71
8	1,89	2,36	3,50
9	1,86	2,31	3,36
10	1,83	2,26	3,25
120	1,66	1,98	2,62
∞	1,64	1,96	2,58

Залежність числових значень $Q_{(p,n)}$ від кількості паралельних аналізів (n) для різних значень імовірності (P)

n	$Q_{(p,n)}$		
	P = 0,90	P = 0,95	P = 0,99
3	0,89	0,94	0,99
4	0,68	0,77	0,89
5	0,56	0,64	0,76
6	0,48	0,56	0,70
7	0,43	0,51	0,64
8	0,40	0,48	0,58

Приклад. При визначенні процентного вмісту хрому у сталі було проведено 5 паралельних визначень і одержані такі результати: 5,87; 5,90; 5,91; 5,91; 5,95. Зробимо статистичну обробку результатів аналізу.

Середнє арифметичне значення результатів аналізу буде

$$\bar{X} = \frac{5,87 + 5,90 + 5,91 + 5,91 + 5,95}{5} = 5,91.$$

Середня квадратична похибка становить

$$S = \sqrt{\frac{(5,87 - 5,91)^2 + (5,90 - 5,91)^2 + 2 \cdot (5,91 - 5,91)^2 + (5,95 - 5,91)^2}{5 - 1}} = 0,0287 = 2,87 \cdot 10^{-2}.$$

Критерій Стюдента при довірчій імовірності 0,95 і п'яти паралельних визначеннях дорівнює 2,78, а імовірна похибка аналізу має значення

$$\delta = 2,78 \cdot \frac{2,87 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{5}} = 0,0357 = 0,04.$$

Довірчий інтервал середнього значення вмісту хрому в сталі буде знаходитись у межах $5,91 \pm 0,04$ (тобто від 5,87 до 5,95%) і можна стверджувати, що довірна імовірність одержання результату аналізу хрому в сталі в цих межах становить 95%.

Визначимо, чи не є результат 5,95 грубою похибкою і чи не слід його виключити з розрахунків.

$$Q = \frac{5,95 - 5,92}{5,95 - 5,87} = 0,50.$$

З табл. 6.2. $Q_{(0,95;5)} = 0,64$. Таким чином маємо $Q < Q_{(p,n)}$, що вказує на відсутність грубої похибки і на статистичну достовірність середнього результату.

Статистичну обробку отриманих результатів аналізу можна зробити за допомогою спеціально розроблених комп'ютерних програм. Усі програми статистичної обробки даних можна поділити на професійні, популярні та спеціалізовані. Статистичні програми відносяться до науковомого програмного забезпечення, ціна їх дуже часто недосяжна для індивідуального споживача. Професійні пакети мають велику кількість методів аналізу, популярні пакети – кількість функцій, достатню для універсального використання. Спеціалізовані пакети орієнтовані на вузьку область аналізу даних. Відсутність у більшості дослідників вільного часу для засвоєння декількох програм робить складним їх вибір.

Найбільш поширеним для статистичної обробки даних є додаток MS Excel з пакета офісних програм MS Office. Причиною широкого використання цього програмного забезпечення є наявність російськомовної версії, тісної інтеграції з MS Word і Power Point. Але MS Excel – це електронна таблиця з достатньо потужними математичними можливостями, де деякі статистичні функції є просто додатковими вбудованими формулами. Також в MS Excel неможливо побудувати якісні графіки. Безумовно, що MS Excel добре підходить для накопичення даних, проміжної обробки, попередніх статистичних розрахунків, для побудови деяких типів діаграм.

Серед російськомовних програм статистичної обробки даних можна рекомендувати програми SPSS і STATISTICA.

SPSS – це потужний, загальновизнаний пакет з простим і зрозумілим інтерфейсом навіть для користувачів – початківців.

STATISTICA – це пакет для початківців і професіоналів, яким потрібна підказка і розгорнута документація, потужний додаток з професійними можливостями.

Для користувачів, які обмежуються в своїх дослідях стандартними статистичними методами, можна рекомендувати англomовну програму Prist.

7. ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

До хімічних методів аналізу відносяться гравіметричний (ваговий), титриметричний (об'ємний) і газооб'ємний методи.

7.1. Гравіметричний метод аналізу

Гравіметричним (ваговим) аналізом називають метод кількісного хімічного аналізу, заснований на точному вимірюванні маси речовини, що визначається. Це може бути маса компонента, який виділяється в елементарному вигляді або у вигляді малорозчинної сполуки, або маса залишку після виділення компонента, що визначається. За допомогою гравіметричного аналізу визначають масу або концентрацію багатьох речовин: металів, неметалів, складових часток сплавів, руд, природних і промислових об'єктів. Гравіметричний метод аналізу дозволяє визначити вміст речовини з точністю до 0,01-0,005%, але цей метод потребує багато часу і праці.

Гравіметричні методи аналізу діляться на три групи: методи виділення, відгонки і осадження.

У методах виділення компонент, який визначають, виділяють у вільному стані і зважують на аналітичних терезах.

У методах відгонки елемент або компонент, який визначають, переводять за допомогою будь-якого реактиву у летку речовину, потім її відганяють і поглинають. По збільшенню маси поглинача визначають кількість компонента, який визначається. Це прямий метод відгонки.

У непрямих методах відгонки компонент, що визначають, відганяють, а його масу знаходять як різницю між масами речовини до і після відгонки.

У методах осадження наважку речовини, яку аналізують, переводять у розчин, потім елемент, що визначають, осаджують у вигляді малорозчинної сполуки. Осад відокремлюють від розчину фільтруванням, потім його промивають, висушують, прожарюють, охолоджують і зважують. Виходячи з маси осаду, що одержали після прожарювання, обчислюють масу елемента, який визначають, і його масову частку у речовині, що аналізували.

З усіх перерахованих операцій найбільш важливою є операція осадження. Для осадження кристалічних ліофобних і аморфних ліофільних осадів рекомендують брати полуторний надлишок осаджувача і створювати

умови, за яких буде досягнуте повне осадження компонента, що визначається. Залишкова концентрація компонента, що визначається, у розчині не повинна перевищувати 10^{-6} моль/л або 10^{-4} г/л - межа чутливості аналітичних терезів. Найкращим осаджувачем є такий, який утворює найменш розчинну сполуку. Бажано, щоб він був легкою речовиною, тоді домішки його в осаді будуть видалятися при прожарюванні. Окрім того, осаджувач повинен реагувати тільки з йонами, які осаджують, і не реагувати з іншими, тобто бути специфічним. Специфічність реакції досягають умовами проведення цієї реакції: певною кислотністю та введенням маскуючих речовин, які зв'язують йони, що заважають визначенню.

У гравіметричному аналізі розрізняють форму осадження та гравіметричну форму осаду. Та форма, у вигляді якої переводять компонент, що визначають, в осад, називається формою осадження, а форма сполуки, яку отримують після прожарювання осаду – гравіметричною.

Форма осадження і гравіметрична форма повинні задовольняти ряду вимог.

Сполука, що є формою осадження, повинна бути малорозчинною, що необхідно для повного осадження елемента, який визначається. Бажано, щоб структура осаду давала можливість з достатньою швидкістю вести фільтрування і відмивання його від домішок. Цій вимозі відповідають крупнокристалічні осадки. При прожарюванні форма осадження повинна легко і повністю перетворюватися у гравіметричну форму.

Гравіметрична форма повинна задовольняти наступним вимогам: склад її повинен відповідати певній хімічній формулі, вона повинна бути стійкою до зовнішнього середовища, не реагувати і не адсорбувати вологи та діоксиду вуглецю з повітря. Бажано, щоб частка компонента, який визначають, у гравіметричній формі була якомога меншою. При цьому похибка визначення буде також меншою.

Важливим параметром гравіметричного аналізу є маса наважки речовини, яку аналізують. Її маса залежить від методу аналізу і характеру осаду. Вона не може бути дуже великою або малою. У першому випадку буде велика кількість осаду, промити який буде дуже важко. Якщо ж наважка занадто мала, то буде велика похибка при зважуванні і при виконанні інших операцій аналізу.

Дослідним шляхом визначили, що раціональною наважкою речовини, яку аналізують, буде така, з якої отримують приблизно 0,5г гравіметричної форми, якщо форма осадження є кристалічним ліофобним осадом і 0,1-0,3г гравіметричної форми, якщо форма осадження є аморфним ліофільним осадом. Обчислити масу наважки речовини, що аналізують, можна, користуючись наступними формулами:

- форма осадження є кристалічним осадом

$$m_{\text{нав.}} = \frac{0,5 \cdot m M_{\text{виз.р.}}}{n M_{\text{гр.ф.}}} ; \quad (7.1)$$

- форма осадження є аморфним осадом

$$m_{\text{нав.}} = \frac{0,1 \cdot m M_{\text{виз.р.}}}{n M_{\text{гр.ф.}}} , \quad (7.2)$$

де $M_{\text{виз.р.}}$ - молярна маса речовини, яку визначають, г/моль; $M_{\text{гр.ф.}}$ - молярна маса гравіметричної форми, г/моль; m і n - коефіцієнти, г; 0,5 і 0,1 – раціональні наважки речовини, залежно від характеру осаду форми осадження.

Рівняння для обчислення вмісту речовини, що визначається, мають такий вигляд

$$m, \text{г} = F \cdot m_{\text{нав.}} , \quad (7.3)$$

$$w, \% = \frac{m_{\text{гр.ф.}} \cdot F \cdot 100}{m_{\text{нав.}}} , \quad (7.4)$$

де $m_{\text{гр.ф.}}$ - маса гравіметричної форми, г; $m_{\text{нав.}}$ - маса наважки, г; F - аналітичний множник (фактор перерахунку).

Аналітичний множник або фактор перерахунку – це відношення молярної (атомної) маси речовини, що визначають, до молярної маси сполуки, яка є гравіметричною формою. Молярні (атомні) маси речовин беруться з такими коефіцієнтами, щоб вони були еквівалентні одна одній, тобто, щоб вони містили однакову кількість атомів елемента, який визначають

$$F = \frac{m M_{\text{виз.р.}}}{n M_{\text{гр.ф.}}} , \quad (7.5)$$

де $M_{\text{виз.р.}}$ - молярна маса речовини, яку визначають, г/моль; $M_{\text{гр.ф.}}$ - молярна маса гравіметричної форми, г/моль; m і n - відповідні коефіцієнти.

Основним приладом, який використовують в кількісному аналізі, є аналітичні терези. Результати аналізу, що виконується будь-яким методом, повинні бути віднесені до певної кількості речовини, яка аналізується, наприклад, виражені у відсотках до її маси. Через це, виконуючи будь-який аналіз, звичайно беруть наважку речовини. Аналітичні терези, якими користуються в кількісному мікроаналізі, дозволяють зважувати різні тіла масою до 200г з точністю до 0,0002г. Схема аналітичних терезів найбільш поширеної конструкції показана на рис. 7.1.

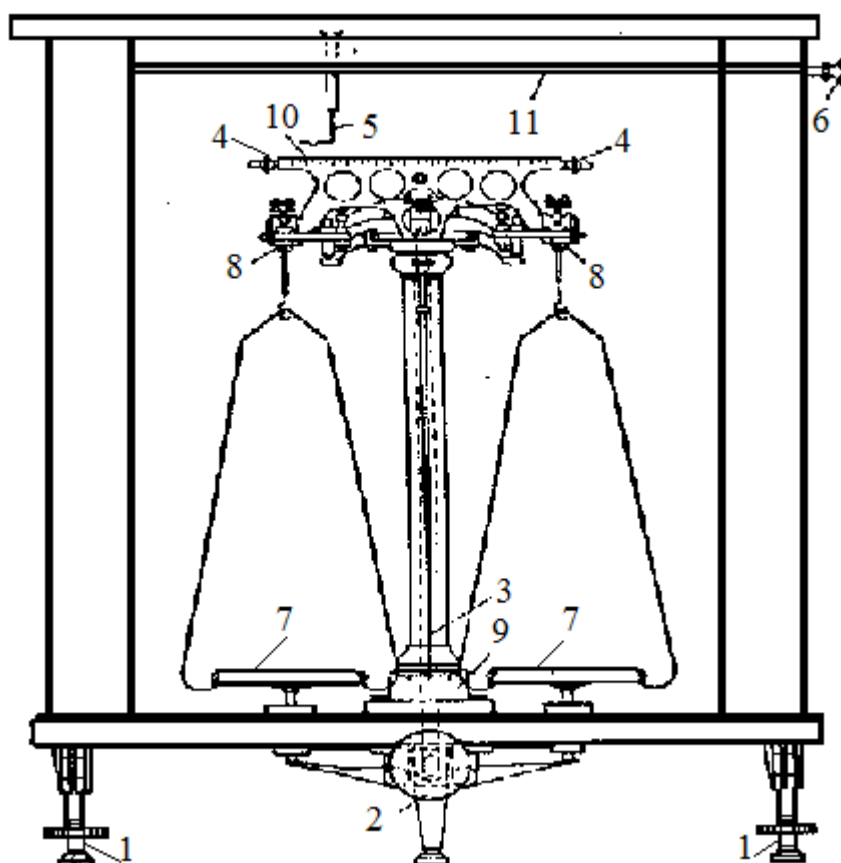


Рис. 7.1. Аналітичні терези:

1 – установочні гвинти; 2 – дискова рукоятка аретиру; 3 – стрілка терезів; 4 – ваги для регулювання нульової точки; 5 – гак для аретиру; 6 – головка горизонтального стержня; 7 – шальки терезів; 8 – сержки; 9 – шкала для відліку відхилень стрілки; 10 – шкала коромисла; 11 – горизонтальний стержень

Важливою частиною терезів є коромисло, яке має три призми з агату, холцедону або добре загартованої сталі. Середня призма своїм ребром спирається на ретельно відполіровану площину, що знаходиться на колонці

терезів і зроблена також з агату. Це ребро є лінією опори коромисла. До двох крайніх призм за допомогою особливих підвісок або сережок закріплені шальки терезів. До середини коромисла прикріплена стрілка, нижній кінець якої при коливанні терезів рухається уздовж шкали з поділками, що знаходяться знизу колонки. Для правильної роботи терезів необхідно, щоб ребра всіх трьох призм були паралельні і лежали в одній площині. Окрім цього, точність зважування на аналітичних терезах в значному ступені залежить від того, наскільки гостро відточені ребра всіх трьох призм та наскільки добре відполіровані поверхні, на які вони опираються.

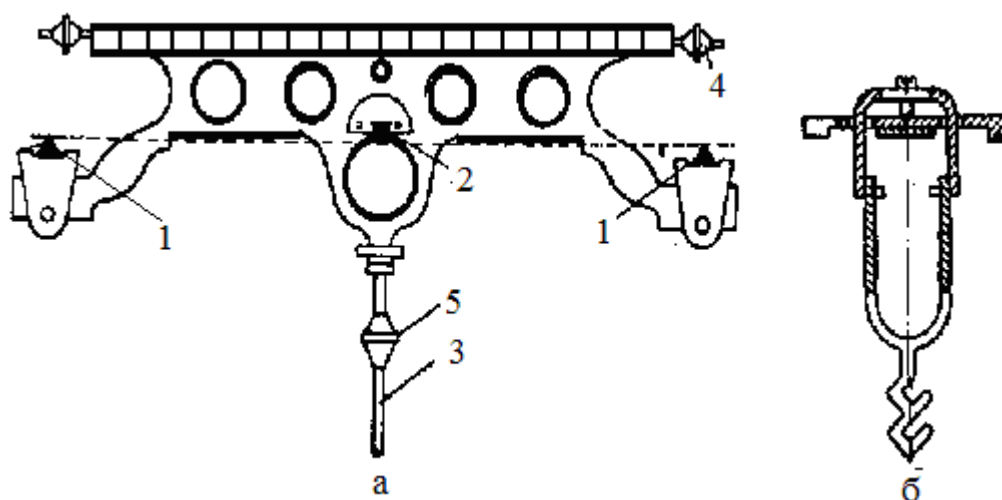


Рис. 6.2. Деталі аналітичних терезів:

а – коромисло; б – сережка; 1 – бокові призми; 2 – середня призма;
3 – стрілка; 4 – вага для регулювання положення нульової точки; 5 – вага для переміщення центра ваги

При роботі терезів призми та опорні поверхні поступово зношуються і точність зважування зменшується. Щоб зношення було як можна меншим, терези мають аретир – пристрій, який дозволяє піднімати коромисло терезів. Коли терези аретовані, призми не торкаються відповідних опорних поверхонь. Коли на терезах не працюють, вони повинні бути аретовані.

Якщо коромисло аналітичних терезів вивести з рівноваги, то воно починає коливатись. Період коливань зменшується дуже повільно, що приводить до значних затрат часу на зважування. Такі терези називають періодичними.

Окрім періодичних терезів, існують ще аперіодичні терези, в яких коливальний рух коромисла і стрілки гальмується за допомогою особливого

пристрою – демпфера (прискорювача). Якщо шальки терезів не завантажені, то стрілка коромисла відразу показує нульову точку.

Аперіодичні терези дуже зручні в роботі, їх використання значно прискорює процес зважування, але ці терези менш чутливі за звичайні періодичні. Це пояснюється тим, що коромисло демпферних терезів у порівнянні з періодичними дуже обважнюється демпферними та іншими пристроями, а маса коромисла терезів обернено пропорційна їх чутливості. Через це при виконанні особливо точних наукових досліджень треба використовувати періодичні терези.

Терези знаходяться в заскленій шафі, яка охороняє їх від пилу, руху повітря, дихання лаборанта тощо.

Зараз на виробництві та в лабораторіях користуються електронними терезами, які дуже спрощують процес зважування, але поступаються точністю звичайним періодичним терезам.

Пристаюючи до зважування, треба пам'ятати, що аналітичні терези – це дуже точний фізичний прилад, поводження з яким потребує великої ретельності та обережності.

Аналітичні терези повинні бути рівноплечими, так як у противному разі маса гир не буде дорівнювати масі тіла, що зважується, навіть якщо терези знаходяться у рівновазі. Абсолютно рівноплечих терезів не існує. Через це при зважуванні завжди допускають деяку похибку внаслідок нерівнопліччя терезів. Звичайно ця похибка незначна, але при виконанні точних досліджень неприпустима. Існують три способи зважування, які виключають ці похибки: спосіб подвійного зважування, спосіб заміщення та спосіб Менделєєва.

При використанні способу подвійного зважування тіло спочатку зважують на лівій шальці терезів, а потім - на правій. Якщо терези нерівноплічні, то результати зважувань будуть різними. Істина маса буде дорівнювати середньому арифметичному (точніше – середньому геометричному) з цих двох результатів.

Спосіб заміщення оснований на принципі: дві величини, які нарізно дорівнюють третій, будуть рівними між собою. При зважуванні цим методом на ліву шальку терезів кладуть тіло, що зважується, а на праву – будь-яку тару до встановлення рівноваги. Потім тіло, що зважується, знімають, а замість нього на ту ж шальку терезів кладуть гирі до зрівноваження, тобто

зважують тару. Маса гир буде дорівнювати масі тіла навіть у тому випадку, якщо терези грубо нерівноплечі.

Цей спосіб особливо часто використовують при перевірці гир і точному зважуванні важких тіл (до 1 кг) на технічних терезах.

При зважуванні способом Менделєєва на ліву шальку терезів кладуть гирі, сума яких дорівнює гранично допустимому навантаженню терезів. На праву шальку кладуть тару до зрівноваження терезів. Потім на шальку терезів з гирями кладуть тіло, що зважується, а частину гир знімають до встановлення рівноваги. Кількість знятих гир дорівнює масі тіла, що зважується. Перевага цього методу полягає в тому, що зважування відбувається завжди при одному й тому навантаженні терезів, у той час як різне навантаження значно впливає на чутливість терезів.

7.1.1. Розв'язування типових задач

Задача 1. Розрахуйте фактори перерахунку для визначення: а) Mg у вигляді $Mg_2P_2O_7$; б) Fe_3O_4 у вигляді Fe_2O_3 ; в) S у вигляді $BaSO_4$; г) $KAlSi_3O_8$ у вигляді SiO_2 .

Розв'язування. Визначимо фактор перерахунку за рівнянням (7.5)

$$\text{а) } F = \frac{2A_{Mg}}{M_{Mg_2P_2O_7}} = \frac{2 \cdot 24}{222} = 0,2164;$$

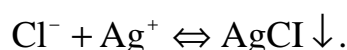
$$\text{б) } F = \frac{2M_{Fe_3O_4}}{3M_{Fe_2O_3}} = \frac{2 \cdot 232}{3 \cdot 160} = 0,9667;$$

$$\text{в) } F = \frac{A_S}{M_{BaSO_4}} = \frac{32}{233} = 0,1373;$$

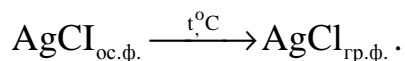
$$\text{г) } F = \frac{M_{KAlSi_3O_8}}{3 \cdot M_{SiO_2}} = \frac{278}{3 \cdot 60} = 1,5444.$$

Задача 2. Визначте вміст хлорид-іонів у зразку, якщо з наважки масою 1,0000г отримали 0,2040г гравіметричної форми $AgCl$.

Розв'язування. Найбільш поширений метод визначення вмісту хлорид-іонів – це їх осадження у вигляді Аргентум хлориду.



Переведення форми осадження у гравіметричну відбувається шляхом висушування осаду



Для розрахунку вмісту хлорид-іонів треба розрахувати фактор перерахунку за рівнянням (7.5)

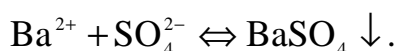
$$F = \frac{A_{\text{Cl}}}{M_{\text{AgCl}}} = \frac{35,5}{143,5} = 0,2474.$$

Масову частку хлорид-іонів визначимо за рівнянням (7.4)

$$w, \% = \frac{m_{\text{гр.ф.}} \cdot F \cdot 100}{m_{\text{нав.}}} = \frac{0,2040 \cdot 0,2474 \cdot 100}{1,0000} = 5,05\%.$$

Задача 3. Розрахуйте об'єм 0,5М розчину сульфатної кислоти, необхідної для кількісного осадження йонів Ba^{2+} з наважки масою 0,5000г, що вміщує $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Розв'язування. При визначенні вмісту йонів Ba^{2+} використовують реакцію осадження



$$M(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 244\text{г/моль}; \quad M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98\text{г/моль}.$$

З рівняння реакції для осадження 1моля солі барію потрібен 1моль сульфатної кислоти. Складемо пропорцію і визначимо масу кислоти:

з 244г солі барію вступає у взаємодію 98г H_2SO_4 ,

з 0,5г солі барію вступає у взаємодію Xг H_2SO_4 .

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{0,5 \cdot 98}{244} = 0,2\text{г}.$$

Враховуючи, що для повного осадження йонів Ba^{2+} потрібен полуторний надлишок сульфатної кислоти, маса кислоти становитиме

$$1,5 \times 0,2 = 3\text{г}.$$

Об'єм кислоти заданої концентрації, необхідний для повного осадження Ba^{2+} , визначимо з рівняння

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot 1000}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{0,3 \cdot 1000}{98 \cdot 0,5} = 6,1\text{мл}.$$

7.1.2. Задачі для самостійної роботи

1. Визначте масову частку $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ у технічному препараті Магній сульфату, якщо з наважки масою 0,4285г отримали 0,1920г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.
2. З наважки бронзи масою 0,4867г отримали 0,2706г SnO_2 . Визначте масову частку Стануму в сплаві.
3. Розрахуйте масу наважки сталі, що вміщує 0,05% Сульфур, яку треба взяти для отримання 0,0075г осаду BaSO_4 .
4. Обчисліть масову частку Аргентуму в сплаві, якщо з наважки сплаву масою 0,3000г отримали 0,1528г AgCl .
5. З 0,6422г доломіту при проведенні аналізу отримали 0,4520г CaMoO_4 . Розрахуйте масову частку Кальцію і Кальцій карбонату у доломіті.
6. З наважки 0,6254г глини після відповідної обробки і прожарювання отримали 0,2484г CaO і 0,0754г MgO . Обчисліть масову частку Кальцію і Магнію у глині.
7. З наважки 0,3628г Манган карбонату виділили осад MnNH_4PO_4 , після прожарювання якого отримали 0,4326г $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Розрахуйте масову частку Мангану у технічному MnCO_3 .
8. З наважки 1,0000г бабіту, що містить Sb , Sn , Cu , Pb і Zn , після відповідної обробки отримали 0,0915г Sb_2S_3 , 0,2107г SnO_2 , 0,0229г CuCNS , 0,0093г PbCrO_4 і 0,0046г $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Розрахуйте масову частку кожного компонента у сплаві.
9. При аналізі проби граніту з наважки 1,0960г було отримано 0,0198г прожареного осаду $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3$. Розрахуйте масову частку Фосфору у граніті.
10. Вміст Алюмінію у бокситі складає 30% (по масі). Яку наважку необхідно взяти для визначення Алюмінію, щоб маса прожареного осаду Al_2O_3 становила 0,1500г?
11. З наважки 1,0000г сталі отримали осад SiO_2 і WO_3 загальною масою 0,1021г. Після обробки осаду HF і видалення SiO_2 маса залишку WO_3 дорівнювала 0,0712г. Розрахуйте масову частку Силіцію і Вольфраму в сталі.

12. При визначенні Ніколу в сталі гравіметричним методом узяли наважку сталі 0,8450г. Після відповідної обробки маса гравіметричної форми NiO дорівнювала 0,2140г. Розрахуйте масову долю Ніколу в сталі.
13. Наважка сталі 1,0000г розчинена у кислоті. Після відповідної обробки отримано 0,1425г WO_3 . Визначте масову частку Вольфраму в сталі.
14. Для визначення Алюмінію гравіметричним методом наважка сплаву 0,4620г була розчинена в мірній колбі ємкістю 100мл. Для аналізу узяли 25мл розчину і після відповідної обробки отримали 0,2042г Al_2O_3 . Визначте масову частку Алюмінію в сплаві.
15. З наважки цементу масою 1,5000г отримали після відповідної обробки 0,2105г прожареного осаду $Mg_2P_2O_7$. Розрахуйте масову частку MgO у цементі.
16. Розрахуйте масову частку компонентів у дюралюмінію, якщо з його наважки 0,5000г при проведенні аналізу отримали 0,8020г Al_2O_3 ; 0,0091г $Mg_2P_2O_7$; 0,0025г Mg_3O_4 і 0,0385г CuS.
17. Масова частка Кальцію в доломіті складає 14,1%. Визначте масу наважки доломіту, якщо після відповідної обробки отримали 0,4490г $CaMoO_4$.
18. Розрахуйте масову частку Кобальту в сплаві, якщо з наважки 0,2100г після осадження і прожарювання отримали 0,1012г Co_2O_3 .
19. З наважки сплаву 0,4267г отримали 0,2304г SnO_2 . Розрахуйте масову частку Стануму в цьому сплаві.
20. Розрахуйте масу наважки силікату, який містить 21,74% SiO_2 . При прожарюванні було отримано 0,0724г SiO_2 .
21. З наважки чавунної стружки масою 1,5462г після відповідної обробки і прожарювання отримали 0,1436г SiO_2 і 2,1140г Fe_2O_3 . Визначте масову частку Силіцію і Феруму в чавуні.
22. Наважку руди 0,4124г розчинили і обробили відповідним способом. Після прожарювання отримали 0,2514г Sb_2S_3 . Обчисліть масову частку Стибію в руді.
23. Наважку сплаву 1,0000г розчинили і після відповідної обробки отримали 0,2500г $Cu(OH)_2$. Розрахуйте масову частку CuO у сплаві.
24. Вміст Феруму в руді складає 49,52%. Яку наважку руди необхідно взяти, щоб після відповідної обробки отримати 0,4150г Fe_2O_3 ?

25. З розчину солі Калію отримали осад KClO_4 , маса якого після прожарювання складала 0,1528г. Визначте масу Калію, що міститься в розчині.
26. Розрахуйте масову частку Fe_3O_4 у магнітному залізняку, якщо з 0,6000г технічного залізняку отримали 0,4326г Fe_2O_3 .
27. З наважки сплаву масою 0,5783г після відповідної обробки виділили Купрум у вигляді Cu_2S , маса якого дорівнювала 0,1274г. Визначте масову частку Купруму в сплаві.
28. З наважки кам'яного вугілля 2,6248г після відповідної обробки отримали 0,3248г BaSO_4 . Визначте масову частку Сульфуру в кам'яному вугіллі.
29. З наважки 0,5808г залізної руди після розчинення, осадження і прожарювання осаду отримали 0,3582г Fe_2O_3 . Розрахуйте масову частку Феруму в руді.
30. Зразок вміщує Al , Mg і Pb . Після відповідної обробки отримали 0,5620г $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$; 0,4380г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ і 0,5220г PbSO_4 . Визначте масову частку кожного компонента в зразку.

7.2. Титриметричний метод аналізу

Порівнюючи гравіметричний і титриметричний аналізи, слід зазначити, що вони за своєю суттю і методикою роботи значно відрізняються. Якщо у гравіметричному аналізі вимірюють масу продукту реакції, то в титриметричному аналізі вимірюють об'єм розчину реактиву відомої концентрації, який витрачено на взаємодію з розчином речовини, що визначається.

Гравіметричний аналіз відноситься до найбільш точних хімічних методів аналізу. Але він має і суттєвий недолік, який заключається в його тривалості. Титриметричний аналіз в цьому відношенні має великі переваги. Він більш швидкий.

Основна операція методу – титрування. Титрування – це процес поступового додавання розчину відомої концентрації з бюретки до розчину речовини, що визначається. Розчин, концентрація якого відома з високою точністю, називається титрованим, стандартним, робочим або титрантом.

Титрування ведуть до досягнення точки еквівалентності – це момент, коли речовини прореагують у відповідності до закону еквівалентів. Точку еквівалентності встановлюють за допомогою індикаторів. Індикатор – це речовина, яка за певних умов змінює свій колір. Вибір індикатора залежить від типу реакції.

Досягнувши точки еквівалентності, титрування припиняють. Момент, коли відбувається зміна забарвлення розчину і припиняється титрування, називається точкою кінця титрування.

Після припинення титрування вимірюють об'єм титранту, витраченого на реакцію з речовиною, яку визначають, і розраховують вміст речовини.

7.2.1. Вимоги до реакцій в титриметричному аналізі

Реакції в титриметричному аналізі повинні задовольняти наступним вимогам:

1. Реакції повинні проходити стехіометрично, тобто, проходити згідно з рівнянням реакції.
2. Реакції повинні проходити кількісно, тобто, повнота проходження повинна складати не менше 99,9%.
3. Стандартний (титрований) розчин реактиву повинен реагувати тільки з речовиною, що визначається, тобто, реакція повинна бути специфічною.
4. Реакція між титрованим розчином і розчином речовини, що визначається, повинна проходити з великою швидкістю.
5. Необхідно мати надійний спосіб фіксування точки еквівалентності.
6. В розчині повинні бути відсутніми речовини, що заважають проходженню основної реакції або не дають можливості фіксувати точку еквівалентності.

7.2.2. Класифікація методів титриметричного аналізу

У залежності від типу реакції, що лежить в основі титрування, розрізняють наступні методи аналізу.

1. Метод кислотно – основного титрування

В основі цього методу лежать кислотно – основні реакції, пов'язані із зміною кислотності розчину у процесі титрування. Різка зміна рН спостерігається у точці еквівалентності. Для її фіксації використовують рН-індикатори, які змінюють своє забарвлення в залежності від рН розчину.

2. Метод окисно – відновного титрування

В основі цього методу лежать реакції окислення – відновлення. В процесі титрування змінюється потенціал розчину. Для визначення точки еквівалентності використовують окисно – відновні (редокс) індикатори, які змінюють своє забарвлення в залежності від потенціалу розчину.

3. Метод осадження і комплексоутворення

Титриметричні методи аналізу з використанням реакцій осадження і комплексоутворення об'єднані в одну групу методів, оскільки багато реакцій осадження за певних умов є і реакціями комплексоутворення, і навпаки, реакції комплексоутворення закінчуються утворенням малорозчинних сполук.

Точку еквівалентності в цих методах визначають як індикаторними, так і безіндикаторними методами.

За способом титрування розрізняють методи прямого і непрямого титрування.

В методах прямого титрування йон чи компонент, що визначається, титрують титрованим розчином або навпаки.

До методів непрямого титрування належать метод заміщення та метод зворотного титрування (метод залишків).

Метод заміщення полягає в тому, що йони, які визначаються, заміщують еквівалентною кількістю інших йонів, які вже можна визначити прямим титруванням. Цей метод використовують, якщо є труднощі з фіксацією точки еквівалентності.

Метод зворотного титрування (метод залишків) полягає в тому, що до розчину, що аналізується, додають точно відомий надлишок титрованого розчину реактиву і титрують цей надлишок відповідним робочим розчином. Метод застосовують в тому випадку, коли немає відповідного індикатора для визначення точки еквівалентності, або, коли реакція проходить надто повільно.

7.2.3. Розрахунки в титриметричному аналізі

1. Розрахунок маси наважки, необхідної для приготування заданого об'єму стандартного розчину відомої концентрації

$$m_i = \frac{C_{H,i} \cdot V_i \cdot M_{e,i}}{1000}, \quad (7.6)$$

де $C_{H,i}$ -молярна концентрація еквівалента стандартного розчину, моль-екв/л; $M_{e,i}$ –молярна маса еквівалента речовини, г/моль-екв; V_i – об'єм розчину, мл.

2. Розрахунки вмісту речовини за методом окремих наважок при прямому титруванні

$$m_A = \frac{C_{\text{титр.}} \cdot V_{\text{титр.}} \cdot M_{e,A}}{1000}; \quad (7.7)$$

$$m_A = V_{\text{титр.}} \cdot T_{B/A}; \quad (7.8)$$

$$w_A, \% = \frac{C_{H,\text{титр.}} \cdot V_{\text{титр.}} \cdot M_{e,A} \cdot 100}{1000 \cdot m_{\text{нав.}}}, \quad (7.9)$$

де $V_{\text{титр.}}$ –об'єм титрованого розчину, мл; $C_{H,\text{титр.}}$ –молярна концентрація еквівалента титрованого розчину, моль-екв/л; $M_{e,A}$ –молярна маса еквівалента речовини, що визначається, г/моль-екв; $T_{B/A}$ – титр титрованого розчину В за речовиною А, г/мл; $m_{\text{нав.}}$ – маса наважки, г.

3. Розрахунок вмісту речовини при титруванні методом аліквотування

$$w_A, \% = \frac{C_{H,\text{титр.}} \cdot V_{\text{титр.}} \cdot M_{e,A} \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot 100}{1000 \cdot m_{\text{нав.}} \cdot V_{\text{ал.}}}, \quad (7.10)$$

де $V_{\text{титр.}}$ –об'єм титрованого розчину, мл; $C_{H,\text{титр.}}$ –молярна концентрація еквівалента титрованого розчину, моль-екв/л; $M_{e,A}$ –молярна маса еквівалента речовини, що визначається, г/моль-екв; $m_{\text{нав.}}$ – маса наважки, г; $V_{\text{ал.}}$ – об'єм аліквоти, що брали для титрування, мл; $V_{\text{м.к.}}$ – об'єм мірної колби, мл.

4. Розрахунки вмісту речовини при зворотному титруванні

$$w_A, \% = \frac{(C_{H,\text{надл.}} \cdot V_{\text{надл.}} - C_{H,\text{титр.}} \cdot V_{\text{титр.}}) \cdot M_{e,A} \cdot 100}{1000 \cdot m_{\text{нав.}}}, \quad (7.11)$$

де $C_{\text{H,надл.}}$ – молярна концентрація еквівалента титрованого розчину, надлишок якого додається до розчину, що аналізується, моль-екв/л; $V_{\text{надл.}}$ – об'єм надлишкового титрованого розчину, мл; $C_{\text{H,титр.}}$ – молярна концентрація еквівалента титрованого розчину, яким титрується надлишок, моль-екв/л; $V_{\text{титр.}}$ – об'єм цього титрованого розчину, мл; $M_{\text{е.А}}$ – молярна маса еквівалента речовини, що визначається, г/моль-екв; $m_{\text{нав.}}$ – маса наважки, г.

5. Розрахунки молярної маси еквівалента:

$$\text{- кислоти} \quad M_{\text{е.к.}} = \frac{M_{\text{к.}}}{n_{\text{H}^+}}, \quad (7.12)$$

де $M_{\text{к.}}$ – молярна маса кислоти, г/моль; n_{H^+} – число йонів H^+ , що містить кислота;

$$\text{- основи} \quad M_{\text{е.осн.}} = \frac{M_{\text{осн.}}}{n_{\text{OH}^-}}, \quad (7.13)$$

де $M_{\text{осн.}}$ – молярна маса основи, г/моль; n_{OH^-} – число йонів OH^- , що містить основа;

$$\text{- солі} \quad M_{\text{е.с.}} = \frac{M_{\text{с.}}}{n_{\text{Me}} \cdot Z_{\text{Me}}}, \quad (7.14)$$

де $M_{\text{с.}}$ – молярна маса солі, г/моль; n_{Me} – кількість йонів металу; Z_{Me} – заряд йонів металу.

Для окисно-відновних реакцій молярна маса еквівалента речовини, що приймає в ній участь, розраховується за рівнянням

$$M_{\text{е.і}} = \frac{M_{\text{і}}}{n}, \quad (7.15)$$

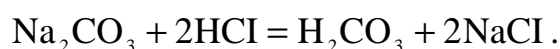
де $M_{\text{і}}$ – молярна маса речовини, г/моль; n – кількість електронів, що приймає участь в окисно-відновному процесі цієї речовини.

7.2.4. Розв'язування типових задач

Задача 1. Для визначення концентрації розчину хлоридної кислоти взяли наважку 5,206г Натрій карбонату. Наважку розчинили у воді і довели об'єм розчину до 500мл. На титрування 25мл отриманого розчину потрібно

26,2мл розчину кислоти. Розрахуйте молярну концентрацію еквівалента, титр хлоридної кислоти і титр розчину хлоридної кислоти за NaOH.

Розв'язування. При титруванні розчину, що аналізують, розчином хлоридної кислоти протікає реакція



Молярну концентрацію еквівалента хлоридної кислоти визначимо за рівнянням

$$C_{\text{H, HCl}} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot V_{\text{ал.}} \cdot 1000}{V_{\text{М.К.}} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{е, Na}_2\text{CO}_3}}.$$

Молярна маса еквівалента Натрій карбонату у відповідності до реакції дорівнює

$$M_{\text{е, Na}_2\text{CO}_3} = \frac{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{2} = \frac{106}{2} = 53 \text{ г/моль-екв.}$$

Тоді
$$C_{\text{H, HCl}} = \frac{5,206 \cdot 25 \cdot 1000}{500 \cdot 26,2 \cdot 53} = 0,1875 \text{ моль-екв/л.}$$

Титр хлоридної кислоти розрахуємо за формулою

$$T_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{H, HCl}} \cdot M_{\text{е, HCl}}}{1000}.$$

Молярна маса еквівалента хлоридної кислоти дорівнює

$$M_{\text{е, HCl}} = \frac{M_{\text{HCl}}}{n_{\text{H}^+}} = \frac{36,5}{1} = 36,5 \text{ г/моль-екв.}$$

$$T_{\text{HCl}} = \frac{0,1875 \cdot 36,5}{1000} = 0,006844 \text{ г/мл.}$$

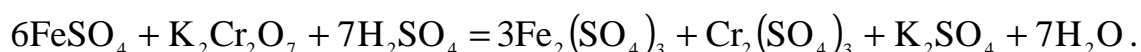
Титр розчину хлоридної кислоти за натрій гідроксидом розрахуємо за рівнянням

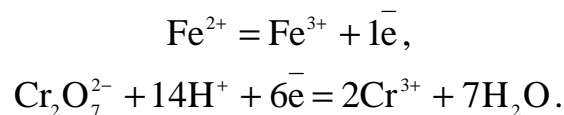
$$T_{\text{HCl/NaOH}} = \frac{C_{\text{H, HCl}} \cdot M_{\text{е, NaOH}}}{1000} = \frac{0,1875 \cdot 40}{1000} = 0,0075 \text{ г/мл,}$$

де
$$M_{\text{е, NaOH}} = \frac{M_{\text{NaOH}}}{n_{\text{OH}^-}} = \frac{40}{1} = 40 \text{ г/моль-екв.}$$

Задача 2. Наважку руди масою 0,5124г розчинили у відповідному розчиннику. На титрування іонів Fe^{2+} було витрачено 21,3мл 0,1052н розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Визначте масову частку Феруму в розчині.

Розв'язування. При титруванні розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, що аналізується, протікає реакція





Масову частку Феруму у руді визначимо за рівнянням (7.9)

$$w_{\text{Fe}}, \% = \frac{C_{\text{H,K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot M_{\text{e,Fe}} \cdot 100}{1000 \cdot m_{\text{нав}}}.$$

Молярна маса еквівалента Феруму дорівнює

$$M_{\text{e,Fe}} = \frac{M_{\text{Fe}}}{n} = \frac{56}{1} = 56 \text{ г/моль-екв.}$$

Тоді

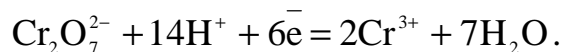
$$w_{\text{Fe}}, \% = \frac{0,1052 \cdot 21,3 \cdot 56 \cdot 100}{1000 \cdot 0,5124} = 24,5\%.$$

Задача 3. Розрахуйте масу наважки $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, яку необхідно взяти для приготування 1,5л 0,1021н розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Розчин призначений для окисно-відновного титрування.

Розв'язування. Масу наважки для приготування розчину заданої концентрації та об'єму розрахуємо за рівнянням (7.6)

$$m_i = \frac{C_{\text{H,i}} \cdot V_i \cdot M_{\text{e,i}}}{1000}.$$

Оскільки реактив призначений для окисно-відновного титрування, то молярну масу еквівалента $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ обчислимо, виходячи з рівняння



$$M_{\text{e,K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{n} = \frac{294}{6} = 49 \text{ г/моль-екв.}$$

Тоді

$$m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{0,1021 \cdot 1500 \cdot 49}{1000} = 7,5 \text{ г.}$$

Задача 4. Наважку руди масою 1,5243г розчинили в мірній колбі об'ємом 500мл. На титрування 10мл розчину було витрачено 17,3мл 0,01н розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Визначте масову частку Феруму в руді.

Розв'язування. Вміст Феруму в руді при титруванні розчину методом аліквотування розрахуємо за рівнянням (7.10)

$$w_{\text{Fe}}, \% = \frac{C_{\text{H,K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot V_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \cdot M_{\text{e,Fe}} \cdot V_{\text{М.К.}} \cdot 100}{1000 \cdot m_{\text{нав}} \cdot V_{\text{ал}}}.$$

Молярна маса еквівалента Феруму дорівнює

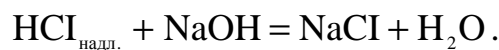
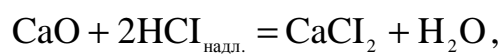
$$M_{e,Fe} = \frac{M_{Fe}}{n} = \frac{56}{1} = 56 \text{ г/моль-екв.}$$

Тоді

$$w_{Fe}, \% = \frac{0,01 \cdot 17,3 \cdot 56 \cdot 500 \cdot 100}{1000 \cdot 1,5243 \cdot 10} = 31,87\% .$$

Задача 5. Для визначення вмісту Кальцію наважку шлаку масою 0,5215г розчинили в 50мл 0,1018н розчину HCl. Після закінчення реакції надлишок HCl відтитрували 23,7мл 0,1037н розчину NaOH. Розрахуйте масову частку Кальцію в шлаці.

Розв'язування. Для визначення вмісту Кальцію був використаний метод зворотного титрування. В розчині протікають реакції



Вміст Кальцію визначимо за рівнянням (7.11)

$$w_{Ca}, \% = \frac{(C_{H,\text{надл.}} \cdot V_{\text{надл.}} - C_{H,\text{титр.}} \cdot V_{\text{титр.}}) \cdot M_{e,Ca} \cdot 100}{1000 \cdot m_{\text{нав.}}} .$$

Молярна маса еквівалента Кальцію дорівнює

$$M_{e,Ca} = \frac{M_{Ca}}{n} = \frac{40}{2} = 20 \text{ г/моль-екв.}$$

Тоді

$$w_{Ca}, \% = \frac{(0,1018 \cdot 50 - 0,1037 \cdot 23,7) \cdot 20 \cdot 100}{1000 \cdot 0,5215} = 10,1\% .$$

7.2.5. Задачі для самостійної роботи

1. Визначте, яку наважку 95% каустичної соди треба взяти для аналізу на вміст NaOH, щоб на титрування отриманого з неї розчину пішло 30мл 0,1241н розчину гідроген хлориду?
2. Розрахуйте масу Кальцій хлориду, якщо на його титрування пішло 18,45мл 0,2112н розчину гідроген хлориду.
3. В мірній колбі ємкістю 250мл приготували розчин зразка, що містить КОН. На титрування 50мл цього розчину витрачено 38,46мл 0,0503н розчину сульфатної кислоти. Розрахуйте масу КОН в зразку.
4. Для визначення Сульфур у сталі наважку 4,0000г спалили в печі у потоці Оксигену. Отриманий газ SO₂ поглинули водою і відтитрували 1,6мл

розчину J_2 , титр якого дорівнює 0,0066г/мл. Розрахуйте масову частку Сульфуру в сталі.

5. Визначте масову частку Цинку в руді, якщо на титрування розчину, виготовленого з наважки руди 0,9030г, було витрачено 19,51мл 0,1015н розчину Трилону Б.

6. Наважку сплаву 0,7420г розчинили і на титрування Купруму було витрачено 15,21мл 0,1024н розчину $NaCNS$. Розрахуйте масову частку Купруму в сплаві.

7. Визначте масу наважки хімічно чистого $K_2Cr_2O_7$, необхідну для приготування 0,5л 0,1125н розчину $K_2Cr_2O_7$. Реактив використовується у методі окисно-відновного титрування.

8. Наважку сплаву, що містить Купрум, масою 0,1200г перевели у розчин. На титрування цього розчину було витрачено 13,80мл $KCNS$ з титром розчину за речовиною, що визначається, 0,0066г/мл. Визначте масову частку Купруму в сплаві.

9. Наважку руди 2,0410г розчинили у мірній колбі ємкістю 200мл. На титрування 10мл розчину було витрачено 12,46мл 0,1041н розчину $KMnO_4$. Розрахуйте масову частку Феруму в руді.

10. Визначте вміст Калій хлориду в 250мл розчину, якщо на титрування 25мл цього розчину витрачено 34мл 0,1050н розчину $AgNO_3$.

11. Обчисліть масу наважки хімічно чистого $K_2Cr_2O_7$, яку необхідно узяти для приготування 250мл розчину з титром розчину $K_2Cr_2O_7$ за залізом 0,0061г/мл.

12. Визначте молярну концентрацію еквівалента і титр розчину калій гідроксиду, якщо на титрування наважки 0,1495г $H_2C_4H_4O_4$, яка була розчинена у воді, витрачено 25,2мл розчину лугу.

13. До наважки масою 0,1508г $K_2Cr_2O_7$ додали надлишок KJ і HCl . На титрування йоду, що виділився в результаті реакції, пішло 22,55мл розчину $Na_2S_2O_3$. Розрахуйте молярну концентрацію і титр розчину $Na_2S_2O_3$ за йодом.

14. Визначте масову частку $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ в препараті етандіової кислоти, якщо на титрування наважки 0,1500г кислоти, яка була розчинена у воді, витрачено 25,6мл 0,0900н розчину KOH .

15. Обчисліть титр хлоридної кислоти за кальцій оксидом, якщо на титрування розчину, що містить 0,1114г CaCO_3 , витрачено 27,65мл розчину хлоридної кислоти.
16. Наважку сплаву 2,2448г розчинили у мірній колбі ємкістю 250мл. На титрування 25мл отриманого розчину витрачено 30мл 0,1021н розчину KMnO_4 . Розрахуйте масову частку Стануму в сплаві.
17. Наважку шлаку 1,2436г розчинили в 50мл 0,1н розчину хлоридної кислоти. На титрування надлишку кислоти витрачено 30мл 0,1н розчину натрій гідроксиду. Визначте масову частку CaO в шлаці.
18. Визначте масу наважки хімічно чистого Калій йодиду, необхідну для приготування 200мл розчину такої концентрації, щоб на титрування цього розчину пішло 15мл 0,1н розчину Купрум(II) сульфату.
19. Наважку сплаву 1,0000г розчинили у відповідній кислоті. Розчин, що містить Купрум, відтитрували 15,76мл 0,3250н розчином Калій ціаніду. Розрахуйте масову частку CuO в сплаві.
20. Вміст Феруму в руді складає 49,52%. Визначте масу наважки руди, яку необхідно узяти, щоб на титрування розчину пішло 20мл 0,2594н розчину KMnO_4 .
21. Наважку мармуру масою 0,5668г розчинили у 30мл хлоридної кислоти з $T_{\text{HCl}} = 0,002871$ г/мл. Надлишок кислоти відтитрували 14,1мл 0,8718М розчину натрій гідроксиду. Обчисліть масову частку не карбонатних домішок у мarmorі.
22. До розчину $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ додали 25мл розчину NaOH з $T = 0,008922$ г/мл. Розчин кип'ятили до повного виділення аміаку. На титрування надлишку NaOH витратили 8,65мл розчину HCl з $T = 0,007236$ г/мл. Обчисліть масу $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ у розчині.
23. Наважку бури масою 2,0712г розчинили у воді і отримали 100мл розчину. На титрування 20мл розчину витратили 21,8мл розчину HCl . $T_{\text{HCl}/\text{NaOH}} = 0,003974$ г/мл. Визначте масову частку Натрій тетраборату $(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ у бурі, яку аналізували.
24. Визначте наважку етандіової кислоти для приготування 200мл розчину, якщо на титрування 20мл цього розчину витратили 40мл 0,1М розчину натрій гідроксиду.

25. Наважку сплаву, що містить Аргентум, масою 0,2832г розчинили в розчині нітратної кислоти. На титрування йонів Ag^+ витратили 22,4мл 0,1М розчину NH_4SCN . Обчисліть масову частку Аргентуму в сплаві.
26. Наважку $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ масою 0,7500г розчинили у воді, додали 25мл розчину КОН. Надлишок КОН відтитрували 4,02мл 0,1250н розчину НСІ. Розрахуйте молярну концентрацію еквівалента розчину калій гідроксиду.
27. Для визначення маси Алюмінію у розчині до нього додали 15мл 0,11М розчину комплексону Ш. Надлишок реактиву відтитрували 12мл 0,1021М розчином CaCl_2 з мурексидом. Обчисліть масу Алюмінію у розчині.
28. Наважку вапняку 0,1836г розчинили у хлороводневій кислоті. Кальцій осадили у вигляді CaC_2O_4 . Потім промитий осад розчинили у сірчаній кислоті. Розчин відтитрували 22,3мл KMnO_4 з $T_{\text{KMnO}_4/\text{CaCO}_3} = 0,005820$ г/мл. Обчисліть масову частку CaCO_3 у вапняку.
29. Визначте наважку руди, що вміщує 70% Fe_2O_3 , яку треба взяти для аналізу, щоб після відповідної обробки на титрування солі Феруму(II) було витрачено 30мл 0,1н розчину KMnO_4 .
30. Розрахуйте масову частку Феруму в залізному дроті, якщо після відповідної обробки наважки дроту масою 0,1400г отриманий розчин FeSO_4 відтитрували 24,85мл 0,1н розчину KMnO_4 .

7.3. Джерела похибок хімічного аналізу

При виконанні будь-якого аналізу проводять ряд аналітичних операцій (зважування, розчинення, фільтрування, титрування і так далі), а також ряд вимірів на приладах (терезах, бюретці тощо). Ці аналітичні операції і виміри можуть супроводжуватись похибками, які знижують точність аналізу. Наприклад, промивання осаду може привести до часткової втрати осаду внаслідок його розчинності, гігроскопічні речовини при зважуванні поглинають вологу з повітря, що приводить до збільшення їх маси, покvapливість в кінці титрування неминуче веде до перетитрування розчину. Неточність вимірювальної шкали приладів також приводить до похибок.

Джерело деяких похибок заздалегідь вивчають і потім усувають. Наприклад, калібрування мірної посудини усуває похибки вимірів об'ємів розчинів. Перевірка гирьок усуває похибки зважування.

Деякі похибки можуть бути скомпенсовані під час роботи. Наприклад, установка титру розчину методом піпетування усуває похибки, що пов'язані зі зміною об'ємів, які визиваються різницею температур, оскільки об'єми розчинів змінюються в залежності від зміни температури в рівному ступені, як розчин, що аналізується, так і стандартний титрований розчин. При встановленні титру за окремими наважками необхідно аналіз проводити при тій же температурі, що і при встановленні титру, так як при більш високих температурах витрата розчину буде більшою і результат аналізу буде завищеним.

Для компенсації похибок в титриметричному аналізі при встановленні титру робочого розчину використовують стандартні зразки руд, чавунів, сталей, сплавів кольорових металів, шлаків, флюсів та інших матеріалів, які потім будуть аналізуватись цим розчином. Наважку стандартного зразка проводять через усі стадії аналізу, що і зразок, який аналізується, використовуючи ті ж самі реактиви і в тих самих кількостях. Стандартний зразок для встановлення титру вибирають найбільш близький за своїм складом до зразка, що аналізується.

При виконанні аналізу припускаються технічні похибки, які залежать від ступеня підготовки аналітика, його досвідченості та уважності. Наприклад, зважування тиглів до повного охолодження, недостатній захист гігроскопічної речовини від поглинання вологи з повітря під час зважування, недостатня тривалість прожарювання осаду або прожарювання його при недостатній температурі, невірне проведення спалювання фільтра з осадом у тиглі, недостатнє або надмірне промивання осаду, утрати при перенесенні осаду на фільтр, використання посуду, який не підходить за розміром, утрата речовини внаслідок розбризкування при кипінні, при перенесенні речовини після зважування в реакційну посудину, при залишенні посуду з розчинами не закритим від проникнення пилу і вологи з повітря.

Всі ці похибки можуть бути усунені підвищеною увагою та охайністю і з набуттям знань і досвіду зведені до мінімуму. Але є ціла група похибок другого роду, які залежать від чистоти реактивів, що використовують в аналізі, ступеня вилуговування речовин, які забруднюють стінки посудини, а

також від похибок методу. Метод, яким визначають вміст речовини, може давати такі похибки: розчинність осаду в розчині, з якого він був осадженим, або в рідині, що використовувалась для промивання цього осаду; неповне кількісне проведення реакції, на якій було засноване визначення; попутне осадження інших речовин з розчину осаджувачем, що використовувався в даному методі; розклад або часткове звітрювання осаду при прожарюванні; гігроскопічність гравіметричної форми; побічний перебіг інших реакцій.

8. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Електрохімічні методи аналізу відносяться до групи фізико-хімічних методів аналізу. У порівнянні з класичними хімічними методами аналізу вони мають ряд переваг.

1. Більш велика чутливість, можливе визначення речовин у розчинах з концентрацією до 10^{-8} моль/л.
2. Більш велика вибірковість, що іноді наближається до селективності.
3. Відсутність суб'єктивної похибки експериментатора.
4. Можливість титрування забарвлених і каламутних розчинів.
5. Можливість послідовного титрування з одного розчину декількох елементів, якщо їх потенціали відрізняються один від одного на 0,2 - 0,3В.
6. Достатньо велика швидкість виконання аналізу.
7. Можливість автоматизації аналізу.

У залежності від фізичних властивостей, які використовують в аналізі, електрохімічні методи поділяють на декілька груп.

1. Методи, засновані на перебігу електродних реакцій у відсутності електричного струму ($I=0$) – потенціометрія.
2. Методи, засновані на перебігу електродних реакцій під дією струму ($I\neq 0$) – полярографія, амперметрія, електрогравіметрія, кулонометрія.
3. Методи, в яких електродні реакції не протікають – кондуктометрія.

В усіх цих методах концентрацію розчину, який аналізують, або масу речовини визначають прямим або побічним (непрямим) методом.

У прямому методі вимірюють аналітичний (фізичний) сигнал і розраховують кількість речовини – потенціометрія, кулонометрія, полярографія.

У побічному методі розчин з речовиною, що визначають, титрують реагентом точно відомої концентрації, будують криву титрування, по якій визначають кінцеву точку титрування, і розраховують вміст компонента, що визначають.

8.1. Електровимірювальні прилади, які використовують в електрохімічних методах аналізу

У фізико-хімічних методах аналізу, до яких відносяться електрохімічні методи, для точного вимірювання і запису величин, що визначаються, використовують складну апаратуру, яка включає в себе різні електровимірювальні прилади і схеми. До них відносяться прилади для вимірювання напруги і сили струму, для перетворення змінного струму у постійний і навпаки, підсилювальні схеми, самозаписуючі прилади тощо.

Прилади для вимірювання сили і напруги струму

У лабораторній практиці найчастіше використовують, як найбільш точні прилади, магнітоелектричні системи. Вони засновані на взаємодії магнітного поля постійного магніту зі струмом, що проходить по обмотці рухомої котушки, яка знаходиться у цьому полі (рис.8.1).

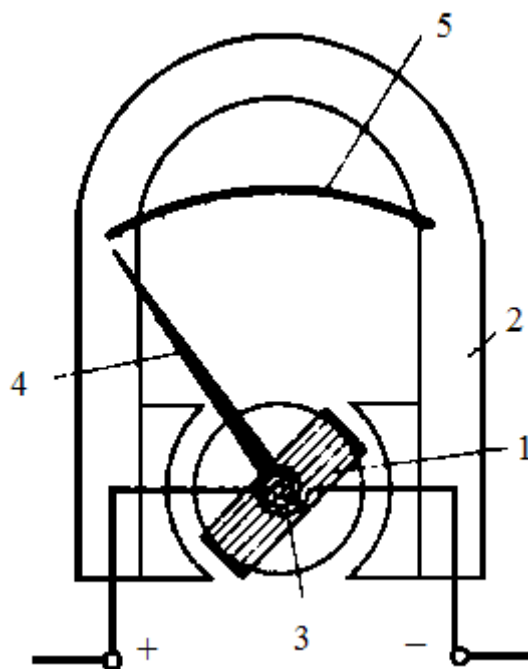


Рис. 8.1. Схема магнітоелектричного приладу:

- 1 – рухома котушка; 2 – постійний магніт; 3 – спіральна пружина;
4 – стрілка; 5 – шкала

Струм викликає відхилення котушки разом із прикріпленою до неї стрілки від первісного стану. Сила обертового моменту врівноважується стисненням спіральної пружини, в результаті чого стрілка відхиляється від нульової поділки шкали пропорційно до сили струму, що проходить через систему. Іноді рамку з обмоткою підвішують між полюсами магніту на тонкій металевій нитці. Такий пристрій використовують в дзеркальних гальванометрах, що сильно збільшує чутливість приладу. Шкала приладу калібрується в одиницях сили або напруги струму. Шкала рівномірна, тобто має однаковий масштаб поділок по всій довжині, що дуже зручно при вимірюванні сили струму. Магнітоелектричні прилади використовують тільки для проведення вимірювань в ланцюгах постійного струму.

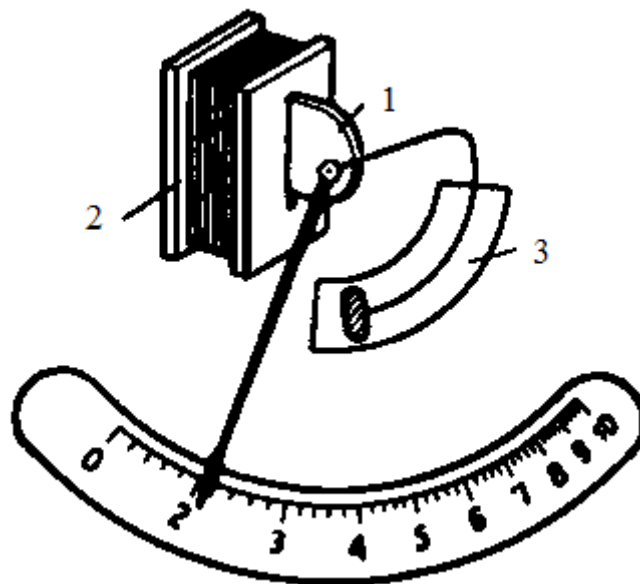


Рис. 8.2. Схема електромагнітного пристрою:

1 – залізне осердя; 2 – котушка; 3 – повітряний заспокоювач

Прилади електромагнітної системи (рис. 8.2) засновані на взаємодії магнітного поля котушки з намагніченою нею залізної пластини. Залізне осердя, яке закріплене на осі приладу та вказівної стрілки, утягується усередину котушки під дією магнітного поля, яке створюється в обмотці при проходженні через неї струму. При цьому стрілка приладу переміщується по шкалі. Електромагнітні прилади мають нерівномірну шкалу, так як відхилення стрілки приблизно пропорційне квадрату сили струму. Ці прилади використовують для вимірювань сили постійного і змінного струму.

В електродинамічних приладах відбувається взаємодія двох провідників, по яких протікає електричний струм (рис. 8.3). Через нерухому котушку 1 проходить вісь, на якій закріплені рухома котушка та вказівна стрілка. При проходженні струму по котушках в їх обмотках виникають магнітні поля. Внаслідок взаємодії цих полів рухома котушка прямує до такого положення, в якому через неї проходить максимальний потік. При цьому напрямлення магнітних полів обох котушок усередині них повинні співпадати. Сила взаємодії пропорційна добутку струмів, що проходять через кожену котушку. Через це шкала приладу нерівномірна. Прилади цього типу використовують для вимірювання постійного та змінного струмів. В останньому випадку вони характеризуються великою точністю у порівнянні з приладами електромагнітної системи.

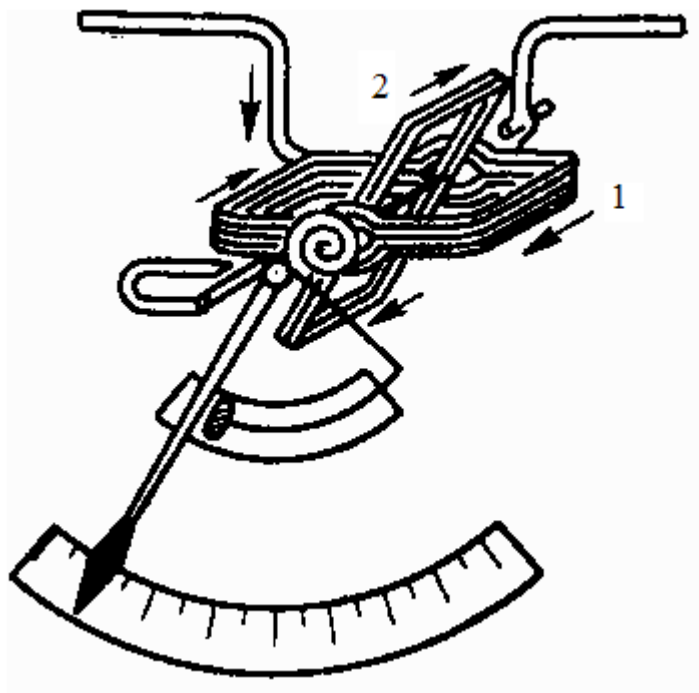


Рис. 8.3. Схема електродинамічного приладу:
1 – нерухома котушка; 2 - рухома котушка

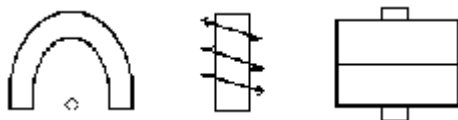
За ступенем точності прилади діляться на 8 класів, з них в лабораторній практиці використовують тільки прилади перших чотирьох класів: 0,05; 0,1; 0,2 і 0,5.

Не обов'язково використовувати при всіх замірах прилади самого високого класу, наприклад, класу 0,05. Необхідно в кожному окремому випадку приймати до уваги верхню межу вимірювання, тобто масштаб

шкали. Так, для визначення напруги з найменшою відносною похибкою краще брати прилад більш низького класу з меншою шкалою, ніж прилад більш високого класу з високою верхньою межею вимірювання.

Система і клас точності приладів позначається на панелі приладів.

Позначки



вказують на приналежність приладу відповідно до магнітоелектричної, електромагнітної та електродинамічної системи. Горизонтальна (—) і хвиляста (~) лінії означають придатність приладу для виміру тільки постійного або тільки змінного струмів. Поєднання цих ліній (≃) означає можливість використання приладу для вимірювання струмів обох типів.

Вольтметри і мілівольтметри – це прилади для виміру напруги, шкала яких калібрована в вольтах або мілівольтах. Ці прилади мають високий внутрішній опір і включаються у ланцюг паралельно з джерелом напруги, що вимірюється. При послідовному включенні вольтметр буде працювати як амперметр, в той же час завдяки високому внутрішньому опору він буде діяти як нерегульований високоомний реостат. Щоб розширити межу вимірювання вольтметра, можна підключити послідовно з вольтметром додатний опір. Схема підключення показана на рис. 8.4.

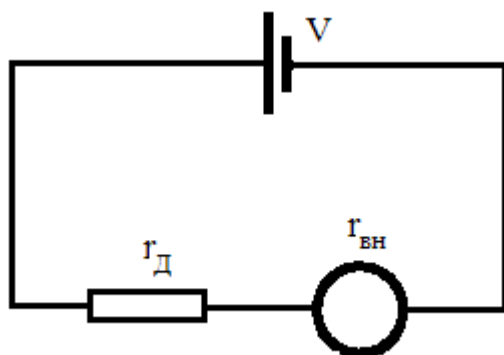


Рис. 8.4. Схема для розширення меж вимірювання вольтметра:

V – джерело напруги; $r_д$ - додатковий опір; $r_вн$ – внутрішній опір вольтметра

Зараз випускають вольтметри з набором додаткових опорів, вмонтованих усередині приладу. Це дозволяє вимірювати напругу в широких межах.

Амперметри і міліамперметри – це прилади для вимірювання сили струму, шкала яких калібрована в амперах або міліамперах. Ці прилади мають малий внутрішній опір. Для вимірювання сили струму близько $10^{-5} \div 10^{-6}$ А використовують мікроамперметри. Амперметри включають у ланцюг тільки послідовно. При паралельному включенні, внаслідок малого внутрішнього опору амперметра, через цю гілку піде сильний струм, який може перевищити допустиму межу для джерела постійного струму. Розширити межі виміру сили струму можна за допомогою шунта – набору опорів, які включають паралельно амперметру (рис.8.5). Зазвичай амперметри і міліамперметри випускають з набором шунтів, вмонтованих усередині приладу.

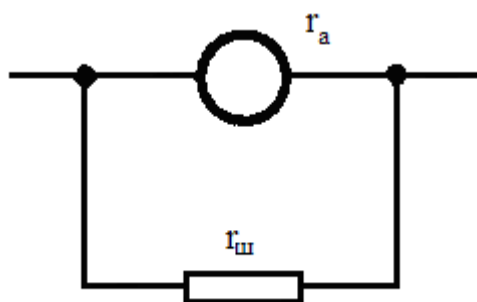


Рис. 8.5. Схема шунтування амперметра:

$r_{ш}$ – опір шунта; r_a – внутрішній опір амперметра

Гальванометри – це високочутливі прилади для виміру дуже малих струмів близько $10^{-6} \div 10^{-10}$ А. Найбільш поширені прилади магнітоелектричної системи високого класу точності. В потенціометричних схемах часто використовують стрілочні нуль-прилади, за допомогою яких фіксують відсутність струму в ланцюзі. Шкала нуль-гальванометра збудована таким чином, що при відсутності струму стрілка розташовується посередині, на нульовій поділці шкали. Вона відхиляється праворуч або ліворуч у залежності від напрямку і сили струму, що проходить по ланцюгу. Ціна поділки шкали – стала за струмом, найчастіше вона дорівнює 10^{-6} А. Такі гальванометри мають коректор для установки стрілки на нуль шкали і

аретир, щоб зберегти рухому частину від ушкодження під час перенесення приладу.

Для більш точних вимірів, наприклад, в полярографії, використовують дзеркальні гальванометри. В них рухома частина – котушка з обмоткою – підвішена між полюсами постійного магніту на пружній металевій нитці. Нитка підводить струм до одного кінця обмотки і одночасно створює при закручуванні протидіючий момент. Котушка обертається довкола нерухомого сталюого циліндра, який надає магнітним лініям радіальний напрям. Струм, що вимірюється гальванометром, визиває тільки незначні відхилення котушки. Чутливість відліку збільшується за допомогою дзеркала, яке прикріплене до нитки. Дзеркальце відбиває на шкалу промінь світла від спеціального освітлювача. По куту відхилення світлового «зайчика» на шкалі судять про силу струму, що проходить через гальванометр. Рамка, що підвішена на нитці, обертається практично без тертя, через це дзеркальні гальванометри чутливіші стрілочних приладів. Зазвичай їх чутливість складає $10^{-9} \div 10^{-10}$ А. Схема дзеркального гальванометра наведена на рис. 8.6.

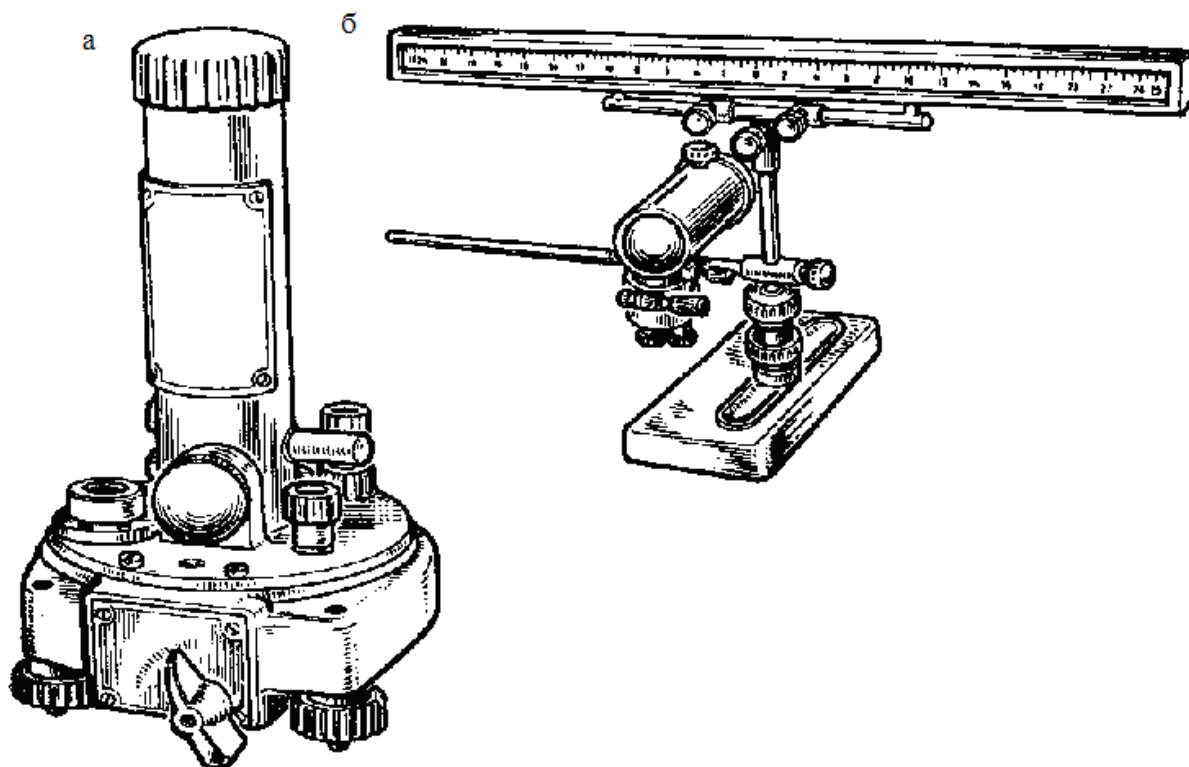


Рис. 8.6. Загальний вигляд дзеркального гальванометра М-21:
а – гальванометр; б – шкала з освітлювачем

Дзеркальні гальванометри з рамкою, що підвішена на пружній нитці, дозволяють вимірювати дуже малі струми. Вони дуже чутливі до струсу і через це їх встановлюють на спеціальних амортизаторах або кронштейнах, які закріплюють на капітальних стінах. Замість дзеркальних гальванометрів можна використовувати звичайні стрілочні прилади з меншою чутливістю, попередньо підсилюючи напругу або струм спеціальними електронними приладами. Електронні підсилювальні схеми використовують в самозаписуючих потенціометрах і полярографах, в автоматичних пристроях, для посилення фотострумів, при вимірюванні рН розчинів за допомогою скляного електрода тощо.

8.2. Типи електродів

У практиці електрохімічних вимірів використовують електроди різних типів. Розрізняють:

1. *Електроди першого роду.* До них відносяться як металеві, так і газові електроди. Електроди першого роду можуть бути оборотними до катіона (катіонний) і до аніона (аніонний).

Металевий катіонний електрод – це метал, занурений у розчин своєї солі. Потенціал електрода Me^{z+}/Me залежить від активності йонів металу в розчині і може бути розрахованим за рівнянням Нернста

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \alpha_{Me^{z+}} \quad (8.1)$$

де φ° - стандартний електродний потенціал, В; R – універсальна газова стала, Дж/моль·К; T – температура, К; F – число Фарадея, Кл; n – число електронів, що витрачається на відновлення одного іона металу; $\alpha_{Me^{z+}}$ - активність йонів металу в розчині, моль/л.

Якщо складовою частиною електрода є газ, адсорбований поверхнею металу, то такий електрод називають газовим, а його потенціал залежить також від тиску газу. Найбільш важливим газовим електродом першого роду є водневий електрод, який використовують в якості стандартного електрода порівняння. Він являє собою платинову пластину, покриту платиновою черню (високодисперсною платиною). Електрод насичують ретельно очищеним і сушеним воднем. Платинова чернь відіграє двояку роль: з одного

боку, вона каталізує рівноважну реакцію на електроді $\text{H}_2 \Leftrightarrow 2\text{H}^+$, з іншого – забезпечує завдяки своїй великій питомій поверхні присутність значних кількостей водню. На пластині встановлюється рівновага між воднем і його йонами у розчині $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \Leftrightarrow \text{H}_2$.

Водневий електрод дуже чутливий до умов роботи, потрібна висока ступінь чистоти водню і стану поверхні платини.

Водневий електрод вважається стандартним за умови, що концентрація йонів водню в розчині дорівнює 1 моль/л, а тиск $1,013 \cdot 10^5$ Па. За цих умов потенціал водневого електрода умовно вважають таким, що дорівнює нулю.

Оскільки стандартний потенціал водневого електрода прийнятий таким, що дорівнює нулю, то за рівнянням Нернста його потенціал дорівнює

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}}. \quad (8.2)$$

Потенціал металевого аніонного електрода першого роду виражається рівнянням

$$\varphi = \varphi^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \alpha_{\text{An}^{z-}}. \quad (8.3)$$

Якщо аніонний електрод є газовим, то в рівняння Нернста включається також тиск газу. Наприклад, потенціал хлорного електрода $\text{Pt, Cl}_2 / \text{Cl}^-$ розраховується наступним чином

$$\varphi_{\text{Cl}/\text{Cl}^-} = \varphi_{\text{Cl}/\text{Cl}^-}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{\text{Cl}^-}}{P_{\text{Cl}_2}^{1/2}}. \quad (8.4)$$

Аніонні електроди на практиці застосовуються рідко. Набагато зручніше використовувати оборотні до аніонів електроди другого роду.

2. *Електроди другого роду.* Вони складаються з металу, зануреного в насичений розчин своєї малорозчинної солі, яка контактує з розчином легкорозчинної солі, що містить той же аніон, що і малорозчинна сіль. Схематично електрод другого роду можна представити як $\text{An}^{z-}, \text{MeAn} / \text{Me}$, а електродну реакцію, яка на ньому відбувається, можна записати наступним чином $\text{MeAn} + z\text{e}^- \Leftrightarrow \text{Me} + \text{An}^{z-}$.

Рівняння для розрахунку потенціалу електрода другого роду має вигляд

$$\varphi = \varphi^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \alpha_{\text{An}^{z-}}. \quad (8.5)$$

Таким чином, величина потенціалу електродів другого роду залежить від активності аніонів малорозчинної солі, тобто ці електроди оборотні по відношенню до аніонів.

Потенціали електродів другого роду добре відтворюються і є сталими у часі, тому ці електроди часто використовують як стандартні напівелементи або як електроди порівняння. Електроди порівняння – це електроди, по відношенню до яких вимірюють потенціали інших електродів. На практиці використовують хлорсрібний, каломельний, ртутно – сульфатний електроди.

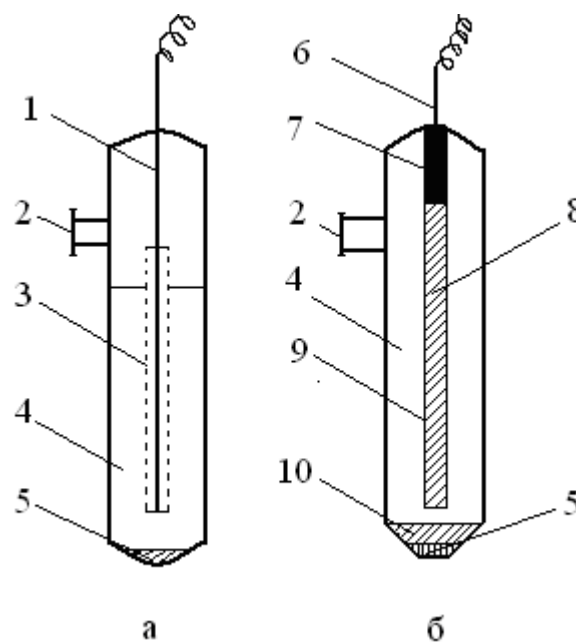
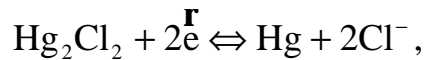


Рис. 8.7. Схеми хлорсрібного (а) і каломельного (б) електродів:
 1 – срібний провідник; 2 – отвір для наливання розчину KCl; 3 – шар AgCl; 4 – розчин KCl; 5 – пориста скляна пластинка; 6 – платиновий провідник; 7 – ртуть; 8 – каломельна паста; 9 – отвір, через який каломельна паста входить у контакт з розчином KCl; 10 – твердий KCl

Хлорсрібний електрод являє собою срібний дріт (або платиновий дріт, на який електролітично наноситься шар срібла), покритий шаром хлориду срібла і занурений у розчин, що містить йони хлору (розчин KCl). Схематично цей електрод можна записати $\text{Cl}^-, \text{AgCl}/\text{Ag}$. Потенціал хлорсрібного електрода розраховують за рівнянням

$$\varphi = \varphi^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \alpha_{\text{Cl}^{-}}. \quad (8.6)$$

Каломельний електрод складається з ртуті, покритої шаром пасти з суміші ртуті з каломеллю, над яким знаходиться розчин KCl. Схема цього електрода записується наступним чином: $\text{Cl}^{-}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}$. Електричний контакт здійснюється за допомогою платинового дроту, зануреного у ртуть. Електродна реакція, що проходить в цьому напівелементі, виражається рівнянням



а потенціал каломельного електрода визначається активністю Cl^{-}

$$\varphi = \varphi^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \alpha_{\text{Cl}^{-}}. \quad (8.7)$$

Частіше за все, при проведенні електрохімічних вимірів використовують каломельні напівелементи з насиченим розчином KCl або розчинами KCl з концентраціями 0,1 і 1,0 моль/л.

3. *Окислювально – відновні електроди.* Ці електроди (редокс – електроди) не обмінюються з розчином ні катіонами, ні аніонами. Вони тільки забезпечують підведення або відведення електронів, необхідних для протікання окислювально – відновної реакції у розчині. Найчастіше у якості редокс – електродів використовують платину. Наприклад, в розчині, що містить електрохімічну пару $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$, платиновий електрод підводить електрони до йонів Fe^{3+} . $\text{Fe}^{3+} + 1e^{-} \Leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$.

У цьому випадку потенціал розраховується за рівнянням

$$\varphi_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}} = \varphi_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha_{\text{Fe}^{3+}}}{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}}. \quad (8.8)$$

4. *Іоноселективні мембранні електроди.* Ці електроди відрізняються від раніше розглянутих тим, що у них обидві межуючі фази – мембрана – розчин, мають іонну провідність, тому на їх межі не відбувається електрохімічна реакція з переносом електронів. Процес зводиться до обміну йонами між мембраною і розчином. Міжфазну межу перетинають лише йони, заряд яких при цьому не змінюється, хоча він і може бути перерозподілений між йоном і його новим оточенням. При відповідному підборі складу і структури мембрани потенціал на міжфазній межі буде залежити тільки від

якого-небудь одного типу йонів. Таким електродам властива селективність, що дає можливість вимірювати активність окремого виду йонів.

Мембрани іоноселективних електродів можуть бути твердими і рідкими. До твердих мембран відносяться скляні, кристалічні та гетерогенні. До рідких відносяться органічні розчинники, які не змішуються з водою, з низькою діелектричною проникністю, в яких розчинені відповідні іоногени – діефіри фосфатної кислоти, аміни тощо.

Скляний електрод – це трубка зі спеціального скла, один кінець якої розширений у вигляді кульки з тонкими стінками. Всередині електрода знаходиться розчин з певним значенням рН, в який занурений допоміжний електрод, наприклад, хлорсрібний, потенціал якого не змінюється.

У склі певну рухливість мають лише низькозарядні невеликі катіони, передусім це йони лужних металів, а силікатні, алюмосилікатні та інші оксиди утворюють практично нерухому сітку. Коли виникає контакт між скляною мембраною та розчином, починається обмін йонами між співіснуючими фазами, наприклад, між йонами Na^+ або Li^+ , що знаходяться у склі, і йонами водню у розчині.

На межі двох фаз – тонкої скляної плівки і водного розчину з певною концентрацією йонів H^+ - виникає різниця потенціалів, обумовлена дифузією H^+ у скло. Величина різниці потенціалів пропорційна концентрації йонів H^+ . На цьому явищі заснована дія скляного електрода. Скляний електрод має ряд суттєвих переваг у порівнянні з іншими електродами. Він придатний для виміру рН в області від 0 до 12 ÷ 13. Електрод зовсім не чутливий до різних домішок, що є в розчині. Він не отруюється і їм можна користуватись для вимірів рН в розчинах, що містять сильні окислювачі і відновники, а також катіони різних металів. Рівновага між електродом і розчином встановлюється дуже швидко. Недоліком цього електрода є крихкість скляної плівки. Для захисту від ушкоджень електрод поміщують усередину відкритої знизу скляної трубки великого діаметра з товстими стінками.

8.3. Потенціометричний метод аналізу

Потенціометричні методи аналізу засновані на вимірюванні електрорушійної сили (ЕРС) електрохімічної комірки

$$E = \varphi_1 - \varphi_2, \quad (8.9)$$

де E – електрорушійна сила, В; φ_1 і φ_2 – потенціали електродів у ланцюзі, В.

Електрохімічну комірку в цьому методі представляє гальванічний елемент.

Найпростіший гальванічний елемент складається з двох електродів, з'єднаних між собою металевим провідником і занурених у розчин електроліту. Цей пристрій дозволяє реалізувати унікальну особливість окисно – відновних реакцій – їх здатність протікати при просторовому розділенні окислювача і відновника. В цьому випадку перенесення електронів від відновника до окислювача відбувається за допомогою двох електродів і металевого провідника в зовнішньому колі (рис. 8.8).

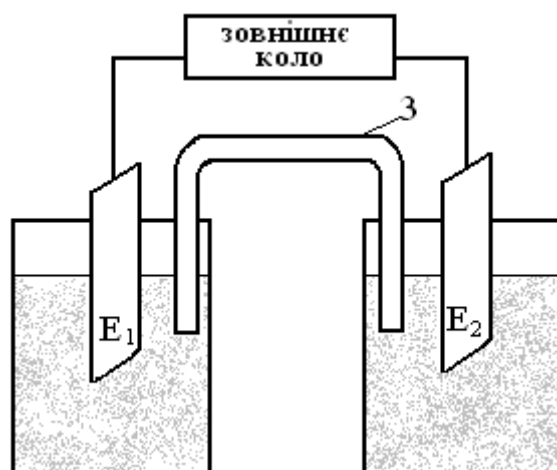


Рис. 8.8. Електрохімічна комірка:

E_1 і E_2 – електроди, що занурені у розчини електролітів;

3 – електролітичний ключ

Безпосередній контакт окислювача і відновника усувається, бо розчини електролітів знаходяться в різних посудинах. Якщо електроди з'єднати металевим провідником, а розчини електролітів – електролітичним ключем, зігнутою скляною трубкою, яка заповнена желатиновим розчином KCl, то електрони, отримані електродом в результаті процесу окислення, перейдуть по зовнішньому провіднику до електрода 2, де відбувається процес відновлення. В результаті при замиканні кола в системі перебігає та ж сама реакція, що й при безпосередньому контакті окислювача і відновника. Механізм переносу електрики на різних ділянках електрохімічного кола різний. В металевих провідниках (провідники I роду) електрику переносять

електрони, в розчинах електролітів (провідники II роду) – йони, а на поверхні електродів коло замикається за рахунок переходу від йонної провідності до електронної в результаті перебігу електрохімічної реакції.

Потенціал електрода, які вимірюється, пов'язаний з активністю (концентрацією) речовин, що беруть участь в електродному процесі, розраховують за рівнянням Нернста

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_{\text{ок.}}}{\alpha_{\text{відн.}}} = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{ок.}} \cdot f_{\text{ок.}}}{C_{\text{відн.}} \cdot f_{\text{відн.}}} \quad (8.10)$$

Підставивши в рівняння Нернста числові значення констант та температуру 298К, отримаємо

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\alpha_{\text{ок.}}}{\alpha_{\text{відн.}}} \quad (8.11)$$

Розрізняють два потенціометричних методи: пряма потенціометрія і потенціометричне титрування.

Методи прямої потенціометрії засновані на прямому застосуванні рівняння Нернста для знаходження активності (концентрації) учасника електродної реакції за експериментально вимірною електрорушійною силою ланцюга.

В основі потенціометричного титрування лежить вимірювання потенціалу окисно-відновної пари в розчині, який аналізується, в процесі титрування з метою знаходження точки кінця титрування. Точку кінця титрування знаходять за допомогою кривої титрування, побудованої у координатах φ -V. Потім визначають об'єм титрованого розчину і розраховують масову частку або масу компонента, що визначається.

При потенціометричному титруванні можна обійтись і без побудови кривих титрування, зафіксувавши точку кінця титрування по різкому відхиленню стрілки гальванометра. Вимірюють об'єм реактиву, який було витрачено на реакцію з речовиною, що визначається, і розраховують вміст компонента в розчині.

В потенціометрії використовують два типи електродів: індикаторний та електрод порівняння.

Індикаторний електрод – це електрод, який швидко і точно реагує на зміну концентрації речовини у процесі титрування. Електрод порівняння – це електрод, потенціал якого залишається сталим у процесі титрування.

Електрорушійну силу електрохімічних елементів можна вимірювати компенсаційним і некомпенсаційним методами.

Різницю потенціалів між двома електродами звичайно вимірюють потенціометричним компенсаційним методом Погендорфа.

Суть компенсаційного методу полягає в тому, що ЕРС, яка виникає на електродах в розчині, що аналізується, компенсують електрорушійною силою від джерела постійного струму до нульового значення гальванометра. ЕРС елемента вимірюють потенціометром Погендорфа. Джерело постійного струму треба настроїти за допомогою нормального елемента Вестона. Схема установки для вимірювання електрорушійної сили гальванічних елементів компенсаційним методом наведена на рис. 8.9.

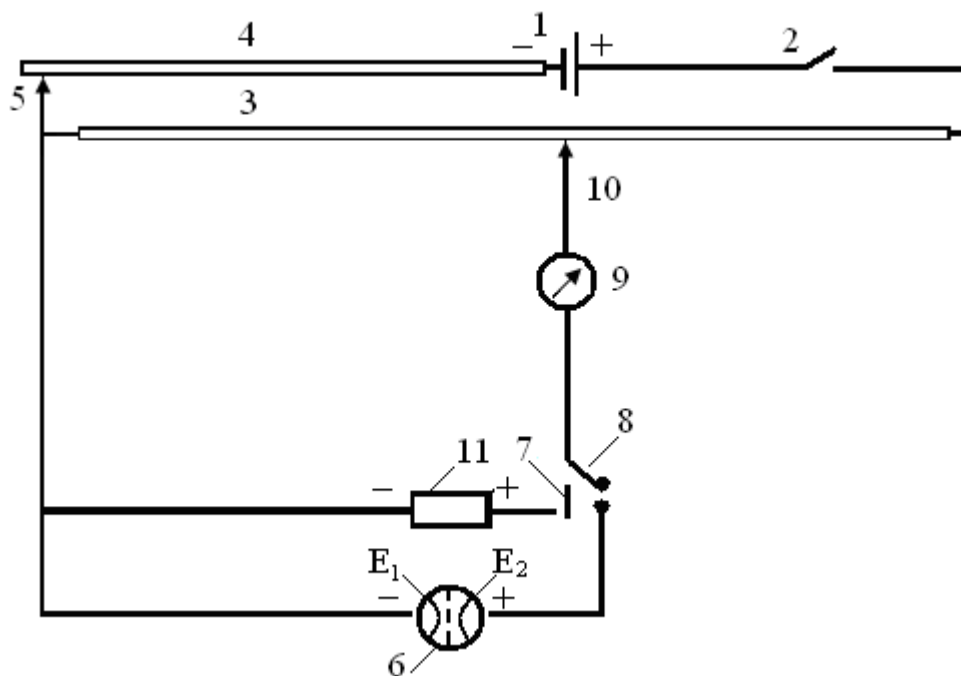


Рис. 8.9. Схема установки для визначення ЕРС гальванічних елементів компенсаційним методом при потенціометричному титруванні:

1 – джерело постійного струму з малою вихідною напругою; 2 - вмикач струму; 3 – деталь напруги; 4 – перемінний опір; 5, 10 – ковзаючі контакти; 6 – електролітична комірка; 7 – перемикач струму; 8 – переривач струму; 9 – індикатор струму; 11- елемент Вестона; E_1 , E_2 – електроди (індикаторний та порівняння)

Техніка титрування при компенсаційному вимірюванні потенціалів полягає у вимірюванні потенціалу індикаторного електрода після додавання

кожної порції титранту. При цьому перемикачі потенціометра ставлять у положення, при якому компенсується виникаюча у розчині електрорушійна сила і стрілка гальванометра встановлюється на нульовій поділці шкали. Потенціал у точці еквівалентності визначають графічним шляхом, побудувавши криву титрування у координатах: потенціал (ϕ) - об'єм титранту (V). Об'єм титранту, який відповідає потенціалу у точці еквівалентності, використовують для розрахунку вмісту речовини, що визначається. Компенсаційний метод дуже точний, але трудомісткий, його використовують у прямій потенціометрії.

Некомпенсаційний метод полягає в тому, що при титруванні не має значення абсолютна величина електрорушійної сили електрохімічного елемента. Прилади, які використовують у цьому методі, значно простіші. Схема приладу наведена на рис. 8.10.

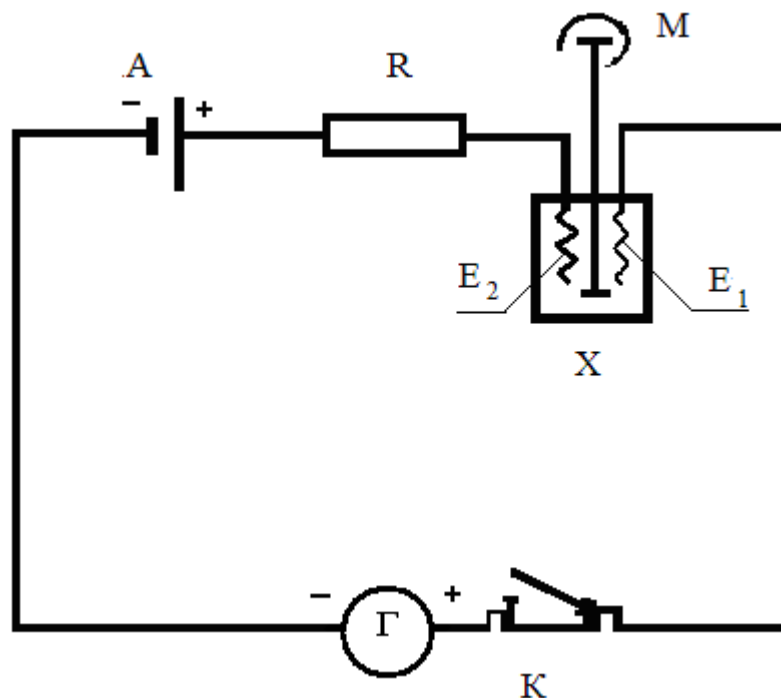


Рис. 8.10. Схема приладу для потенціометричного некомпенсаційного титрування:

E_1 – платиновий індикаторний електрод; E_2 – вольфрамовий електрод порівняння; Γ – гальванометр; M – перемішувач;
 R – опір; A – акумулятор на 1,3 або 2,2В

Індикаторний електрод і електрод порівняння занурюють в розчин, що аналізується, і безпосередньо приєднують до клем гальванометра. Зміна

потенціалів у точці еквівалентності визначається по різкому стрибку стрілки гальванометра.

Техніка титрування некомпенсаційного методу значно простіша, аналіз виконується швидше, ніж при компенсаційному методі. Відпадає необхідність будови кривої титрування. В даному методі проводиться безперервний процес титрування, який закінчується у момент різкого відхилення стрілки гальванометра. Вимірюють по бюретці об'єм титранту, що відповідає точці еквівалентності, і розраховують вміст речовини у розчині.

рН – метрія

На вимірюванні електродного потенціалу, який виникає при зануренні електродів в розчин, що аналізується, засноване потенціометричне визначення концентрації йонів водню або величини рН. $pH = -\lg[H^+]$. Цей метод називається рН – метрією. В якості індикаторного електрода використовують скляний електрод. Це тонкоскляна кулька з літєвого скла. Йони Li^+ переходять зі скла у розчин, а йони H^+ - з розчину до скла. На поверхні скляного електрода встановлюється рівновага і утворюється потенціал, величина якого визначає концентрацію йонів водню. Перед проведенням вимірів рН скляний електрод деякий час вимочують в 0,1М розчині НСІ. Величину рН вимірюють за допомогою рН - метрів типу ЛП-58 або ЛПУ-01, схема якого наведена на рис. 8.11. і 8.12.

Перевірку електродів і настроювання рН – метра проводять по стандартних буферних розчинах (табл.8.1)

Таблиця 8.1

Буферні розчини для градування скляного електрода

№	Склад буферного розчину	рН (Т=298К)
1	Гідротартрат калію $KHC_4H_4O_6$ (нас.)	3,56
2	Гідрофталат калію $C_6H_4(COOH)(COOK)$ 0,05М	4,01
3	KH_2PO_4 (0,025М) + Na_2HPO_4 (0,025М)	6,86
4	KH_2PO_4 (0,087М) + Na_2HPO_4 (0,034М)	7,42
5	$Na_2B_4O_7$ (0,01М)	9,18
6	$NaHCO_3$ (0,025М) + Na_2CO_3 (0,025М)	10,01

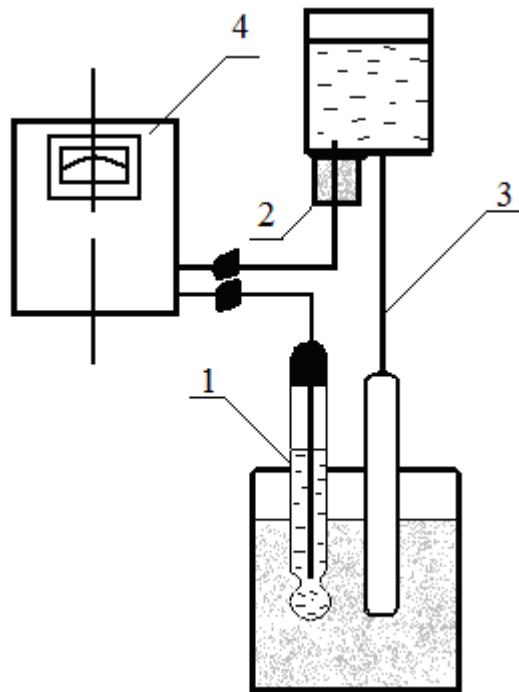


Рис. 8.11. Принципова схема для виміру рН:

1 – скляний електрод; 2 – електрод порівняння; 3 – електролітичний ключ; 4 – рН-метр ЛПУ-01

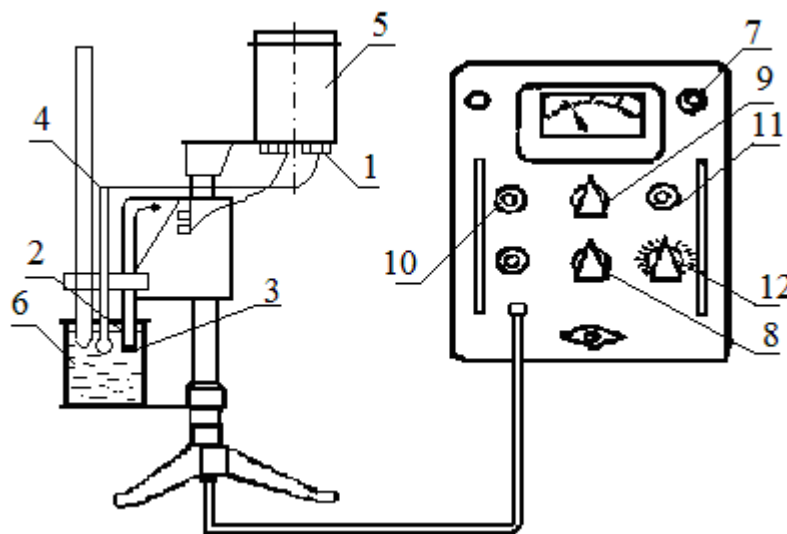


Рис. 8.12. Вимірювальна схема установки для визначення рН:

1 – проточний хлорсрібний електрод; 2 – наконечник хлорсрібного електрода; 3 – гвинт із пористою прокладкою; 4 - скляний електрод; 5 – ємкість для КСІ (нас.); 6 – комірка; 7 – перемикач вмикання ЛПУ – 01; 8 – перемикач виду робіт; 9 – перемикач меж вимірювання; 10 – опір налаштування по буферному розчину; 11 – опір налаштування по крутизні; 12 – опір температурної компенсації

8.4. Електрогравіметричний метод аналізу

В електрогравіметрії розчин, що аналізується, підлягає електролізу і по збільшенню маси електродів визначають кількість речовини, що визначається. В основі електрогравіметричного методу аналізу лежить закон Фарадея

$$m = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F}, \quad (8.12)$$

де m - маса речовини, що виділяється на електроді в процесі електролізу, г; M - молекулярна маса речовини, що виділяється на електроді, г/моль; $Q = I \cdot \tau$ - кількість електрики, Кл; I - сила струму, А; τ - час електролізу, с; n - число електронів, що приймають участь в електрохімічній реакції; F - число Фарадея.

Електрохімічний еквівалент визначається за рівняння

$$M_{i,e} = \frac{M}{n \cdot F}. \quad (8.13)$$

Він показує кількість речовини, яка виділяється на електроді за умови проходження через розчин 1 кулона електрики.

Напруга розкладу речовини при електролізі визначається за рівнянням

$$E_z = \varphi_a - \varphi_{k+I \cdot R} = (\varphi_a + \eta_a) - (\varphi_k - \eta_k) + I \cdot R, \quad (8.14)$$

де E_z - електрорушійна сила зовнішнього джерела струму, В; φ_a і φ_k - відповідно потенціал анода і катода при електролізі, В; η_a і η_k - відповідно анодна і катодна поляризація електродів, В; I - сила струму електролізу, А; R - опір електролізу, Ом.

В електрогравіметричному методі аналізу найчастіше використовують платинові електроди, які повністю задовольняють вимогам, що пред'являються до матеріалу електрода:

1. Електрод не повинен розчинятися ні в процесі електролізу, ні в результаті хімічної взаємодії з речовинами, що присутні в розчині.
2. Електрод не повинен змінювати свій склад при збереженні його на повітрі.
3. Електрод, на якому відбувається осадження металу, що визначається, повинен мати як можна більшу поверхню і як можна меншу масу. Він не повинен заважати перемішуванню розчину. Цим вимогам найбільш повно задовольняють сітчасті електроди.

Розрізняють два основних способи електролізу: з накладенням зовнішньої електрорушійної сили від джерела постійного струму і без накладення зовнішньої електрорушійної сили (внутрішній електроліз).

При накладенні зовнішньої електрорушійної сили виділення речовини на електродах відбувається під дією постійного струму, що отримується від зовнішнього джерела струму. Електрогравіметричний метод з накладенням струму зовні можна використовувати для визначення складу матеріалів, що містять великі кількості компонентів, які визначають. Для виконання аналізу цим методом використовують спеціальну установку, схема якої наведена на рис. 8.13.

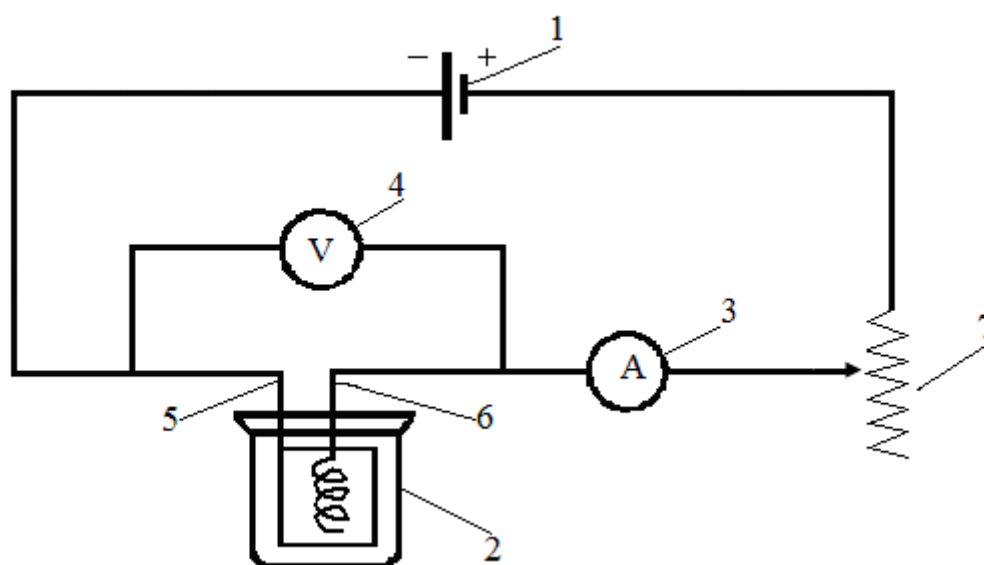


Рис. 8.13. Схема установки для електролізу з накладенням ЕРС від зовнішнього джерела постійного струму:

1 – джерело постійного струму; 2 – реостат; 3 – амперметр;
4 - вольтметр; 5 - катод; 6 – анод; 7 – стакан з розчином, що аналізується

При виконанні аналізу методом внутрішнього електролізу використовують гальванічний елемент, що виробляє власний струм, за рахунок якого відбувається виділення елемента, що визначається, на катоді.

Анод виготовляють з матеріалу з більш негативним потенціалом, ніж потенціал металу, який визначається. Анод і катод коротко замкнені за допомогою клеми, безпосередньо занурюють в розчин, що аналізується. Схема приладу наведена на рис. 8.14.

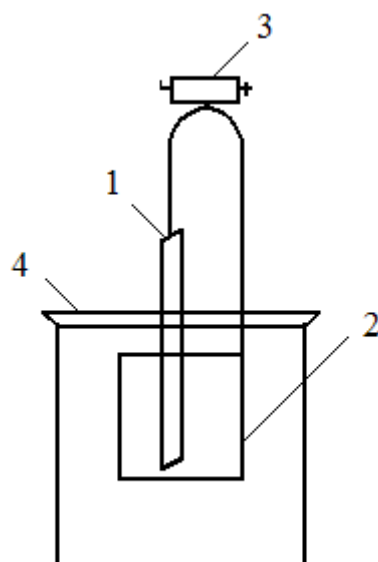


Рис. 8.14. Прилад для аналізу методом внутрішнього електролізу:

1 – анод; 2 – катод; 3 – клемма; 4 – стакан

При внутрішньому електролізі єдиним окислювальним процесом є процес розчинення анода. Звільнені електрони, перебігаючи по провіднику до платинового катода, будуть відновлювати йони металу, осаджуючи їх на катоді.

Метод використовують для визначення невеликих кількостей металу, що знаходиться в розчині, що аналізується.

8.5. Кулонометричний метод аналізу

Кулонометричний метод аналізу ґрунтується на вимірюванні кількості електрики, витраченої на електрохімічне перетворення йонів або елементів, що визначають. Результати аналізу обчислюють за законом Фарадея (8.12). При розрахунках вмісту речовини, яку визначають, дуже часто враховують вихід речовини за струмом (η)

$$m = \frac{I \cdot \tau \cdot M \cdot \eta}{n \cdot F}, \quad (8.15)$$

де η – вихід речовини за струмом, що розраховується за рівнянням

$$\eta = \frac{q_i}{\sum q_i}, \quad (8.16)$$

де q_i – кількість електрики, що витрачена на дану реакцію; $\sum q_i$ - загальна кількість електрики, що пройшла через розчин.

Проводячи будь-яке кулонометричне визначення, треба створити такі умови електролізу, щоб струм витрачався тільки на потрібну нам електрохімічну реакцію і щоб були виключені побічні процеси, які проходять з витратою електрики. Окрім цього, треба точно встановити момент, коли електрохімічна реакція практично повністю закінчиться.

Розрізняють пряму кулонометрію і кулонометричне титрування.

У прямій кулонометрії речовина, яку аналізують, підлягає електрохімічному перетворенню безпосередньо в кулонометричній комірці. Вимірюють за допомогою кулонометрів кількість електрики, витраченої на перебіг електрохімічної реакції, і за законом Фарадея розраховують масу або масову частку речовини.

Пряма кулонометрія здійснюється при постійному потенціалі робочого електрода (рис. 8.15,а).

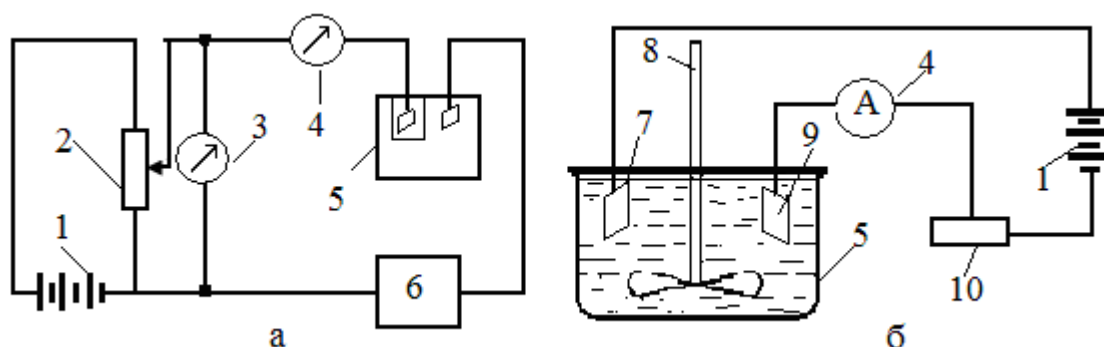


Рис. 8.15. Схема кулонометричного аналізу при постійних потенціалі (а) та силі струму (б):

- 1 – акумуляторна батарея; 2 – потенціометр (розподільник напруги);
- 3 – вольтметр; 4 – амперметр; 5 – кулонометрична комірка;
- 6 – кулонометр; 7 – анод; 8 – мішалка; 9 – катод; 10 – реостат

Струм від акумуляторної батареї за допомогою потенціометра при певному потенціалі, який контролюється вольтметром, подається на кулонометричну комірку. Сила струму у ланцюгу поступово зменшується, оскільки безперервно зменшується концентрація речовини, яку визначають, і в момент повного відновлення (окислення) концентрація йонів становиться близькою до нуля. Це вказує на закінчення електрохімічного процесу. За

допомогою кулонометра вимірюють кількість електрики, що витрачена на окислення (відновлення) йонів, і розраховують кількість речовини.

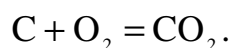
Принципова схема для кулонометричного титрування при постійній силі струму для визначення, наприклад, вмісту Хрому наведена на рис.8.15(б). В кулонометричну комірку для титрування наливають розчин $K_2Cr_2O_7$, що аналізується, та розчин $FeCl_3$. Катод безпосередньо занурюють у розчин, анод – у пористу посудину з розчином KCl . Від акумуляторної батареї за допомогою реостату через розчин пропускають постійний струм, який контролюється амперметром. При цьому на катоді відбувається процес відновлення $Fe^{3+} + 1e^- = Fe^{2+}$. Розчин $K_2Cr_2O_7$ відразу ж окислює утворені йони Fe^{2+} до Fe^{3+} . Перебіг процесу відбувається до тих пір, поки увесь шестивалентний Хром не перейде у трьохвалентний. В цей момент у розчині з'являться надлишкові йони Fe^{2+} , які легко виявити потенціометричним методом.

Кількість електрики, яка витрачається на титрування, дорівнює добутку сили струму на тривалість його перебігу.

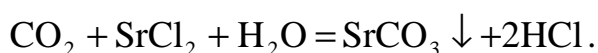
Таким чином, в цьому виді кулонометричного аналізу титрування проводять речовиною, яка утворюється (генерується) в розчині, що титрується, в результаті реакції відновлення або окислення і взаємодіє з йонами, які аналізують.

Кулонометричний метод титрування покладений в основу експрес-аналізаторів АН-29 і АН-160, схема якого зображена на рис. 8.16. Вони призначені для визначення вмісту Вуглецю в сталі та сплавах. В цих аналізаторах використовують метод автоматичного кулонометричного титрування за величиною рН розчину.

Наважку металу спалюють у трубчастій печі у потоці чистого кисню. При цьому весь кисень окислюється до CO_2



Безперервний потік кисню виносить CO_2 з печі в електролітичну комірку датчика експрес-аналізатора, де розчин $SrCl_2$ поглинає CO_2 , визиваючи цим збільшення концентрації йонів H^+ .



При цьому зменшується рН розчину, що фіксується рН-метром. Зміна електрорушійної сили електродної системи рН-метра приводить до зміни сили струму на виході підсилювача рН-метра. В результаті цього спеціальний регулятор, з'єднаний з виходом рН-метра, автоматично включає джерело стабілізованого генераторного струму. Генераторний струм протікає до тих пір, поки не будуть нейтралізовані всі йони H^+ , які розряджаються на катоді з утворенням молекулярного водню. При цьому рН розчину досягає певних значень. Кількість електрики, яка витрачена на титрування (повернення до вихідних значень рН), пов'язана з кількістю поглинутого CO_2 і, відповідно, із вмістом Вуглецю у пробі металу. Результат аналізу автоматично з'являється на екрані приладу. Час виконання аналізу продовжується 1 хвилину.

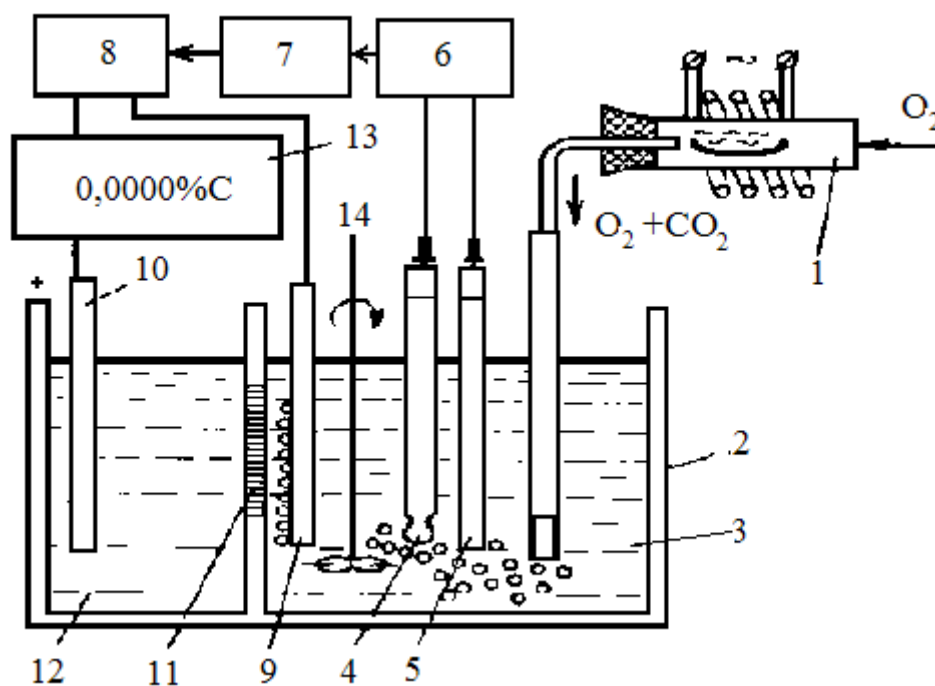


Рис. 8.16. Схема роботи експрес-аналізатора для кулонометричного визначення вмісту вуглецю в металі:

- 1 – трубчаста піч; 2 – електролітична комірка; 4, 5 – електроди;
- 6 – рН-метр; 7 – регулятор; 8 – джерело стабілізованого генераторного струму; 9 – катод; 10 – анод; 11 – перегородка, що не є перешкодою для проникнення струму; 12 – допоміжний розчин, що містить KCl і $K_4[Fe(CN_6)]$; 13 – кулонометр – інтегратор струму; 14 - мішалка

Кулонометричне титрування ґрунтується на реакції речовини, що визначається, з титрованим розчином, який отримується при електролізі спеціально підібраного розчину безпосередньо в кулонометричній комірці. Через те, що титрований розчин генерується в кількості, яка точно відповідає еквівалентному вмісту речовини, що визначається, то по кількості електрики, витраченої на генерацію титранту, можна розраховувати вміст речовини, що аналізується.

Кулонометричне титрування характеризується великою точністю (0,1-0,5%) і чутливістю ($10^{-7}\%$) при концентрації розчинів до 10^{-6} моль/л. Метод не потребує попереднього приготування стандартних (титрованих) розчинів, градуйованих графіків, дозволяє використовувати нестійкі розчини, може бути легко автоматизованим.

8.6. Полярографічний метод аналізу

В основі цього методу лежить отримання і вивчення вольт-амперних кривих (полярограм). Вольт-амперні криві отримують при електровідновленні або електроокисненні речовини, що аналізують, на поверхні електрода. Між концентрацією речовини, що аналізується, в розчині і граничним дифузійним струмом на ртутному електроді є пропорційна залежність, яка виражається рівнянням Ільковича

$$I = 605n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6} \cdot C, \quad (8.17)$$

де I - граничний дифузійний струм, мкА; n - кількість електронів, що приймає участь в електродному процесі; m - маса ртуті, що витікає з капіляра за 1с, мг; τ - час витікання краплі ртуті, с; C - концентрація речовини, що визначається, моль/л.

В полярографії використовують лінійну залежність граничного струму від концентрації

$$I = k \cdot C, \quad (8.18)$$

де $k = 605n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6}$.

Принципова схема установки для зняття поляризаційних кривих і вид отриманих полярограм для розчинів різної концентрації наведені на рис.8.17,а.

Струм від акумулятора подається на реостат, за допомогою якого через гальванометр подають безперервно зростаючу напругу на електролітичну комірку, яка містить ртутний капаючий катод (індикаторний електрод), ртутний анод, що має велику поверхню (електрод порівняння), та розчин, що аналізується. Фіксуючи силу струму, який проходить через електролітичну комірку, в залежності від напруги, отримують вольт-амперні криві – полярограми, що відповідають розчинам з різною концентрацією речовини, що визначається (рис. 8.17.б)

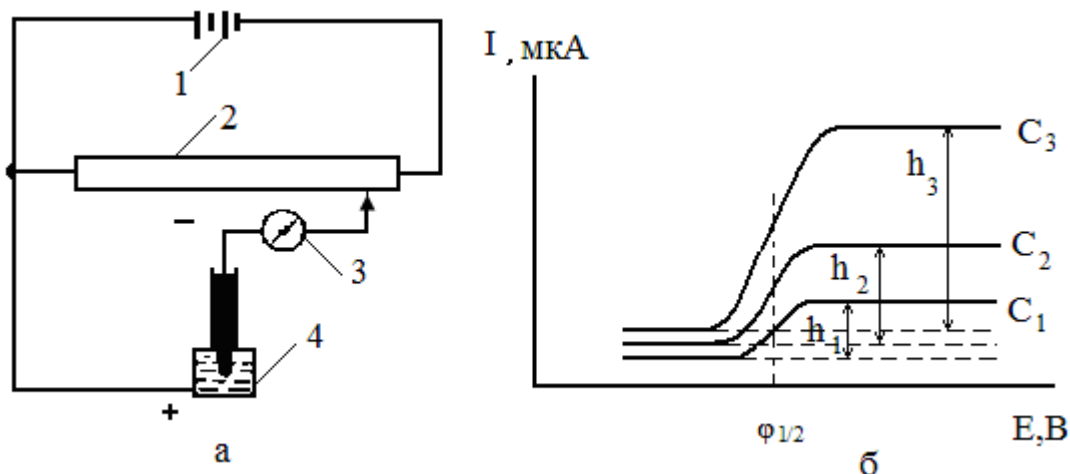


Рис. 8.17. Принципова схема установки (а) для зняття поляризаційних кривих (б):

1 – акумулятор; 2 – реостат; 3 – гальванометр; 4 – електролітична комірка

Полярографічна хвиля характеризує не тільки кількість речовини, що визначається, але і її хімічну природу. Граничний дифузійний струм характеризує висоту хвилі (h) і концентрацію речовини, яка аналізується. Потенціал півхвилі ($\phi_{1/2}$) є якісною характеристикою присутніх у розчині йонів. Потенціал півхвилі – це потенціал середини полярографічної хвилі. Він залежить від хімічної природи йонів і є довідниковою величиною.

Для кількісних розрахунків вмісту речовини в розчині, що аналізується, використовують декілька методів: розрахунок за рівнянням Ільковича, метод стандартних розчинів, метод градуйованих графіків, метод додатків.

У методі стандартних розчинів користуються формулою

$$C_x = \frac{C_{ст.} \cdot h_x}{h_{ст.}}, \quad (8.19)$$

де C_x і $C_{ст.}$ - відповідно концентрації розчину, що аналізується, і стандартного розчину, моль/л; h_x і $h_{ст.}$ - відповідно висота полярографічної хвилі розчину, що аналізується, і стандартного розчину, мм.

У методі додатків розраховують вміст речовини за рівнянням

$$C_x = \frac{C_{ст.} \cdot V_{ст.} \cdot h_x}{(h_{x+ст.} - h_x) \cdot V_x} \quad \text{або} \quad m_x = \frac{C_{ст.} \cdot V_{ст.} \cdot h_x}{h_{x+ст.} - h_x}, \quad (8.20)$$

де $V_{ст.}$ і V_x - відповідно об'єми стандартного розчину і розчину, що аналізується, мл; h_x і $h_{x+ст.}$ - висота полярографічної хвилі розчину, що аналізується, і цього ж розчину з додаванням стандартного розчину, мм.

Метод градуйованого графіка ґрунтується на визначенні вмісту речовини за допомогою градуйованого графіка, що представляє залежність висоти полярографічної хвилі від концентрації стандартного розчину.

Амперометричне титрування – це різновид полярографічного аналізу. Метод базується на залежності дифузійного струму від концентрації речовини, яка приймає участь в електродному процесі і обумовлює дифузійний струм.

Якщо при полярографічному аналізі необхідно, щоб електродну реакцію давав йон, що визначається, то при амперометричному титруванні це не обов'язково. Достатньо, щоб на електроді окислювався або відновлювався один з учасників реакції, що протікає при титруванні. Точку кінця титрування знаходять по різкій зміні дифузійного струму, який проходить через розчин при постійній напрузі. Титрування припиняють, вимірюють об'єм титрованого розчину, який було витрачено на реакцію з речовиною, що визначається, і розраховують вміст речовини в розчині, що аналізується.

Широке використання амперометричного титрування обумовлене суттєвими перевагами цього методу. Він дуже простий в апаратурному відношенні і для його виконання не потрібна спеціальна техніка. Ряд обмежень, що існують в полярографічному аналізі, наприклад, погана відтворюваність при роботі з твердими мікроелектродами, в амперометрії не важливі, оскільки метод є відносним – треба тільки слідкувати за зміною струму в ході одного титрування. Абсолютні значення струму при титруванні другої аналогічної проби можуть бути іншими. По цим же причинам не потрібне і точне калібрування гальванометра, так як значення струму можна просто визначити за поділками шкали. На відміну від потенціометричних

методів в амперометрії не потрібні багаторазові відліки в ході титрування, особливо поблизу точки еквівалентності, для побудови кривої титрування. Навпаки, оскільки відхилення від лінійних залежностей особливо великі саме в цій області, при титруванні в амперометрії достатньо отримати декілька точок на початку і при значному надлишку титранта. Це дозволяє побудувати дві похилі лінії на графіку, точка перетину яких відповідає точці еквівалентності. Метод характеризується дуже високою чутливістю, яка дозволяє титрувати розчини з концентраціями $10^{-3} \div 10^{-4} \text{ M}$, а в окремих випадках до 10^{-8} M .

Криві амперометричного титрування мають вигляд

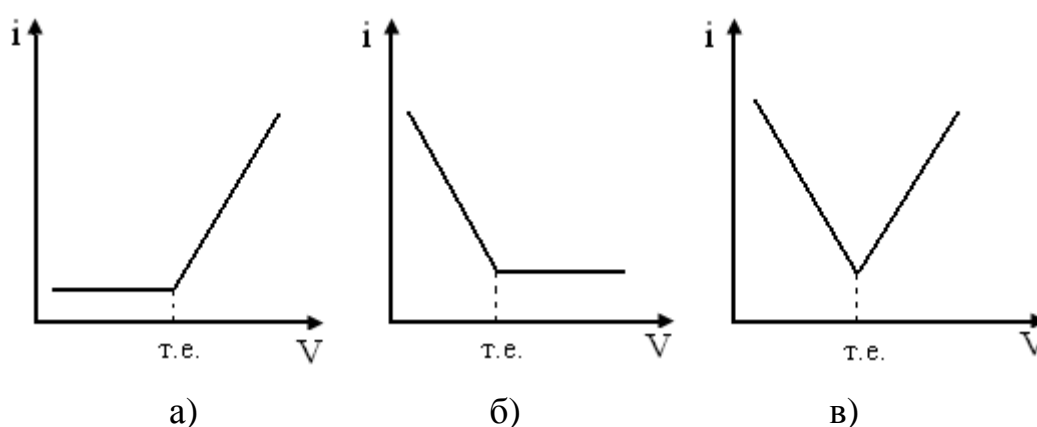


Рис. 8.18. Криві амперометричного титрування, коли електродну реакцію дає:

- а) титрант; б) речовина, що титрується; в) речовина, що титрується, і титрант

8.7. Розв'язування типових задач

Задача 1. Потенціал водневого електрода, зануреного в розчин CH_3COOH , вимірний відносно насиченого каломельного електрода при 298K, дорівнює 0,528В. Визначте концентрацію йонів H^+ в розчині і рН цього розчину. $\varphi_{\text{нас., кал.}} = 0,2438 \text{ В}$.

Розв'язування. Схема гальванічного елемента має вигляд



Електрорушійну силу цього елемента можна розрахувати за рівнянням

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}},$$

де φ_K - потенціал катода (каломельний електрод), В; φ_A - потенціал анода (водневий електрод), В.

Звідси потенціал водневого електрода дорівнює

$$\varphi_A = \varphi_K - E = 0,2438 - 0,528 = -0,2842 \text{ В.}$$

Концентрацію йонів H^+ у розчині можна визначити, виходячи з рівняння Нернста

$$\varphi_{2H^+/H_2} = \varphi_{2H^+/H_2}^{\circ} + 0,0591 \lg[H^+].$$

Потенціал стандартного водневого електрода дорівнює нулю. Тоді

$$\lg[H^+] = \frac{\varphi_{2H^+/H_2}}{0,059} = -\frac{0,2842}{0,059} = -4,82,$$

$$\text{а } [H^+] = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Оскільки $-\lg[H^+] = 4,82$, то $\text{pH} = -\lg[H^+] = 4,82$.

Задача 2. Наважку сплаву, що містить Ферум, масою 1,2000г розчинили, після відповідної обробки довели об'єм розчину до 50мл. 10мл цього розчину відтитрували 0,1н розчином $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. Визначте масову частку Феруму в сплаві за результатами потенціометричного титрування

$V_{\text{Ce}(\text{SO}_4)_2}$, мл	2,0	10,0	18,0	19,8	20,0	20,2	22,0	26,0
φ , В	0,712	0,771	0,836	0,889	1,10	1,332	1,391	1,400

Розв'язування. За результатами потенціометричного титрування побудуємо криву титрування, рис. 8.19 і визначимо об'єм титранту, який пішов на титрування розчину, що аналізується.

З графіка видно, що об'єм титрованого розчину, який було витрачено на реакцію з речовиною, що визначається, $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} = \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$ дорівнює 20,2мл $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$.

Масову частку Феруму визначимо за рівнянням

$$w\%,_{\text{Fe}} = \frac{C_i \cdot V_i \cdot M_{e,\text{Fe}} \cdot V_k \cdot 100}{m_{\text{нав.}} \cdot 1000 \cdot V_{\text{ал.}}} = \frac{20,2 \cdot 0,1 \cdot 56 \cdot 50 \cdot 100}{1,2 \cdot 1000 \cdot 10} = 46,7 \%$$

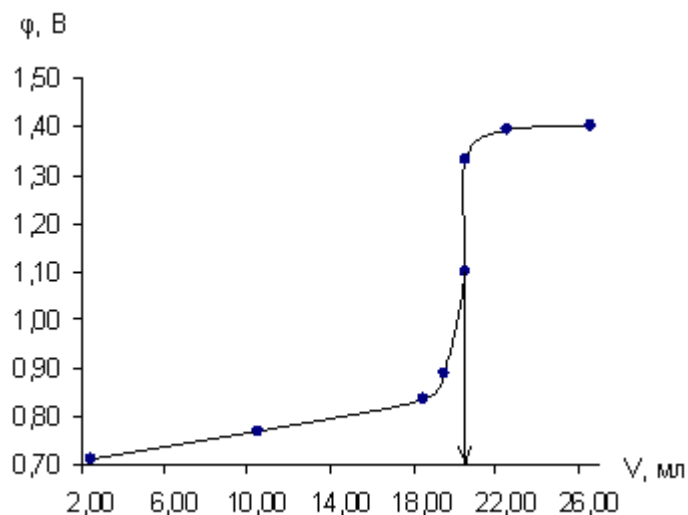


Рис. 8.19. Залежність потенціалу розчину, що аналізується, від об'єму титрованого розчину

Задача 3. Через розчин Кобальт хлориду проходив струм силою 2,5А на протязі 40 хвилин. Вкажіть, які речовини будуть виділятися на катоді та аноді в процесі електролізу? Скільки грамів твердої речовини і мілілітрів газу виділиться на катоді та аноді за нормальних умов?

Розв'язування. Оскільки електролізу піддається електроліт, що дисоціює за схемою



то на катоді відновлюються йони Co^{2+} : $\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Co}$, а на аноді окислюються йони Cl^- : $2\text{Cl}^- = \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$.

Отже, на катоді виділяється металевий Кобальт, а на аноді – газоподібний Хлор.

Розрахунки кількості речовин, що виділились на електродах, виконаємо за допомогою закону Фарадея

$$m_{\text{Co}} = \frac{I \cdot \tau \cdot M_{\text{Co}}}{n \cdot F} = \frac{2,5 \cdot 40 \cdot 60 \cdot 59}{2 \cdot 96500} = 1,834 \text{ г},$$

$$m_{\text{Cl}_2} = \frac{2,5 \cdot 40 \cdot 60 \cdot 71}{2 \cdot 96500} = 2,21 \text{ г}.$$

Оскільки 71г Cl_2 займає об'єм 22,4л за нормальних умов, то 2,21г Cl_2 займе об'єм X л.

$$X = \frac{2,21 \cdot 22,4}{71} = 0,697 \text{ л} = 697 \text{ мл}.$$

Задача 4. Наважку сплаву масою 0,5000г розчинили в 100мл кислоти. 20мл цього розчину після відповідної обробки розбавили до 50мл і зняли полярограму, висота хвилі якої складала 30мм. Потім у цей же розчин додали 1мл стандартного розчину, що має концентрацію йонів Cd^{2+} 10мг/мл. Висота полярографічної хвилі при цьому складала 55мм. Визначте масову частку Кадмію в сплаві.

Розв'язування. Масу Кадмію розрахуємо за рівнянням

$$m_{Cd} = \frac{C_{ст.} \cdot V_{ст.} \cdot h_x}{h_{x+ст.} - h_x} = \frac{10 \cdot 1 \cdot 30}{55 - 30} = 15 \text{ мг} = 15 \cdot 10^{-3} \text{ г.}$$

Масова частка Кадмію становитиме

$$w_{Cd, \%} = \frac{m_{Cd} \cdot V_{к.} \cdot 100}{m_{нав.} \cdot V_{ал.}} = \frac{15 \cdot 10^{-3} \cdot 100 \cdot 100}{0,5 \cdot 20} = 15 \text{ \%}.$$

Задача 5. За результатами полярографічного аналізу розчину, що вміщує йони Галію, побудуйте полярограму та визначте потенціал півхвилі за допомогою полярограми.

-φ, В	0,50	0,70	0,80	0,90	1,00	1,10	1,20	1,30	1,40	1,50
I, мкА	20	20	50	80	120	170	190	210	220	220

Розв'язування. За експериментальними даними побудуємо полярографічну хвилю.

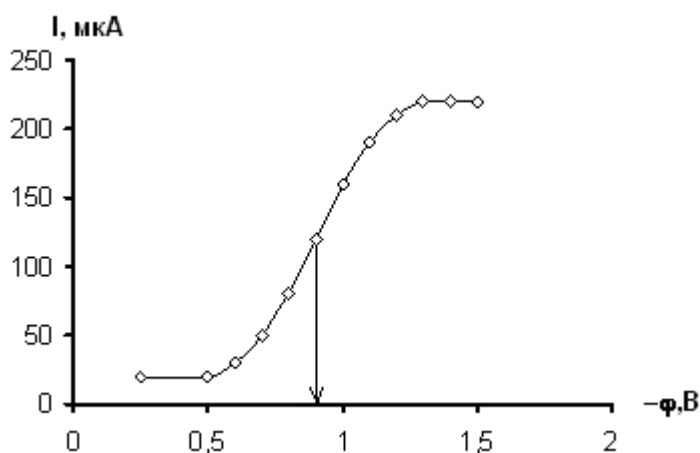


Рис. 8.20. Залежність сили дифузійного струму від потенціалу розчину

Потенціал півхвилі – це потенціал середини полярографічної хвилі. Він дорівнює $\phi_{1/2} = -0,9\text{В}$.

Задача 6. Наважку іридій-паладієвого сплаву масою 0,1000г розчинили і після відповідної обробки розбавили до 100мл. Потім 5мл цього розчину відтитрували при $\phi = 1\text{В}$ 0,01н розчином тіооксину. Отримали наступні дані

V, мл	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
I, мкА	5	18	38	52	55	55	55	65	80	100

Визначте масову частку Іридію та Паладію в сплаві, враховуючи, що спочатку з реактивом взаємодіє Іридій, а потім Паладій.

Розв'язування. За отриманими даними побудуємо графік залежності $I = f(V)$, рис. 8.21.

За допомогою графіка визначимо об'єм розчину (V_1), який було витрачено на титрування Іридію, і об'єм розчину (V_2), який було витрачено на титрування загальної кількості Іридію та Паладію. Різниця $V_2 - V_1$ - це об'єм тіооксину, витрачений на титрування Паладію.

$$V_2 - V_1 = 0,7 - 0,23 = 0,47 \text{ мл.}$$

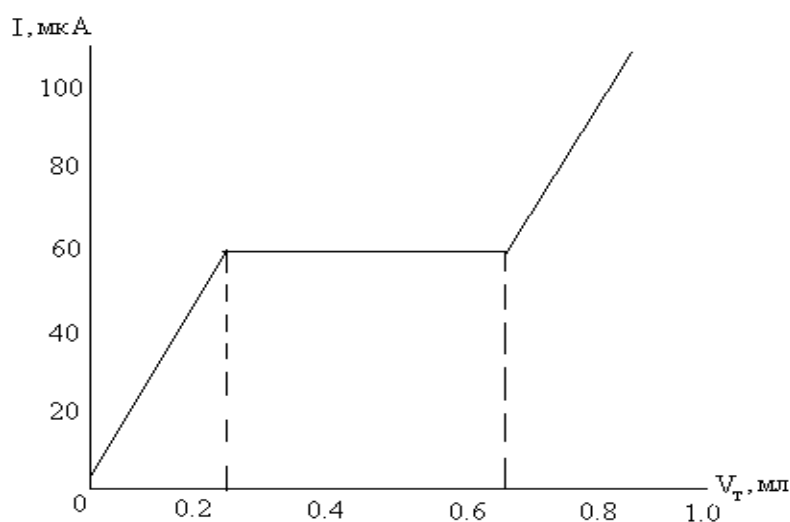


Рис. 8.21. Залежність сили струму від об'єму титранту

Масові частки Іридію та Паладію розрахуємо за рівняннями

$$w_{\text{Ir}}, \% = \frac{C_{\text{титр.}} \cdot V_{\text{титр.}} \cdot M_{\text{e, Ir}} \cdot V_{\text{к}} \cdot 100}{m_{\text{нав.}} \cdot V_{\text{ал.}} \cdot 1000} = \frac{0,01 \cdot 0,23 \cdot 192 \cdot 100 \cdot 100}{0,1 \cdot 5 \cdot 1000} = 8,8 \%,$$

$$w_{Pd}, \% = \frac{C_{\text{титр.}} \cdot V_{\text{титр.}} \cdot M_{e, Pd} \cdot V_k \cdot 100}{m_{\text{нав.}} \cdot V_{\text{ал.}} \cdot 1000} = \frac{0,01 \cdot 0,47 \cdot 106 \cdot 100 \cdot 100}{0,1 \cdot 5 \cdot 1000} = 9,96 \%$$

8.8. Задачі для самостійної роботи

1. Розрахуйте потенціал мідного електрода, зануреного в 0,001М розчин $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0,336\text{В}$.

2. Обчисліть потенціал точки еквівалентності в реакції потенціометричного титрування $\text{Fe}^{2+} + \text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$. $\varphi_{\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}}^{\circ} = 0,9994\text{В}$, $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 0,77\text{В}$.

3. Наважку сплаву кольорового металу масою 2,5000г розчинили і об'єм розчину довели до 50мл. Розрахуйте масову частку Плюмбуму в сплаві, якщо висота хвилі на його полярограмі дорівнює 6мм, а на полярограмі стандартного розчину, який вміщує 10^{-6}г/мл Плюмбуму, складає 8мм.

4. Обчисліть час, необхідний для повного виділення Кадмію при електролізі 20мл 0,2н розчину CdSO_4 при силі струму 0,1А, якщо вихід Кадмію за струмом складає 93%. $M_{\text{Cd}} = 112,4\text{г/моль}$.

5. При титруванні 5мл розчину NaCl 0,15н розчином AgNO_3 були отримані наступні результати

V, мл	15	17	19	19,5	19,9	20	20,1	20,5	22
φ, В	0,328	0,342	0,370	0,388	0,428	0,517	0,606	0,646	0,655

Визначте концентрацію NaCl в розчині.

6. Електрорушійна сила гальванічного елемента $\text{Co}/\text{Co}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{AgCl}/\text{Ag}$ при 25°C дорівнює 0,524В. $\varphi_{\text{Cl}^-, \text{AgCl}/\text{Ag}}^{\circ} = 0,22\text{В}$, $\varphi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^{\circ} = -0,28\text{В}$. Розрахуйте концентрацію йонів Co^{2+} у розчині.

7. Електрорушійна сила гальванічної системи, що складається з насиченого каломельного (електрод порівняння) і срібного (індикаторний) електродів при 25°C дорівнює 0,491В. Визначте концентрацію йонів Ag^+ у розчині.

$$\varphi_{\text{нас. кал.}} = 0,2438\text{В}; \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} = 0,799\text{В}.$$

8. Визначте потенціал срібного електрода в розчині, насиченому відносно AgBr з концентрацією йонів Br^- , що дорівнює 1 моль/л. $\text{DP}_{\text{AgBr}} = 5,3 \cdot 10^{-13}$; $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = 0,799\text{В}$.

9. Розрахуйте потенціал платинового електрода в розчині 1М кислоти, що вміщує 0,2М $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ і 0,1М Cr^{3+} відносно стандартного водневого електрода і насиченого каломельного електрода. $\varphi_{\text{нас.кал.}} = 0,2438\text{В}$; $\varphi_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}}^\circ = 1,33\text{В}$.

10. Е розчин занурені два електроди: індикаторний – срібний і електрод порівняння – нормальний водневий. Обчисліть електрорушійну силу гальванічного елемента, якщо концентрація йонів Ag^+ в розчині дорівнює 0,1 моль/л. $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = 0,799\text{В}$.

11. Через розчин Нікол хлориду проходить струм силою 3,5А протягом 40 хвилин. Обчисліть, скільки грамів твердої речовини і мілілітрів газу виділяться на електродах за нормальних умов? Вкажіть, які речовини виділятимуться на катоді та аноді? Напишіть електродні реакції.

12. При електролізі розчину AgNO_3 струмом силою 1,5А маса катода збільшилась на 4г. Визначте час перебігу електродної реакції при електролізі.

13. При проходженні через розчин струму силою 1,5А протягом 30 хвилин на катоді виділилось 1,071г металу. Обчисліть атомну масу металу та визначте сам елемент.

14. Наважку цинкової руди масою 1,4000г перевели в розчин і повністю виділили з нього Цинк на катоді за 15 хвилин. Сила струму 1,0А. Розрахуйте масу Цинку та його масову частку у вигляді ZnO в руді.

15. Наважку срібного сплаву масою 2,1550г розчинили і після відповідної обробки довели об'єм розчину до 100мл. При потенціометричному титруванні 25мл цього розчину 0,105М розчином NaCl отримали наступні результати

$V_{\text{NaCl}}, \text{мл}$	16,0	18,0	19,0	19,5	19,9	20,0	20,1	20,5	21,0
$\varphi, \text{мВ}$	689	670	652	634	594	518	440	401	383

Побудуйте криву титрування, знайдіть об'єм Натрій хлориду, витрачений на титрування, обчисліть масову частку Аргентуму в сплаві.

16. Наважку бронзи масою 0,7500г розчинили, об'єм розчину довели до 200мл. Потім провели потенціометричне титрування 20мл розчину, який

аналізується, розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ з титром за Купрумом, що дорівнює 0,01664г/мл. Визначте масову частку Купруму в сплаві, якщо при потенціометричному титруванні отримали наступні дані

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$, мл	1,5	1,9	2,0	2,05	2,08	2,1	2,12	2,20
ϕ , мВ	475	445	424	405	382	305	186	162

17. Наважку сталі масою 1,0150г розчинили, після відповідної обробки об'єм розчину довели до 100мл. Потім 20мл розчину, який аналізується, відтитрували 0,0985н розчином солі Мора і отримали наступні дані

V_{FeSO_4} , мл	3,0	4,0	4,5	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	9,5	10,0	10,5
ϕ , мВ	930	920	700	520	500	480	460	440	420	360	300

Побудуйте криву потенціометричного титрування та розрахуйте масову частку Мангану і Ванадію в сталі, знаючи, що перший стрибок потенціалу на кривій титрування відповідає точці кінця титрування Мангану, а другий – сумі Мангану і Ванадію.

18. Наважку манганової руди масою 1,0000г розчинили і після відповідної обробки об'єм розчину довели до 100мл. Потім 25мл розчину, який аналізували, відтитрували розчином солі Мора з титром за Манганом, що дорівнює 0,0002564г/мл і отримали наступні дані

V_{FeSO_4} , мл	7,0	8,0	9,0	10,0	10,5	11,0	11,5	12,0	13,0
ϕ , мВ	950	940	930	920	700	520	500	480	470

Розрахуйте масову частку Мангану в руді.

19. При проведенні полярографічного аналізу розчину, що вміщує йони Cd^{2+} , на фоні амонійно-аміачного розчину з використанням ртутного капаючого електрода отримані наступні дані

$-\phi$, В	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	1,0
h, мм	2	2	3	3,5	4,5	25	45	46	47

Визначте потенціал півхвилі Кадмію графічним методом.

20. При зніманні полярограми розчину Галію на фоні Трилону Б отримані результати

ϕ , В	0,5	0,65	0,675	0,70	0,725	0,750	0,775	0,800	0,900
I, мкА	0	1,1	3,6	6,9	15,0	26,8	35,8	41,0	45,0

Визначте потенціал півхвилі графічним методом, враховуючи, що граничний дифузійний струм дорівнює 45мкА.

21. Розрахуйте концентрацію йонів Zn^{2+} в розчині полярографічним методом, якщо $m=2\text{мг/с}$; $D=0,42\cdot 10^{-5}\text{см}^2/\text{с}$; $\tau=4,4\text{с}$; $I=10\text{мкА}$.

22. При визначенні домішки Плюмбуму в металевому Алюмінії наважку сплаву масою 2,5000г розчинили, перенесли в мірну колбу на 50мл і довели об'єм водою до позначки. Висота полярографічної хвилі цього розчину дорівнює 10,0мм. При полярографуванні стандартних розчинів Плюмбуму отримані наступні результати

$C_{Pb} \cdot 10^6, \text{г/мл}$	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
h, мм	4,0	8,0	12,0	16,0	20,0

Визначте масову частку Плюмбуму в розчині.

23. Наважку сталі масою 0,1000г, що вміщує Купрум, розчинили і довели об'єм розчину до 25мл. Аліквоту цього розчину в 5мл розбавили фоном до 25мл, зняли полярограму і отримали висоту хвилі 37,5мм. Розрахуйте масову частку Купруму в сталі, якщо при полярографуванні 5мл стандартного розчину Купруму з титром 0,000064г/мл, після розведення фоном до 25мл отримали полярограму з висотою хвилі, що дорівнює 30,0мм.

24. Для визначення вмісту Плюмбуму в цинковій руді наважку руди масою 1,000г розчинили і після відповідної обробки об'єм розчину довели до 200мл. Зняли полярограму 20мл цього розчину, отримавши висоту полярографічної хвилі 25мм. Потім у розчин додали 5мл 0,08М розчину Плюмбуму і отримали хвилю висотою у 35мм. Визначте масову частку Плюмбуму в руді.

25. Розрахуйте концентрацію йонів Zn^{2+} (г/мл) в розчині, що аналізується, якщо при амперометричному титруванні 1мл цього розчину розчином $K_4[Fe(CN)_6]$ з титром за Цинком 0,00244г/мл отримані наступні дані

$V_{K_4[Fe(CN)_6]}, \text{мл}$	0,0	0,2	0,4	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
I, мкА	30	29	31	32	32	60	137	220	300

26. Визначте концентрацію йонів Fe^{3+} і Cu^{2+} (г/мл) в розчині, який аналізується, якщо при амперометричному титруванні 2мл цього розчину 0,015М розчином меркаптохіноліту отримані наступні дані

V, мл	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2
I, мкА	15	20	25	30	35	40	50	50	50	55	65	85	100

При виконанні аналізу спочатку електрохімічну реакцію з реактивом дають йони Fe^{3+} , а потім меркаптохіноліт взаємодіє з йонами Cu^{2+} .

27. Наважку залізної руди 1,0000г розчинили і після відповідної обробки відтитрували 0,05н розчином $K_2Cr_2O_7$. Обчисліть масову частку Феруму в руді за результатами амперометричного титрування

$V_{K_2Cr_2O_7}$, мл	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4
I, мкА	100	80	60	40	20	10	10	10

28. Визначте масову частку Плюмбуму в руді, якщо після розчинення наважки руди масою 1,0000г об'єм розчину довели до 100мл. Після цього 10мл розчину відтитрували 0,05н розчином Натрій сульфату і отримали наступні дані

$V_{Na_2SO_4}$, мл	0,0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
I, мкА	215	163	113	60	40	39	38

29. При електролізі розчину, який отримали при розчиненні наважки сплаву масою 1,5000г, струмом силою 0,2А протягом 60 хвилин на катоді виділився Купрум, а на аноді – плюмбум (IV) оксиду. Визначте масову частку Купруму і плюмбум (IV) оксиду в сплаві.

30. При електролізі розчину Кадмій хлориду на аноді виділилось 600мл газу за нормальних умов. Визначте масу Кадмію, що виділилась на катоді.

9. ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

В аналітичному контролі продукції чорної металургії найбільш широко використовують оптичні методи, які базуються на вивченні взаємодії електромагнітних випромінювань з речовиною, що аналізується.

У залежності від природи взаємодії електромагнітних випромінювань з речовинами, що аналізують, розрізняють:

1. Абсорбційний спектральний аналіз, що ґрунтується на вивченні поглинання речовиною, що аналізують, електромагнітних випромінювань від стороннього джерела. До нього відносяться молекулярний спектральний аналіз (фотометрія) і атомно-абсорбційний спектральний аналіз.

2. Емісійний спектральний аналіз, в основі якого лежить вивчення електромагнітних випромінювань, що випромінюються речовиною, що аналізують, під дією високих температур або рентгенівських променів. До цієї групи методів відносяться атомно-емісійний спектральний аналіз і рентгеноспектральний аналіз. Для цих методів характерні універсальність,

висока чутливість, точність і швидкість. Усі методи дозволяють автоматизувати аналіз і являються експресними.

9.1. Фотометричний метод аналізу

Фотометричний метод аналізу ґрунтується на вибіркового поглинанні молекулами речовини, що аналізується, електромагнітних випромінювань різних областей спектра.

Метод складається з двох етапів:

1. Проведення хімічної реакції, яка переводить компонент, що аналізують, у забарвлену сполуку. Необхідно, щоб забарвлена сполука була міцною і мала постійний склад, а колір її був інтенсивним. Реакції повинні бути чутливими і вибіркковими.
2. Вимірювання поглинання світла забарвленим розчином за допомогою приладів або візуально.

Залежність між інтенсивністю забарвлення розчину і вмістом забарвленої сполуки у цьому розчині виражається законом Бугера – Ламберта – Бера

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot C, \quad (9.1)$$

де A - оптична густина забарвленого розчину; l - товщина поглинаючого шару забарвленого розчину, см; I_0 і I - відповідно інтенсивність світлового потоку, що падає на забарвлений розчин та що пройшов крізь нього; C - молярна концентрація розчину, моль/л; ε - молярний коефіцієнт поглинання, л/моль·см. Як видно з рівняння (9.1), молярний коефіцієнт поглинання чисельно дорівнює оптичній густині одномольного розчину при товщині поглинаючого шару 1см. Молярний коефіцієнт поглинання не залежить від концентрації розчину, товщини поглинаючого шару і інтенсивності освітлення. Чим більше значення має молярний коефіцієнт поглинання, тим чутливішою є реакція.

Оптичну густину вимірюють за допомогою фотоколориметра, схема якого наведена на рис. 9.1.

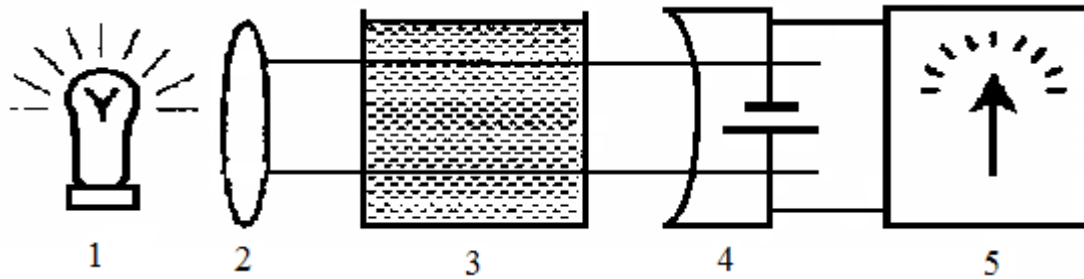


Рис. 9.1. Схема фотоколориметра:

1 – джерело світла; 2 – світлофільтр; 3 – кювета з забарвленим розчином; 4 – фотоелемент; 5 – реєструючий прилад

Світловий потік проходить через світлофільтр, який виділяє монохроматичний пучок світла, що максимально поглинається забарвленим розчином у кюветі, і падає на фотоелемент, збуджуючи в ньому електричний струм, сила якого змінюється залежно від освітлення. Струм від фотоелемента проходить через гальванометр, відхиляючи його стрілку. За допомогою ФЕКа проводять дослідження тільки у видимій області спектра.

Більш чутливими приладами є спектрофотометри: СФ – 4; СФ – 16; СФ – 26; СФ – 46, які дозволяють проводити дослідження в УФ, ІК та видимій області спектра. Для повсякденного використання у виробничих лабораторіях, лабораторіях по проведенню контролю якості продукції, екологічних та клінічних дослідів на сьогодні як вітчизняна, так і закордонна промисловості пропонують найсучасніші прилади, але принципова схема цих приладів практично не відрізняється від класичної (рис.9.2).

Сучасні прилади стабілізуються по напругі та температурі, що гарантує точні виміри з моменту вмикання та протягом багатьох годин роботи приладу (в приладах перших поколінь необхідно було проводити прогрів протягом 30 - 40 хвилин). Невелика кількість рухомих частин у приладах гарантує надійну роботу. Крокові двигуни контролюються програмним забезпеченням і приводять до руху фільтри, дзеркала, решітку, забезпечують вибір ширини щілини. Загальний вигляд сучасного спектрофотометру наведений на рис. 9.3.

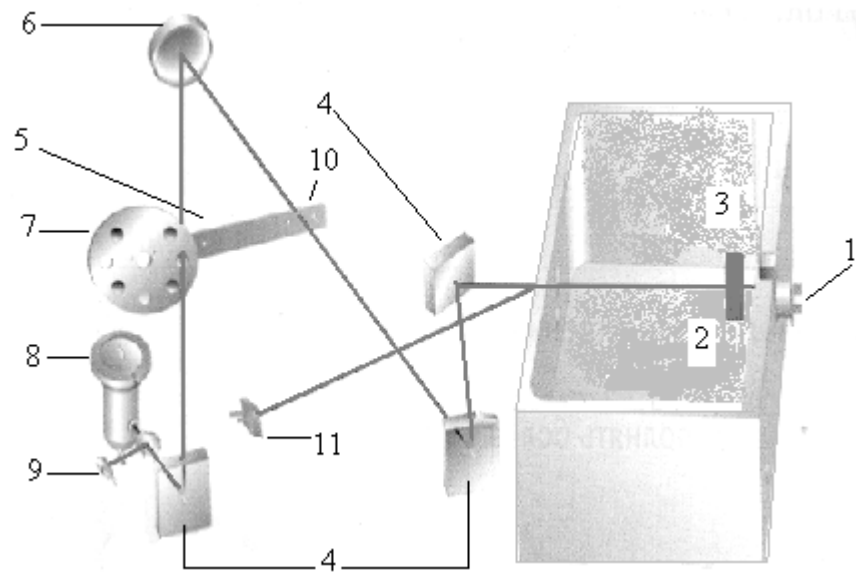


Рис. 9.2. Оптична схема спектрофотометра SPECORD® 50:
 1 – детектор; 2 – відділення для зразків; 3 – кювета зі зразком;
 4 – вкрите кварцом дзеркало; 5 – вхідна щілина; 6 – угнута
 дифракційна решітка; 7 – світлофільтри; 8 – дейтерієва лампа;
 9 – галогенна лампа; 10 – вихідна щілина; 11 – детектор порівняння

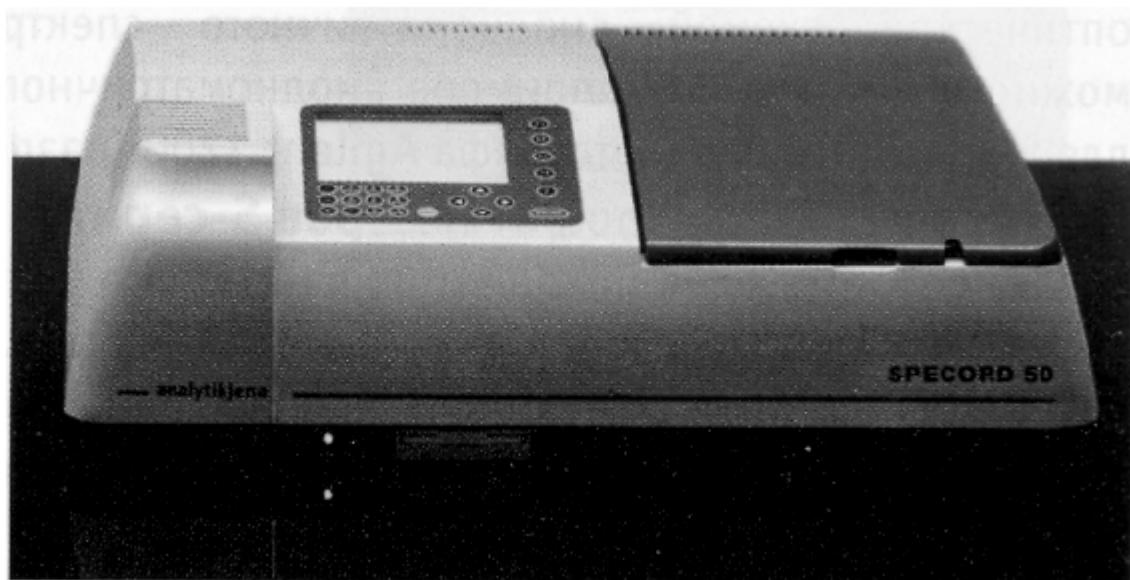


Рис.9.3. УФ – Вид спектрофотометра SPECORD® 50 із
 вбудованим ПК

Вміст речовини у розчині за результатами фотометричного аналізу можна розрахувати різними методами.

Використовуючи метод стандартів, концентрацію розчину, що аналізується, розраховують за формулою

$$C_x = \frac{C_{ст.} \cdot A_x}{A_{ст.}}, \quad (9.2)$$

де C_x і $C_{ст.}$ - відповідно концентрації розчину, що аналізується, і стандартного розчину, моль/л; A_x і $A_{ст.}$ - відповідно оптична густина розчину, що аналізується, і стандартного розчину.

Метод простий, швидкий, але менш точний.

За методом додатку готують два розчини, один – з аліквоти речовини, що визначається, другий – з аліквоти речовини, що визначається, та з додатком стандартного розчину відомої концентрації. Обидва розчини фотометрують за однакових умов. Концентрацію розчину, що аналізується, знаходять за рівнянням

$$C_x = \frac{C_{ст.} \cdot A_x}{A_{x+ст.} - A_x}, \quad (9.3)$$

де C_x і $C_{ст.}$ - відповідно концентрації розчину, що аналізується, і розчину з додатком стандартного розчину, моль/л; A_x і $A_{x+ст.}$ - відповідно оптична густина розчину, що аналізується, і розчину з додатком стандартного розчину.

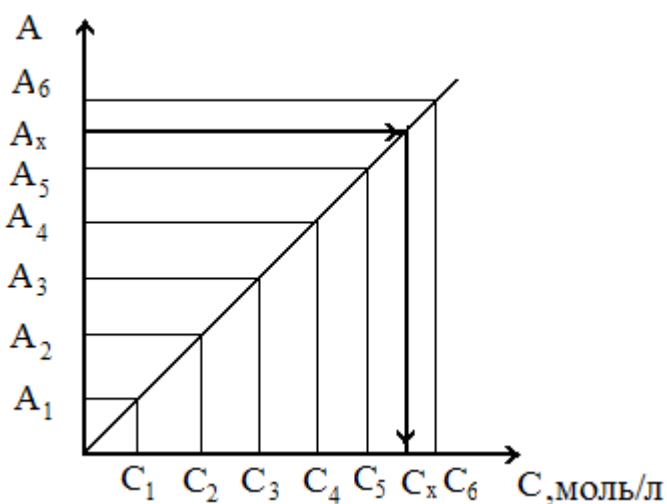


Рис. 9.4. Градуирований графік залежності оптичної густини стандартних розчинів від їх концентрації

У відповідності до закону Бугера-Ламберта-Бера графік у координатах оптична густина – концентрація має бути лінійним і проходити через початок координат. Градуирований графік зазвичай будують мінімум за трьома стандартними розчинами різної концентрації. Спочатку готують забарвлені розчини, потім їх фотометрують і будують графік $A = f(C)$. Далі вимірюють оптичну густина розчину, що аналізується, і за допомогою градуированого графіка визначають концентрацію цього розчину. Метод універсальний і точний, але потребує більшого часу на виконання.

2.2. Атомно-абсорбційний метод аналізу

Атомно-абсорбційний аналіз заснований на здатності вільних атомів елемента, що визначається, селективно поглинати резонансні випромінювання визначеної для кожного елемента довжини хвилі. Речовину, що аналізують, переводять у розчин звичайним способом. Потім розчин вдувають у вигляді аерозолу в полум'я пальника 3, в якому відбувається термічна дисоціація молекул. Більшість атомів при цьому знаходиться у нормальному стані. Вони здатні поглинати власне випромінювання, що проходить через полум'я пальника від зовнішнього стандартного джерела випромінювання, наприклад, від лампи з порожнистим катодом 1, який виробляють з металу, що визначається.

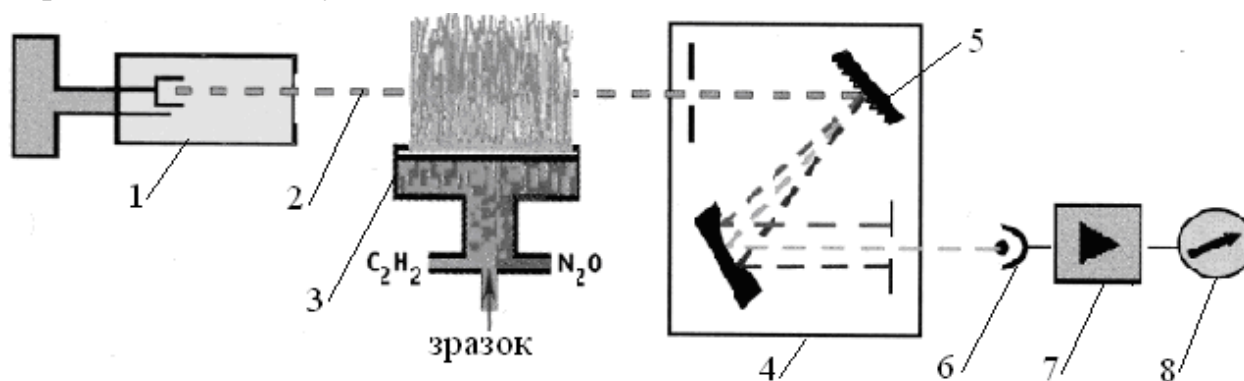


Рис. 9.5. Принципова схема класичного атомно – абсорбційного спектрофотометра з полум'яним атомізатором

- 1 – лампа з порожнистим катодом (джерело лінійчатого спектра);
- 2 – промінь світла; 3 – пальник (атомізатор); 4 – монохроматор;
- 5 – дифракційна ґратка; 6 – фотоелемент; 7 – детектор; 8 – реєструючий прилад

Закономірності поглинання світла атомами речовини в полум'ї аналогічні закономірностям світопоглинання в фотометрії.

Концентрацію речовин визначають за допомогою градуйованого графіка або стандартних зразків. Атомно-абсорбційний метод характеризується великою чутливістю, яка досягає 10^{-5} - $10^{-7}\%$ для більшості елементів у водних розчинах. Відносна похибка складає 1-4%. Метод характеризується швидкістю і простотою виконання, малою витратою розчину, що аналізується.

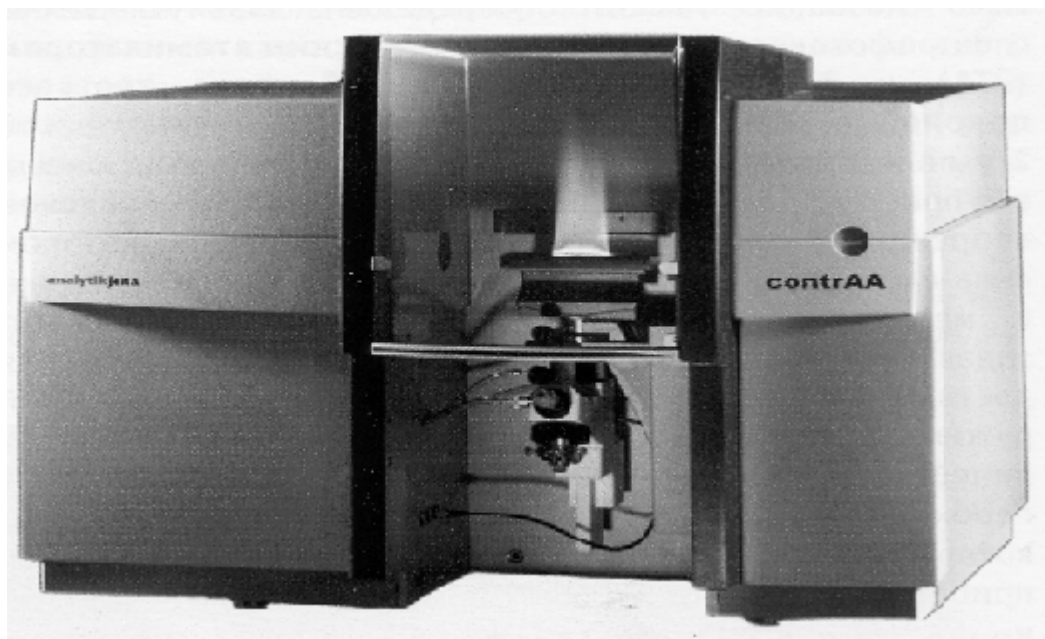


Рис. 9.6. Загальний вигляд атомно-абсорбційного спектрофотометра з полум'невим атомізатором AAS contra 300

Загальний вигляд принципово нового атомно - абсорбційного спектрофотометру для проведення багатоелементного аналізу наведений на рис.9.6. Основною та унікальною особливістю такого спектрофотометричного приладу є використання єдиного універсального джерела світла – ксенонової дугової лампи високого тиску, монохроматора високої роздільної здатності, активної системи стабілізації довжини хвилі та діодно – матричного детектора (рис. 9.7).

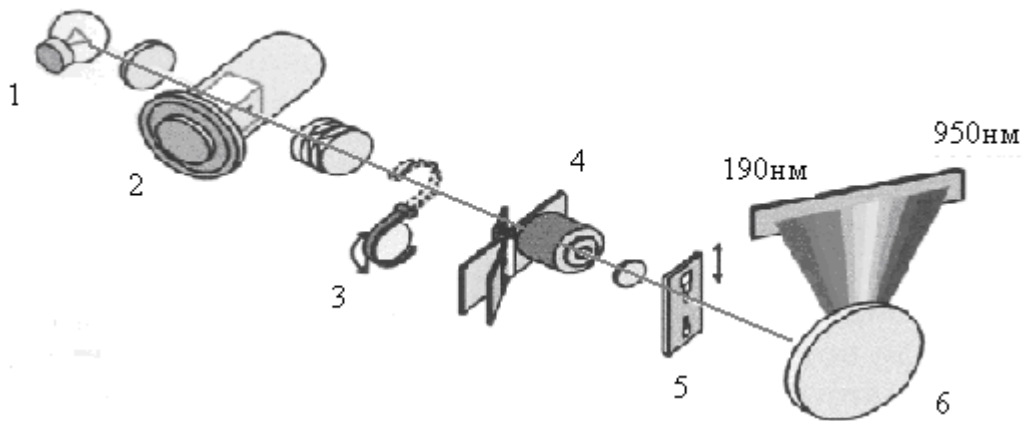


Рис. 9.7. Оптична схема діодно – матричного детектора:
 1 – лампа розжарювання; 2 – D2 лампа; 3 – світлофільтр; 4 – проточна кювета; 5 – програмована щілина; дифракційна ґратка

9.3. Атомно-емісійний спектральний аналіз

Атомно-емісійний спектральний метод аналізу базується на вивченні атомних спектрів випромінювання.

Атоми і іони всіх елементів можуть знаходитись у нормальному і збудженому стані. У нормальному стані атоми володіють мінімальною енергією і не випромінюють її. Під впливом зовнішніх чинників (температури) відбувається перехід електронів на більш високий енергетичний рівень. Джерелом збудження може бути полум'я, дуга або іскра. У збудженому стані електрони знаходяться близько 10^{-8} с і повертаються на нижчий рівень, випромінюючи квант енергії

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}, \quad (9.4)$$

де E_2 і E_1 - відповідно енергія верхнього і нижнього рівнів, еВ; ν - частота випромінювання, Гц; h - стала Планка ($6,624 \cdot 10^{-34}$ Дж·с або $4,1354 \cdot 10^{-15}$ еВ·с); λ – довжина хвилі випромінювання, нм; c - швидкість світла ($3 \cdot 10^{10}$ см/с). Енергія, що випромінюється, має різну частоту і довжину хвилі

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{h \cdot c}{\Delta E}. \quad (9.5)$$

Частота світлових коливань у герцах виражається дуже великим числом. Через це використовують величину, яку називають хвильовим числом (w)

$$w = \frac{1}{\lambda} (\text{см}^{-1}; \text{м}^{-1}). \quad (9.6)$$

Довжина хвилі випромінювання є важливою характеристикою спектра. При визначенні довжини хвилі невідомої спектральної лінії (λ_x) у спектрі порівняння вибирають дві різкі лінії з довжиною хвилі λ_1 та λ_2 так, щоб лінія, що аналізується, знаходилась між ними. Відстань між лініями вимірюють в міліметрах. Довжину хвилі невідомої лінії визначають за рівнянням

$$\lambda_x = \lambda_1 + (\lambda_2 - \lambda_1) \frac{d_x}{d}, \quad (9.7)$$

де d - відстань між λ_1 і λ_2 , мм; d_x - відстань між λ_1 і λ_x , мм.

За допомогою атомно-емісійного спектрального аналізу можна визначити якісний і кількісний склад речовини.

Якісний спектральний аналіз базується на специфічності спектрів випромінювання елементів. Наявність у спектрі речовини, що аналізується, характерних “останніх” ліній того чи іншого елемента є ознакою присутності цього елемента в зразку.

В основі кількісного спектрального аналізу лежить залежність інтенсивності спектральної лінії від концентрації елемента в зразку.

$$I = a \cdot c^b, \quad (9.8)$$

де I - інтенсивність спектральної лінії; c - концентрація елемента в зразку; a - стала, що об'єднує властивості лінії, залежить від швидкості випаровування і дифузії елемента; b - стала, яка характеризує чутливість визначення елемента.

При фотографічній реєстрації спектра речовини, яка аналізується, почорніння на фотопластинці, що визивається спектральною лінією, виражається рівнянням

$$S = \lg \frac{I_0}{I}, \quad (9.9)$$

де S - щільність почорніння пластинки; I_0 - інтенсивність світла, що пройшло крізь прозору частину пластинки; I - інтенсивність світла, яке пройшло крізь спектральну лінію.

Для визначення вмісту елемента в пробі, що аналізується, найчастіше використовують метод трьох еталонів для побудови градуйованого графіка. Цей метод заснований на тому, що на одній і тій ж фотопластинці

фотографують спектри трьох еталонів з відомим вмістом елементів, що визначаються, і спектри зразків, що аналізуються. Потім вимірюють почорніння вибраних ліній, будують градуйований графік в координатах $\Delta S - \lg C$, де ΔS - різниця в почорнінні спектральних ліній елемента, що визначається, та лінії порівняння.

Основні типи приладів, що використовують у спектральному аналізі, поділяють на 3 групи: візуальні, з фотографічною і фотоелектричною реєстрацією спектра.

Вітчизняна промисловість випускає стаціонарні стилоскопи СЛ – 3 і СЛ – 12 та переносні СЛП1 і СЛП4, які використовують для візуального експрес-аналізу, що не потребує високої точності, на складах для контролю металів, на шихтових дворах, в пунктах сортування та експрес-лабораторіях ливарних цехів. Тривалість аналізу однієї проби на шість-сім елементів складає 2 – 3 хвилини.

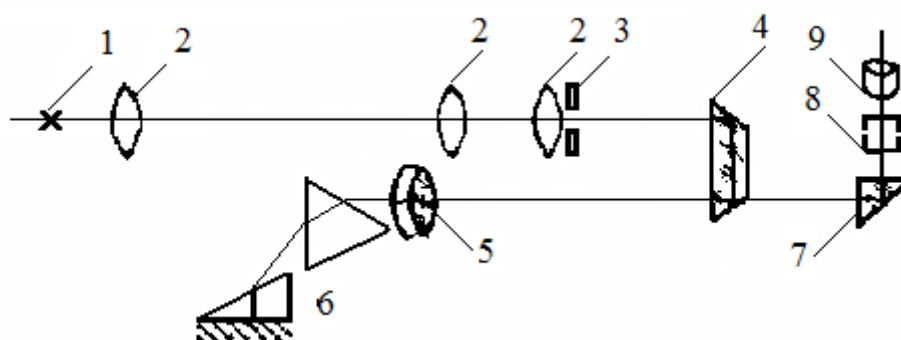


Рис. 9.8. Оптична схема стилоскопа:

1 – джерело випромінювання; 2 – трьохлінзова конденсорна система; 3 – вхідна щілина; 4 – поворотна призма; 5 – лінзовий об’єктив; 6 – призми диспергуючої системи; 7 – відбиваюча призма; 8 – плоске дзеркало; 9 - окуляр

На рис. 9.8. представлена оптична схема стилметра, побудованого за автоколімаційною схемою. Така схема характеризується тим, що один і той же об’єктив 5 виконує роль коліматора і камерного об’єктива. При цьому промінь світла відбивається від задньої грані призми 4 і двічі проходить через цю призму і об’єктив 5.

Світло від джерела випромінювання 1 (дуга або іскра) через трьохлінзову конденсорну систему 2 попадає на вихідну щілину 3 постійної

ширини. Після поворотної призми 4, що відбиває світло, через лінзовий об'єктив пучок світла попадає на призми диспергуючої системи 6, яка складається з двох призм. Перша призма закріплена нерухомо, а друга – з посрібленим відбиваючим катетом може обертатися, що приводить до переміщення спектра у полі зору. Пройшовши повторно об'єктив 5, розкладене світло після поворотної відбиваючої призми 7 попадає на плоске дзеркало 8. Спектр розглядається через окуляр 9. Візуально встановлюють рівність інтенсивностей аналітичних ліній елемента, що аналізується, і лінії порівняння (елемента основи) і таким чином визначають вміст елемента в пробі. Робоча область стилоскопа обмежена видимою частиною спектра і охоплює діапазон 390 – 750 нм.



Рис. 9.9. Оптична схема спектрографів КС – 55 і КСА – 1:

1 – джерело випромінювання; 2 – конденсатор; 3 – щілина; 4 – поворотне дзеркало; 5 – об'єктив коліматора і камери; 6 – призма з кутом заламлення у 30° і дзеркальним катетом; 7 – фокальна поверхня

Спектральні прилади з фотографічною реєстрацією спектра використовують для аналізу металів та інших матеріалів із складними спектрами в видимій та ультрафіолетовій областях. Найбільше поширення мають спектрографи, що працюють у діапазоні 200 – 1000 нм. В якості диспергуючого пристрою в призмових спектрографах ІСП-28, ІСП-30 використовують призми. Якщо дисперсія цих приладів недостатня, то для аналізу використовують більш складні і модернізовані спектрографи КС – 55 і КСА – 1. Вони виконані за автоколімаційною схемою (рис. 9.9.).

В приладах з фотоелектричною реєстрацією спектра замість фотопластинки для вимірювання інтенсивності спектральної лінії використовують фотоелементи. Але фотоелементи мають великі розміри і

розміщати їх у фокальній поверхні спектрального приладу неможливо, бо на них буде падати світло не тільки від аналітичної лінії, а від інших близько розташованих спектральних ліній. Для виділення необхідної лінії в фокальній поверхні приладу перед фотоелементом розташовують вихідну щілину. Прилади, що мають одну вихідну щілину, називають монохроматорами. За своєю конструкцією ці прилади мало відрізняються від спектрографів. В них замість камери з касетою встановлюють другий коліматор з вихідною щілиною.

Монохроматор дозволяє одночасно виділяти тільки одну аналітичну лінію. Зазвичай в одній пробі визначають декілька елементів. Для цього їх визначають один за одним, послідовно виводячи аналітичні лінії елементів, що аналізуються, на вихідну щілину, що значно знижує швидкість аналізу. Приладом такого типу є фотоелектричний стилметр ФЕС – 1.

Для одночасного визначення вмісту всіх елементів, що аналізуються, необхідно виділити відповідне число аналітичних спектральних ліній різних елементів. Для цього в фокальній поверхні спектрального приладу встановлюють декілька вихідних щілин. Такі прилади називають поліхроматорами або квантометрами. В квантометрах вихід аналітичних ліній на щілини відбувається за рахунок переміщення щілини вздовж фокальної поверхні. Як правило, вони мають високу лінійну дисперсію і значну довжину спектра в фокальній поверхні, що дозволяє встановити велике число вихідних щілин (до 70). В якості диспергуючої системи в квантометрах зазвичай використовують дифракційні ґратки.

Оптична схема квантометра ДФС – 10М представлена на рис. 9.10.

Квантометр можна настроїти на аналіз дванадцяти різних типів сталей і сплавів. Число елементів, що одночасно визначаються в одній програмі, може складати від 1 до 35, діапазон концентрацій, що визначаються, – від тисячних і десятитисячних часток до десятків відсотків. Квантометр ДСФ – 10М розрахований на цілодобову роботу. Його з успіхом використовують для аналізу сталі і сплавів. Для визначення десяти елементів в одній пробі потрібно приблизно 6 хвилин.

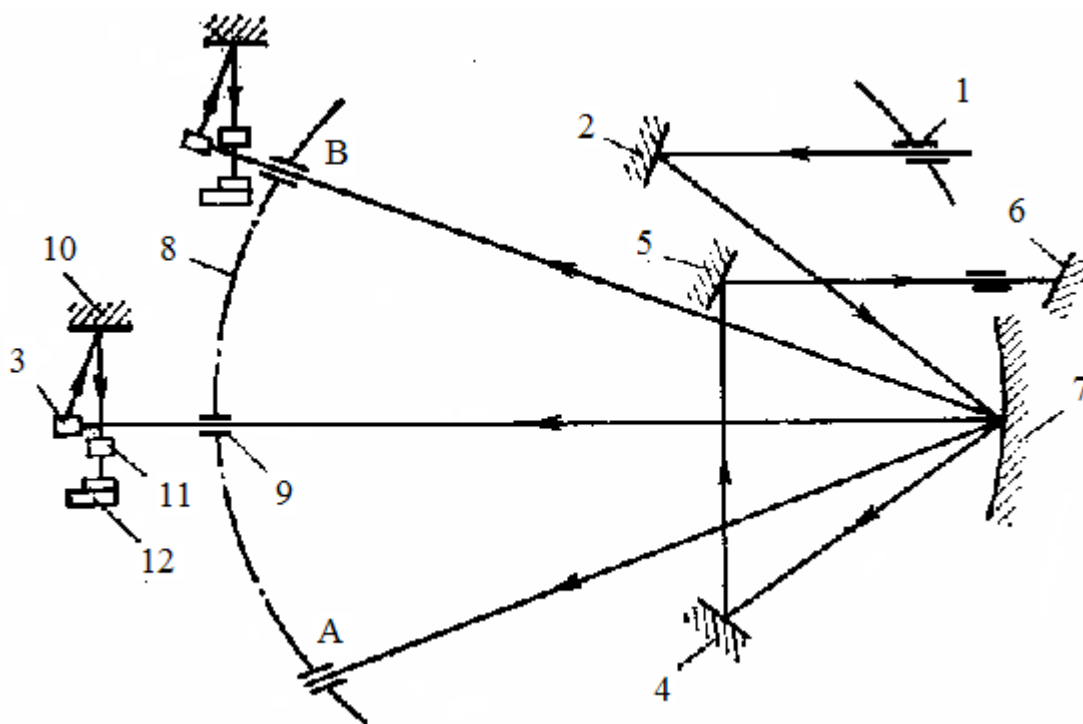


Рис. 9.10. Оптична схема квантометра ДСФ – 10М:

1 – вхідна щілина; 2 – 6 – плоскі дзеркала; 7 – дифракційна ґратка; 8 – коло Роланда; 9 – вихідна щілина; 10 – угнуте дзеркало; 11 – світлофільтр; 12 – фотокатод фотоелемента

9.4. Рентгеноспектральний метод аналізу

Метод заснований на вивченні спектрів поглинання і спектрів випромінювання, що лежать в рентгенівській області електромагнітних випромінювань. Енергія рентгенівського випромінювання коливається від 1000 до 100000eV. Кожне випромінювання рентгенівського кванта певної довжини хвилі відповідає переходу електрона у внутрішніх енергетичних рівнях. Атоми елементів випромінюють рентгенівські кванти певної довжини хвилі, набір яких складає характеристичний рентгенівський спектр. Рентгенівський спектр – одноманітний і значно простіший за оптичний, по ньому можна визначити якісний і кількісний склад речовини.

Основне рівняння якісного рентгеноспектрального аналізу – це рівняння Вульфа-Брегга

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta, \quad (9.10)$$

де θ – кут між падаючим променем і площиною кристала; n - порядок спектра; d - міжатомна відстань у кристалі.

Кількісний вміст елемента визначають по інтенсивності ліній рентгенівського спектра

$$I = a \cdot C, \quad (9.11)$$

де a - константа; C - концентрація елемента, що визначається.

Чутливість рентгеноспектрального аналізу значно нижча за атомно-емісійний спектральний аналіз. Вона залежить від атомного номера елемента і складає $10^{-2} - 10^{-3}\%$. Відносна похибка $0,5 - 2\%$. Область концентрацій, що визначаються, коливається від $0,01$ до 100% .

Існують три методи рентгеноспектрального аналізу: 1) за первинними спектрами випромінювання; 2) за вторинними спектрами випромінювання (флуоресцентний аналіз); 3) за спектрами поглинання, які використовують відносно рідко.

Сучасним приладом для виконання експресного флуоресцентного аналізу є рентгенівський квантометр, призначений для визначення кількісного складу речовини, що знаходиться в твердому, порошкоподібному і рідкому стані. На ньому можна визначити практично всі елементи таблиці Менделєєва, починаючи з Магнію. Аналіз можна проводити одночасно по дев'яти каналам із стабілізацією вимірів десятим моніторним каналом.

На рис. 9.11 наведена функціональна схема квантометра РК – 5975.

Проба 1, що аналізується, опромінюється потоком випромінювання, яке генерується рентгенівською трубкою 3. У результаті радіаційних переходів атомів проби, які збуджуються первинним випромінюванням рентгенівської трубки, виникає вторинне характеристичне рентгенівське випромінювання.

Вторинне характеристичне рентгенівське випромінювання, що має лінійчатий спектр, через систему плоскопаралельних щілин – коліматорів 4 попадає на кристали – аналізатори 5. Коліматори 4 призначені для виділення паралельного пучка рентгенівського випромінювання. Відбите від кристала – аналізатора дисперговане випромінювання (рентгенівський спектр) проходить через коліматор 6, після якого випромінювання аналітичної лінії елемента, що аналізується, попадає на детектор 7, де енергія електромагнітного випромінювання перетворюється в електричний імпульс. Число імпульсів пропорційне кількості рентгенівських квантів, що потрапили у детектор. Імпульси після їх підсилення рахуються спеціальним пристроєм із подальшим друком результатів аналізу.

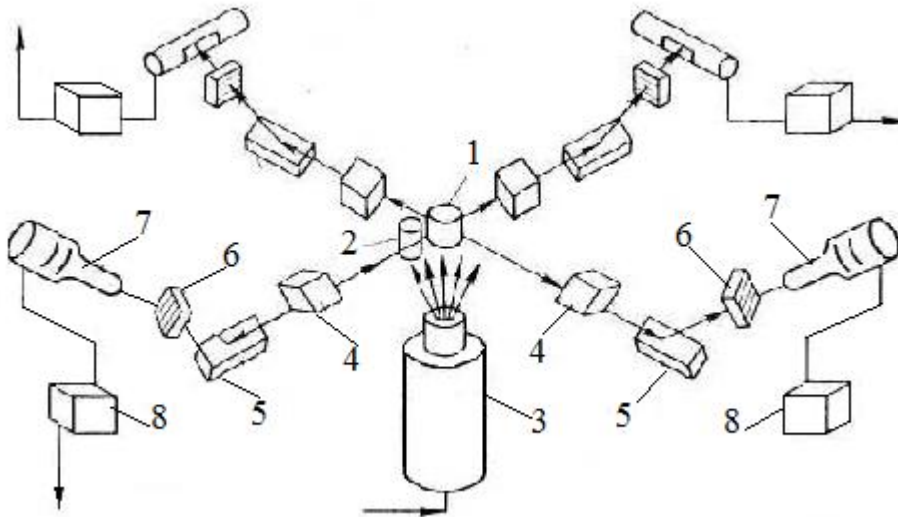


Рис. 9.11. Функціональна схема квантометра РК – 5975:

1 – проба, що аналізується; 2 – проба моніторного каналу; 3 - рентгенівська трубка; 4, 6 – коліматори; 5 – кристали – аналізатори; 7 – детектор; 8 – підсилювач електричних імпульсів

Вторинне рентгенівське випромінювання проби аналізується у дев'яти каналах, розташованих по колу. Кожний канал включає компоненти схеми 4 – 8 (рис. 9.11). Канали приладу настроєні на певні аналітичні лінії елементів, що аналізують. Процес вимірювання інтенсивності випромінювання аналітичних ліній полягає в накопиченні за певний час, який задається спеціальним блоком або моніторним каналом, чисел імпульсів. Після закінчення накопичення імпульсів одночасно в усіх дев'яти каналах система управління і зчитування інформації друкує цю цифрову інформацію. Потім порівнюють отримані числа імпульсів з концентраційними градуированими графіками для переведення їх у концентрації.

Тривалість аналізу залежить від атомного номера елемента, що аналізується. Середня тривалість одночасного виміру складає приблизно 1 хвилину.

Зараз рентгенівський квантометр знаходить дуже широке застосування в спектральних лабораторіях металургійних заводів, особливо для аналізу високолегованих сталей, сплавів, шлаків, руд, агломератів, феросплавів тощо.

Поява квантометрів, включаючи вакуумні і рентгенівських, привела до повної зміни організації аналітичного контролю на підприємствах чорної металургії. Дуже сильно зросла частка спектральних методів контролю у

порівнянні з традиційними хімічними. Зараз загальна частка спектрального аналізу в лабораторіях металургійних заводів складає більше 50%.

Емісійний спектральний аналіз має дуже суттєві переваги, які зараз визначають його положення серед методів, що найчастіше використовують в аналітичній практиці.

Одна з головних переваг – це велика кількість елементів, визначення яких в даному випадку не залежить від агрегатного стану проби, що аналізується. Цей метод дозволяє одночасно визначати багато елементів в одній і тій самій пробі без попереднього їх розділення. Широкий є діапазон концентрацій, при яких працює цей метод. Особливе значення має його висока чутливість, яка робить метод придатним для визначення концентрацій $10^{-1} \div 10^{-4}\%$ без попередньої обробки проби і до $10^{-7} \div 10^{-8}\%$ при хіміко – спектральних методах. Завдяки великій швидкості виконання аналізу в останні роки спектральний метод все частіше використовують для визначення елементів, вміст яких в зразках, що аналізуються, складає від декількох до десятків відсотків, якщо вимоги до точності визначення не дуже великі.

Точність емісійних спектральних методів коливається в дуже широких межах і залежить від багатьох чинників. Вона суттєво залежить від агрегатного стану проби, її фізико – хімічних властивостей, ступеня однорідності, умов випаровування та збудження, способу реєстрації спектрів тощо. При визначенні дуже малих і дуже високих концентрацій похибка визначення може складати $10 \div 30\%$. Порівняльно висока точність аналізу досягається при визначенні концентрацій в інтервалі $10^{-1} \div 10^{-3}\%$. При акуратній і уважній роботі та дотримуванні всіх умов виконання аналізу точність спектрального методу може складати $2 - 5\%$.

Важливою особливістю спектральних методів є швидкість їх виконання, особливо при серійних аналізах. Спектральні методи дозволяють автоматизувати аналітичний контроль. В цьому відношенні особливо перспективними є квантометри, в яких спектри не фотографують, а прямо вимірюють інтенсивність певних ліній за допомогою фотоелектричних приладів. Автоматичний електронний пристрій дані про інтенсивність ліній переводить у концентрацію, причому прилад прямо друкує результати аналізу в масових відсотках. Квантометри кількісно аналізують відразу до

двадцяти протягом 5 – 8 хвилин з точністю, яка коливається в межах 2 – 5% . Через це, не дивлячись на високу вартість, квантометри знаходять все більш широке використання на різних металургійних і металообробних підприємствах. Особливе розповсюдження вони отримали на великих металургійних заводах, де їх використовують для аналізу напівпродуктів і готової продукції, головним чином, для контролю і регулювання процесів отримання певних типів сплавів з точно заданим вмістом різних легуючих складових.

Суттєвою перевагою спектральних приладів з фотореєстрацією спектра є документальність емісійного аналізу. Отримані спектрограми можуть зберігатися практично необмежений час, при необхідності їх можна використовувати знову.

Крім цього, деякі варіанти спектральних методів (наприклад, іскрові методи збудження) дозволяють не руйнувати пробу, тобто можна аналізувати готові вироби без суттєвих пошкоджень.

До недоліків спектральних методів аналізу слід віднести той факт, що вони не абсолютні, а відносні, тобто для їх використання необхідні стандартні зразки з відомою концентрацією елементів, що визначаються, котрі повинні бути як можна більш близькими за складом і структурою до проби, що аналізується.

9.5. Розв'язування типових задач

Задача 1. Характерна лінія Феруму в спектрі заліза має довжину хвилі 288,08нм. Розрахуйте частоту випромінювання, хвильове число і енергію фотона.

Розв'язування. Енергію фотона розрахуємо за рівнянням (9.4)

$$\Delta E = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^{17} \cdot 4,1354 \cdot 10^{-15}}{288,08} = 4,3 \text{ eV.}$$

Частоту випромінювання визначимо за рівнянням (9.5)

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \cdot 10^{17}}{288,08} = 1,04 \cdot 10^{15} \text{ Гц.}$$

Хвильове число розрахуємо за рівнянням (9.6)

$$w = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{288,08 \cdot 10^{-7}} = 34712,58 \text{ см}^{-1}.$$

Задача 2. Визначте масову частку Мангану в сталі за наступними даними спектрального аналізу

$C_{\text{Mn}}, \%$	0,59	0,74	1,43	X
S_{Mn}	0,896	1,02	1,349	1,105
S_{Fe}	0,764	0,748	0,763	0,76

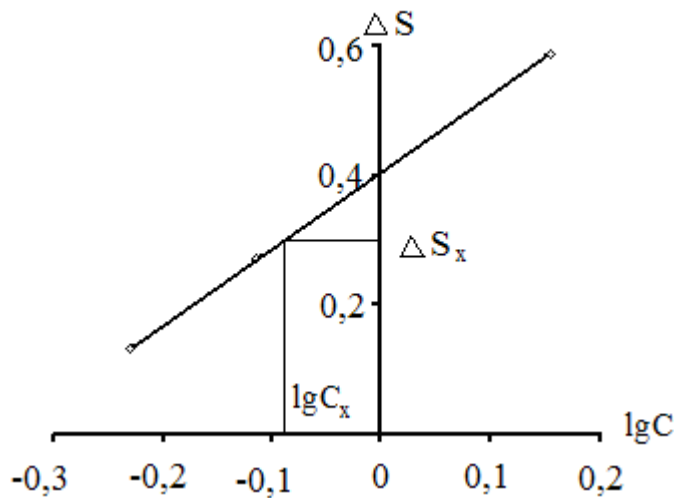


Рис.9.12. Залежність $\Delta S = f(\lg C_{\text{Mn}})$

Розв'язування. Для побудови калібрувального графіка розрахуємо різницю почорнінь $\Delta S = S_{\text{Mn}} - S_{\text{Fe}}$ та прологарифмуємо значення концентрації Мангану в стандартних зразках.

ΔS	0,132	0,272	0,586	0,345
$\lg C_{\text{Mn}}$	-0,229	-0,131	0,155	$\lg C_x$

За отриманими даними будуюмо графік у координатах $\Delta S - \lg C_{\text{Mn}}$.

За допомогою графіка визначимо значення $\lg C_x$. $C_{\text{Mn}} = 0,87\%$.

Задача 3. Для якісного визначення елемента, що міститься в сплаві на основі Феруму, були вибрані лінії Феруму з довжиною хвилі $\lambda_1 = 349,53 \text{ нм}$ і $\lambda_2 = 350,65 \text{ нм}$. Фотометрично визначили відстань між лініями Феруму

$d = 0,53$ мм та між першою лінією Феруму (λ_1) і лінією елемента, що визначається, $d_x = 0,27$ мм. Визначте довжину хвилі елемента, що визначається.

Розв'язування. Довжину хвилі елемента, що визначається, розрахуємо за рівнянням (9.7)

$$\lambda_x = \lambda_1 + (\lambda_2 - \lambda_1) \frac{d_x}{d} = 349,53 + (350,65 - 349,53) \frac{0,27}{0,53} = 350,04 \text{ нм.}$$

Задача 4. Оптична густина розчину, що аналізується, в кюветі товщиною 5 см дорівнює 0,9, а оптична густина стандартного розчину, який вміщує бмкг/мл елемента, в кюветі 3 см дорівнює 0,6. Визначте концентрацію розчину, що аналізується.

Розв'язування. Оптична густина розчину, що аналізується, та стандартного розчину визначається за рівнянням (2.1)

$$A_x = \varepsilon \cdot l_x \cdot C_x,$$

$$A_{\text{ст.}} = \varepsilon \cdot l_{\text{ст.}} \cdot C_{\text{ст.}}$$

Вирішивши систему рівнянь відносно C_x , отримаємо

$$C_x = \frac{A_x \cdot C_{\text{ст.}} \cdot l_{\text{ст.}}}{A_{\text{ст.}} \cdot l_x} = \frac{0,9 \cdot 6 \cdot 3}{0,6 \cdot 5} = 5,4 \text{ мкг/мл.}$$

Задача 5. Наважку сталі масою 1,0000 г розчинили і довели об'єм розчину до 200 мл. Потім 25 мл цього розчину помістили в колбу на 50 мл, створили необхідні умови і визначили оптичну густина розчину, що аналізується, яка дорівнювала 0,6. Паралельно за аналогічних умов вимірювали оптичну густина стандартних розчинів з відомою концентрацією йонів церію і отримали наступні результати

$C_{\text{ce}}, \text{мг}$	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2
A	0,170	0,325	0,460	0,650	0,820	0,980

Розрахуйте масову частку Церію в сталі.

Розв'язування. За отриманими даними будемо градуїований графік $A = f(C)$.

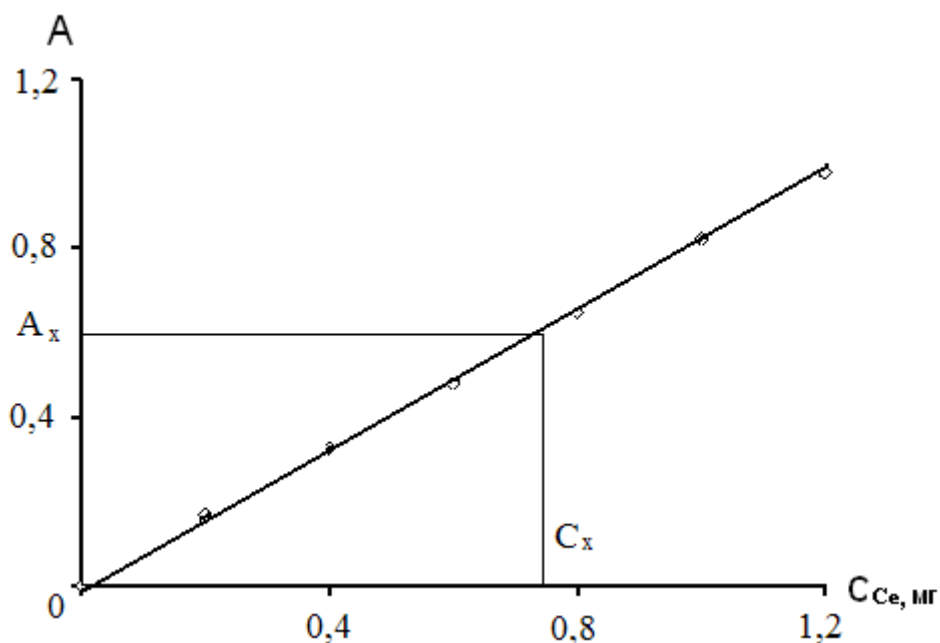


Рис. 9.13. Градуирований графік залежності оптичної густини стандартних розчинів від їх концентрації

За допомогою графіка, знаючи оптичну густину розчину, що аналізується, знаходимо вміст Церію в аліквоті $m_{Ce} = 0,76$ мг.

Вміст Церію в сталі розрахуємо за рівнянням

$$w_{Ce}, \% = \frac{m_{Ce} \cdot V_{к.} \cdot 100}{V_{ал.} \cdot m_{нав.}} = \frac{7,6 \cdot 10^{-4} \cdot 200 \cdot 100}{15 \cdot 1,0} = 0,608 \%$$

Задача 6. Наважку сталі масою 0,9848г розчинили і довели об'єм розчину до 100мл. У дві колби на 50мл відібрали по 10мл отриманого розчину. В одну з колб додали розчин, який вміщує 0,006г Хрому. Після відповідної однакової обробки обидва розчини фотометрували і отримали наступні величини оптичної густини $A_x = 0,3$ і $A_{x+ст.} = 0,42$. Розрахуйте масову частку Хрому в сталі.

Розв'язування. Кількість Хрому в аліквоті розчину, що аналізується, визначимо за методом додатка (2.3)

$$C_x = \frac{C_{ст.} \cdot A_x}{A_{x+ст.} - A_x} = \frac{0,3 \cdot 0,006}{0,42 - 0,3} = 0,015 \text{ г.}$$

Масову частку Хрому в сталі розрахуємо за рівнянням

$$w_{Cr}, \% = \frac{m_x \cdot V_{к.} \cdot 100}{V_{ал.} \cdot m_{нав.}} = \frac{0,015 \cdot 100 \cdot 100}{10 \cdot 0,9848} = 15,23 \%$$

9.6. Задачі для самостійної роботи

1. Характерна лінія Силіцію в спектрі випромінювання дорівнює 250,69нм. Визначте частоту випромінювань, хвильове число і енергію фотона.
2. Відстань між двома спектральними лініями Феруму з довжиною хвиль $\lambda_1 = 307,57$ нм і $\lambda_2 = 308,37$ нм дорівнює 10,5мм. Відстань від другої лінії Феруму до лінії елемента, що визначається, становить 2,1мм. Розрахуйте довжину хвилі цього елемента і частоту випромінювання.
3. Енергія фотона, що випромінюється, дорівнює 10,2еВ. Визначте частоту випромінювань, довжину хвилі і хвильове число.
4. Частота випромінювань збудженого елемента становить $3,1 \cdot 10^{15}$ Гц. Розрахуйте довжину хвилі, хвильове число і енергію фотона.
5. Хвильове число випромінювання дорівнює 84340 см^{-1} . Визначте довжину хвилі, частоту випромінювання і енергію фотона.
6. Потенціал збудження елемента становить 8,5еВ. Обчисліть довжину хвилі, частоту випромінювань і хвильове число.
7. Визначте відстань до спектральної лінії Ніколу з довжиною хвилі 278,07нм від лінії Феруму з $\lambda_1 = 277,93$ нм, якщо відстань від неї до другої лінії Феруму з $\lambda_2 = 278,1$ нм дорівнює 3,8мм.
8. Відстань між спектральними лініями Купруму з довжиною хвиль $\lambda_1 = 515,32$ нм і $\lambda_2 = 518,35$ нм дорівнює 10мм. Відстань від першої лінії Купруму до лінії елемента, що визначається, становить 7,5мм. Визначте довжину хвилі елемента і енергію фотона.
9. Відстань між спектральними лініями основного елемента з довжиною хвиль $\lambda_1 = 250,41$ нм і $\lambda_2 = 254,45$ нм становить 8,5мм. Відстань від другої лінії основного елемента до лінії елемента, що визначається, дорівнює 3,5мм. Розрахуйте довжину хвилі елемента, що визначається, та частоту випромінювань.
10. Визначте відстань спектральної лінії Купруму з довжиною хвилі 515,32нм від лінії Феруму з довжиною хвилі $\lambda_1 = 512,27$ нм, якщо відстань від спектральної лінії Купруму до другої лінії Феруму з $\lambda_2 = 518,08$ нм складає 4,5мм.
11. Визначте масову частку Магнію в мідному сплаві за наступними даними спектрального аналізу

Стандартний зразок	I	II	III	Зразок, що аналізується
$C_{Mg}, \%$	0,22	0,45	0,98	X
S_{Mg}	0,732	0,833	0,958	0,755
S_{Cu}	0,531	0,545	0,560	0,550

12. Розрахуйте масову частку Купруму в алюмінієвому сплаві за наступними даними спектрального аналізу

Стандартний зразок	I	II	III	Зразок, що аналізується
$C_{Cu}, \%$	0,25	0,80	1,20	X
S_{Cu}	0,25	0,54	0,61	0,48
S_{Al}	0,50	0,51	0,55	0,52

13. Оптична густина розчину Германій фенілфлуоронату, який вміщує 5мкг Ge в 50мл розчину, дорівнює 0,450. При цьому була використана кювета товщиною 1см. Обчисліть величину молярного коефіцієнта поглинання.

16. Наважку сталі масою 0,5000г розчинили і довели об'єм розчину до 50мл. Потім 5мл цього розчину перенесли в колбу на 50мл і, створивши необхідні умови для утворення Нікол диметилглюксимату, фотометрували забарвлений розчин в кюветі на 1см. Оптична густина розчину становила 0,350. Визначте масову частку Ніколу в сталі, якщо молярний коефіцієнт поглинання дорівнює $4,5 \cdot 10^4$ л/моль·см.

14. Визначте масову частку Молібдену в сталі за наступними даними спектрального аналізу

Стандартний зразок	I	II	III	Зразок, що аналізується
$C_{Mo}, \%$	0,80	1,23	4,17	X
S_{Mo}	0,562	0,564	0,590	0,570
S_{Fe}	0,402	0,482	0,582	0,500

15. Визначте масову частку Ніколу в сталі, якщо при спектральному аналізі отримані наступні дані

Стандартний зразок	I	II	III	Зразок, що аналізується
$C_{Ni}, \%$	1,86	3,8	10,23	X
S_{Ni}	0,082	0,108	0,122	0,105
S_{Fe}	0,062	0,066	0,047	0,067

17. Розрахуйте масову частку Хрому в сталі за наступними даними спектрального аналізу

Стандартний зразок	I	II	III	Зразок, що аналізується
$C_{Cr}, \%$	0,50	1,23	4,17	X
S_{Cr}	0,07	0,29	0,86	0,73
S_{Fe}	0,27	0,25	0,23	0,30

18. Визначте найменшу концентрацію розчину Ауруму, якщо мінімальна оптична густина цього розчину, яка вимірювалась в кюветі товщиною 2см, повинна бути не менше 0,05, а молярний коефіцієнт поглинання дорівнює $4,1 \cdot 10^4$ л/моль·см.

19. Визначте об'єм розчину, який вміщує 1мкг/мл Ніколу, необхідного для отримання забарвленого розчину з оптичною густиною 0,6, якщо молярний коефіцієнт поглинання забарвленої сполуки дорівнює $3,7 \cdot 10^4$ л/моль·см, а товщина кювети 2см.

20. Молярний коефіцієнт поглинання потрійного комплексу Германій – фенілфлуорон – ПАР дорівнює $2,4 \cdot 10^5$ л/моль·см. Розрахуйте об'єм розчину, що вміщує 1мкг/мл Германію, який необхідно взяти для отримання розчину з оптичною густиною 0,65. Товщина кювети 1см, колба для розведення 50мл.

21. При визначенні Ауруму в сплаві за методом додатка наважку сплаву масою 0,2000г перевели у розчин, об'єм якого довели до 50мл. У дві мірні колби на 50мл відібрали аліквоти отриманого розчину в 1мл. В одну колбу додали стандартний розчин, що вміщує 0,0005г Ауруму, та усі необхідні реактиви. Потім об'єм цього розчину довели до 50мл. Результати вимірів: $A_x=0,3$, $A_{x+ст.}=0,45$. Обчисліть масову частку Ауруму в сплаві.

22. Визначте масову частку Мангану в сталі, якщо наважку сталі масою 0,5000г розчинили в колбі на 100мл. На фотометрування відібрали 20мл розчину, що аналізується, і виконали його за таких же умов, що і стандартні розчини. Оптична густина розчину, що аналізується, дорівнювала 0,520. Оптична густина стандартних розчинів становила

C_{Mn} , мг/мл	1	2	5	8	12
A	0,080	0,180	0,420	0,660	0,980

23. Розрахуйте масову частку Хрому в сталі, якщо наважку сталі масою 0,2500г розчинили в колбі на 100мл. На фотометрування відібрали 25мл цього розчину і проводили його за тих же умов, що і стандартні розчини. Були отримані наступні дані

C_{Cr} , мг/мл	1	2	4	8	12
A	0,100	0,210	0,430	0,810	1,200

Оптична густина розчину, що аналізується, дорівнює 0,620.

24. Визначте масову частку Ванадію в сталі, якщо наважку сталі масою 0,3000г розчинили в колбі на 100мл. На фотометрування відібрали 25мл цього розчину і провели його за тих же умов, що і стандартні розчини, для яких отримали наступні дані

C_V , мг/мл	4	8	16	26
A	0,2	0,4	0,8	1,3

Оптична густина розчину, що аналізується, дорівнює 0,748.

25. Визначте масову частку Молібдену в сталі, якщо наважку сталі масою 0,5100г розчинили в колбі на 100мл. На фотометрування відібрали 20мл цього розчину. Фотометрували розчин, що аналізується, за тих же умов, що і стандартні розчини, для яких отримали наступні результати

C_{Mo} , мг/мл	1	2	4	8
A	0,150	0,310	0,640	1,200

Оптична густина розчину, що аналізується, дорівнює 0,680.

26. При визначенні Титану в сплаві за методом додатка наважку сплаву масою 0,5020г розчинили і довели об'єм розчину до 100мл. Аліквоту розчину

в 20мл відібрали в дві мірні колби. Потім в одну з них додали стандартний розчин, що містить 0,0010г Титану, та необхідні реактиви і довели об'єм розчину до 50мл. Розчин фотометрували і отримали результати: $A_x=0,320$, $A_{x+ст.}=0,435$. Розрахуйте масову частку Титану в сплаві.

27. Визначте масову частку Титану в сталі, якщо наважку сталі масою 1,0000г розчинили в 200мл. На фотометрування відібрали 25мл цього розчину і виконали його за тих же умов, що і стандартні розчини. Були отримані наступні результати

$C_{Ti}, \text{мг/мл}$	1	2	4	8
A	0,080	0,175	0,350	0,720

Оптична густина розчину, що аналізується, дорівнює 0,545.

28. Наважку сталі масою 1,1000г розчинили і довели об'єм розчину до 100мл. У дві колби на 100мл відібрали аліквоти по 15мл цього розчину. В одну з колб додали стандартний розчин, що вміщує 0,0015г Молібдену, та необхідні реактиви і довели об'єм розчину до 100мл. Після фотометрування обох розчинів отримали результати: $A_x=0,220$ і $A_{x+ст.}=0,315$. Розрахуйте масову частку Молібдену в сталі.

29. При визначенні вмісту Ауруму в сплаві за методом додатку наважку цього сплаву масою 0,1500г перевели в розчин та довели його об'єм до 100мл. В дві мірні колби на 50мл відібрали аліквоти по 2мл отриманого розчину. В одну з колб додали стандартний розчин, що вміщує 0,0003г Ауруму, та необхідні реактиви і довели об'єм розчину до 50мл. При фотометруванні розчинів отримали наступні результати: $A_x=0,246$, $A_{x+ст.}=0,352$. Визначте масову частку Ауруму в сплаві.

30. Наважку зразка масою 0,1500г розчинили і довели об'єм розчину до 100мл. У дві колби на 50мл відібрали аліквоти по 10мл цього розчину. В одну з колб додали стандартний розчин, який вміщує 0,0010г Осмію. Після додавання необхідних розчинів довели об'єм розчину до 50мл і отримали наступні результати фотометрування: $A_x=0,240$, $A_{x+ст.}=0,365$. Визначте масову частку Осмію в зразку.

10. ХРОМАТОГРАФІЯ

Хроматографічний метод аналізу розробив російський вчений – ботанік М.С.Цвет у 1903 році. Помітний розвиток хроматографічних методів почався у 30-х роках минулого сторіччя, коли виникла гостра необхідність в новому методі розділення сумішей та очистки речовин, які розкладаються при нагріванні. Хроматографія – сучасний і високоефективний метод, який дозволяє швидко і надійно визначати склад окремих компонентів у сумішах, концентрувати та ідентифікувати ці компоненти. Вона ефективна не тільки у хімічному аналізі, а й у хімічній технології. Розшарування відбувається при проходженні суміші через колонку, яка вміщує сорбент. При цьому навіть близькі по складу або будові речовини в різній мірі поглинаються сорбентом, відбувається вибіркова адсорбція. Речовини, що сильно сорбуються, поглинаються у верхній частині колонки, а речовини, що сорбуються найбільш слабо, просуваються далі по довжині колонки.

Таким чином хроматографію можна визначити як процес, заснований на багаторазовому повторенні актів сорбції та десорбції речовини при пересуванні її в потоці рухомої фази вздовж нерухомого об'єкта. Хроматографічне розділення використовується для проведення якісного та кількісного аналізу. Прилад, за допомогою якого проводять хроматографічний аналіз, називають хроматографом.

10.1. Класифікація хроматографічних методів аналізу

Хроматографічні методи класифікують за агрегатним станом середовища, в якому відбувається розподіл суміші на компоненти; механізмом (або хімізмом) процесу розподілу; формою (апаратури або техніки) проведення хроматографічного процесу.

За механізмом розподілу суміші виділяють адсорбційну, іонообмінну, розподільчу, осадову, лігандообмінну хроматографію. Іноді відокремлюють окисно – відновну, адсорбційно – комплексноутворювальну хроматографію та інші.

Класифікація хроматографічних методів за агрегатним станом шарів

Нерухома фаза	Рухома фаза	
	газоподібна	рідка
тверда	газово – адсорбційна хроматографія	рідинно – адсорбційна колоночна, тонкошарова, іонообмінна, осадова
рідка	розподільча газова – рідинна хроматографія	розподільча рідинно – рідинна хроматографія

Адсорбційна хроматографія базується на вибірковій адсорбції (поглинанні) окремих компонентів суміші, що аналізується, відповідними адсорбентами. При роботі цим методом розчин, що аналізують, пропускають через колонку, заповнену адсорбентом дрібнозернистої структури. На характер та вид отриманих хроматограм значно впливають природа та структура адсорбента, властивості розчинника, склад та будова речовини, що аналізується, швидкість руху розчину, температура та інше. Використовують адсорбційну хроматографію здебільш для розділення неелектролітів, пари та газів.

Розподільча хроматографія базується на використанні різних значень коефіцієнтів розподілу окремих компонентів суміші, що аналізується, між двома рідинами, які не змішуються. Одна з рідин (нерухома), розподілена на пористій речовині (носії), а друга (рухома) являє собою розчинник, який не змішується з першим. Цей розчинник пропускають через колонку з невеликою швидкістю. Різні значення коефіцієнта розподілу забезпечують неоднакову швидкість руху і розподіл компонентів суміші. Коефіцієнтом розподілу речовини між двома розчинниками, що не змішуються, називають відношення концентрації речовини в рухомому розчиннику до концентрації тієї ж речовини у нерухомому розчиннику.

Іонообмінна хроматографія заснована на зворотному стехіометричному обміні йонів, що знаходяться у розчині, на йони, що входять до складу іонообмінника. З появою синтетичних іонообмінників або так званих іонообмінних смол цей вид хроматографії отримав цілий ряд переваг: висока об'ємна ємність і відтворюваність; стійкість до дії кислот та

основ; нездатність руйнуватись під дією окисників та відновників. Йонообмінник – це високополімер, наприклад, поперечно – зшитий полістирол, який містить різні функціональні групи. Ці групи визначають найбільш характерні властивості смол. Використовують також синтетичні неорганічні іоніти, наприклад, активований оксид алюмінію, гелі на основі сполук заліза або цирконію. Однак органічні йонообмінні смоли мають набагато більше практичне використання.

За способом відносного переміщення фаз можна виділити фронтальний, елюентний та виштовхувальний методи.

Фронтальний метод. Це простіший за методикою варіант хроматографії. Він полягає в тому, що крізь колонку з адсорбентом безперервно пропускають суміш, що аналізується, наприклад, компонентів А та В у розчиннику Solv. В розчині, що витікає з колонки, визначають концентрацію кожного компонента та будують графік в координатах концентрація речовини – об'єм розчину, що пройшов крізь колонку. Цю залежність називають хроматограмою або вихідною кривою (рис. 10.1)

Внаслідок сорбції речовин А і В спочатку із колонки буде витікати розчинник Solv, потім розчинник з компонентом А, що сорбується найменше а потім і компонент В. Таким чином, через деякий час склад розчину при проходженні через колонку змінюватись не буде. Фронтальний метод використовується для очищення розчину від домішок, якщо вони сорбуються значно краще, ніж основний компонент, або для виділення із суміші компонента, сорбуюча здатність якого найменша.

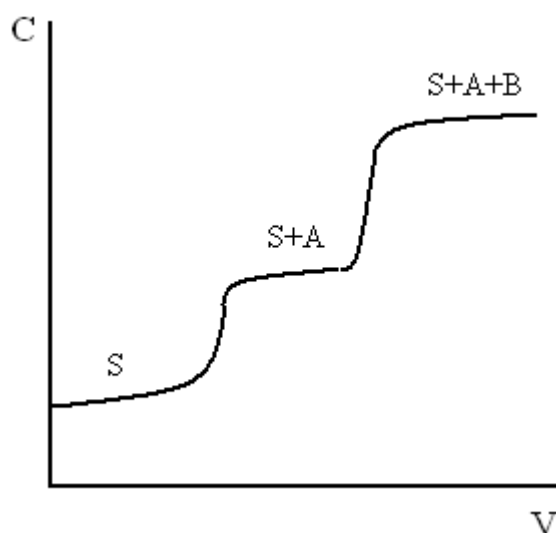


Рис. 10.1. Вихідна крива фронтального аналізу

Елюентний метод. При роботі за цим методом в колонку вводять порцію суміші для аналізу, яка містить компоненти А і В у розчиннику Solv, і колонку безперервно промивають газом – носієм або розчинником Solv. При цьому компоненти суміші, що аналізується, розділяються на зони: речовина В, що добре сорбується, займає верхню частину колонки, а компонент А, що менше сорбується, буде займати нижню частину. Вигляд вихідної кривої зображений на рис. 10.2.

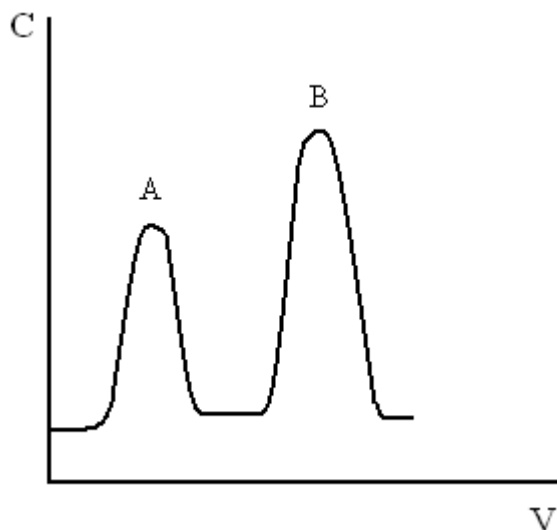


Рис. 10.2. Вихідна крива елюентного аналізу

В газі, що витікає з колонки, спочатку з'являється компонент А, далі – чистий розчинник, а потім компонент В. Чим більша концентрація компонента, тим вище пік і більша його площа, що і складає основу кількісного хроматографічного аналізу. Елюентний метод дає можливість розділяти складні суміші, він найбільш часто використовується на практиці. Недоліком методу є зменшення концентрації вихідних розчинів за рахунок розбавлення розчинником (газом – носієм).

Виштовхувальний метод. Суміш компонентів А і В в розчиннику Solv, що аналізується, вводять в колонку і промивають розчином речовини D (виштовхувач), який сорбується краще, ніж будь-який з компонентів суміші, що аналізується.

Концентрація розчину при хроматографуванні не зменшується, в порівнянні з елюентним методом. Суттєвим недоліком цього методу є часте накладання зони однієї речовини на зону іншої, оскільки зони компонентів в цьому методі не поділені зоною розчинника.

По формою (апаратури або техніки) проведення хроматографічного процесу розрізняють колоночну, капілярну та площинну хроматографії, тобто хроматографію на папері (паперову) і хроматографію у тонкому шарі (тонкошарову).

10.2. Теоретичні положення хроматографії

Відомо декілька теорій хроматографічного процесу. Суттєве значення мають метод теоретичних тарілок і кінетична теорія.

У методі теоретичних тарілок Мартіна і Сінджа хроматографічна колонка умовно поділяється на ряд елементарних ділянок – «тарілок» і передбачається, що на кожній тарілці дуже швидко встановлюється рівновага між сорбентом і рухомою фазою. Кожна нова порція газу – носія викликає зміщення цієї рівноваги, внаслідок чого частина речовини переноситься на наступну тарілку, на якій, в свою чергу, встановлюється новий рівноважний розподіл і відбувається перенесення речовини на наступну тарілку. В результаті цих процесів речовина, що хроматографується, розподіляється на декількох тарілках, при цьому на середніх тарілках концентрація буде максимальною в порівнянні з сусідніми тарілками. Розподіл речовини вздовж шару сорбента підкорюється рівнянню

$$C = C_{\max} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2 \cdot L \cdot H}}, \quad (10.1)$$

де x – відстань від початку колонки до точки, в якій концентрація дорівнює C ; x_0 – координата центра полоси; H – висота, еквівалентна теоретичній тарілці; L – довжина шару сорбента, на якій проведено поглинання і розміщено « n » теоретичних тарілок, при цьому

$$n = \frac{L}{H}. \quad (10.2)$$

Ефективність колонки тим вища, чим менша висота, еквівалентна теоретичній тарілці, і більша кількість теоретичних тарілок.

Таким чином, теорія тарілок дозволяє розрахувати важливі кількісні характеристики хроматографічного процесу. Однак теорія тарілок, що заснована на припущенні ступінчастого характеру хроматографічного процесу, є формальною, реальний процес протікає безперервно. Значення висоти, еквівалентне теоретичній тарілці, та число тарілок являються

характеристиками розмитості зон. Ці величини зберігають свої значення і в кінетичній теорії хроматографії, яка враховує швидкість міграції речовини, дифузію та інші фактори.

Кінетична теорія хроматографії основну увагу приділяє кінетиці процесу, зв'язуючи висоту, еквівалентну теоретичній тарілці, з процесами дифузії, повільним встановленням рівноваги та нерівномірністю процесу. Кінетична теорія дає основу для оптимізації хроматографічного процесу, можливість розрахувати оптимальну висоту, еквівалентну теоретичній тарілці.

10.3. Газова хроматографія

Рухомою фазою в газовій хроматографії є газ або пара. В залежності від стану нерухомої фази газова хроматографія поділяється на газово – адсорбційну, коли нерухома фаза – це твердий адсорбент, та газово – рідинну, коли нерухома фаза – рідина, а точніше плівка рідини на поверхні частинок твердого сорбенту.

В газово – адсорбційній хроматографії використовуються колонки, заповнені твердим адсорбентом. Адсорбція газу на твердому адсорбенті підкоряється рівнянню ізотерми адсорбції (10.3). При постійній температурі адсорбція зростає зі зростанням концентрації розчину або тиску газу. Математично ця залежність може бути представлена рівнянням Ленгмюра

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{k \cdot C}{1 + k \cdot C}, \quad (10.3)$$

де Γ – кількість адсорбованої речовини при рівновазі; Γ_{∞} - максимальна кількість речовини, що може адсорбуватись на даному адсорбенті; k – стала адсорбційної рівноваги при даній температурі; C – концентрація.

Будова і властивості сорбентів різноманітні. За класифікацією Кисельова до першого типу відносять неспецифічні сорбенти, які не мають на поверхні будь – яких функціональних груп (наприклад, вугілля), до другого типу належать сорбенти, які мають на поверхні заряди (наприклад, гідроксидні групи силікагелю), і до третього типу – сорбенти, які мають на поверхні зв'язки або групи атомів з зосередженою електронною щільністю (наприклад, полімери з вітрильними групами).

Принципова схема простішого газового хроматографа наведена на рис. 10.3.

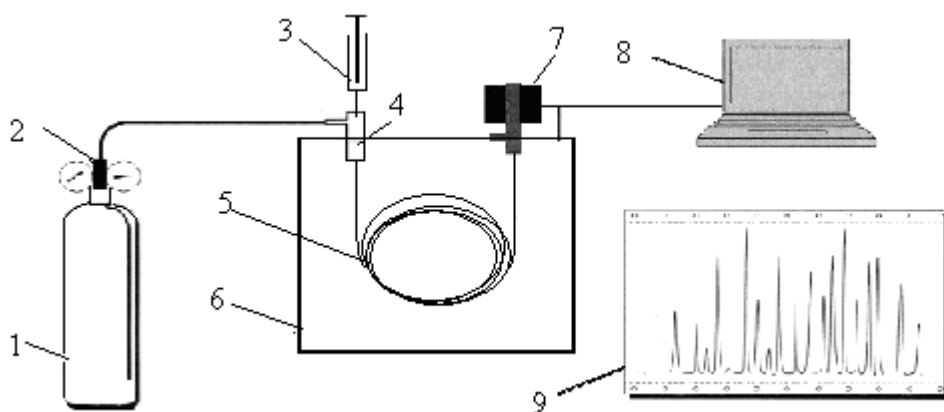


Рис. 10.3. Принципова блок – схема газового хроматографа
1 – газ-носій; 2 – пристрій для регулювання тиску; 3 – пристрій для введення проби; 4- випарювач; 5 – колонка; 6 – термостат колонок; 7 – детектор; 8 – система керування приладом і обробки результатів; 9 – хроматограма

10.3.1. Якісний і кількісний аналіз

Якісний склад речовини може бути встановлений за допомогою хроматографічної методики за характеристиками отриманої хроматограми або за результатами аналізу компонентів суміші після проходження хроматографічної колонки відповідним хімічним або фізико – хімічним методом. Типовий вигляд хроматограми наведений на рис. 10.3(9). Кожному компоненту суміші, що аналізується, відповідає свій пік на хроматограмі, а послідовність піків відповідає певній закономірності (це може бути гомологічний ряд органічних сполук тощо). Таким чином, хроматографічний якісний аналіз базується на використанні характеристик утримання – час утримання або пропорційне йому утримання об'єму та індексів утримання. Ідентифікація об'єкта, що досліджується, проводиться порівнянням отриманих даних та табличних значень. При цьому умови проведення дослідження не повинні відрізнятися від тих, в яких були отримані табличні дані. Іноді еталонну речовину, наявність якої передбачають в суміші, що аналізується, навмисно вводять у пробу і порівнюють висоту та площу піків на хроматографах, отриманих до та після введення еталону. Збільшення висоти або площі піку вказує на наявність передбачуваного компонента в пробі. Але цей метод не дуже надійний, тому що об'єми, що утримуються,

для багатьох речовин мають близькі значення. Труднощі ідентифікації можливо уникнути, наприклад, проводячи хроматографування проби на колонках з різними сорбентами. Отримання однакових результатів при використанні різних сорбентів збільшує надійність аналізу. Останнім часом розроблені та успішно використовуються також різні багатоступінчасті схеми. У таких схемах після розділення суміші на першій колонці отримані фракції поступають на колонки другого ступеня, де досягається більш тонке розділення та більш точна ідентифікація речовини, так як мають справу з більш простими сумішами, ніж на першій колонці.

Ефективним виявилось використання незалежної аналітичної ідентифікації продуктів хроматографічного розділення в поєднанні газової хроматографії з іншими методами дослідження: ІЧ-спектроскопії і мас-спектроскопії, а також використання селективних і послідовно працюючих детекторів. Методом мас-спектроскопії можна проводити безперервний якісний аналіз компонентів суміші і для аналізу буває достатньо дуже невеликих кількостей речовини. Можливо використання також методів ядерного магнітного резонансу, полуменевої фотометрії, абсорбційної спектроскопії та інших, у тому числі хімічних методів.

Кількісний хроматографічний аналіз базується на вимірюванні різних параметрів піка, які залежать від концентрації речовини, яку хроматографують – висота, ширина, площа та об'єму, що утримується, або додатка об'єму, що утримується, на висоту піка. При достатній стабільності умов хроматографування та детектування визначаючим параметром піка можна вважати його висоту. Розрахунок по площі піка дозволяє декілька знизити вимоги до стабільності умов хроматографування у порівнянні з розрахунком по висоті піка, однак саме вимірювання площі викликає появу нових джерел похибок. У разі вузьких піків деякі переваги має вимірювання додатка об'єму, що утримується, на висоту піка. При неповному розділенні піків похибки зростають із-за накладення та викривлення контурів піків. При роботі з такими хроматограмами використовують спеціальні засоби, які базуються, головним чином, на вимірюванні висоти піків.

10.4. Рідинна адсорбційна хроматографія

В основі рідинної адсорбційної хроматографії лежить теорія адсорбції з розчину. Адсорбційна рівновага між розчином і адсорбентом підкорюється рівнянню ізотерми Ленгмюра (10.3), в області розбавлених розчинів ізотерма лінійна і відповідає рівнянню Генрі

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot k \cdot C = K_{\Gamma} \cdot C, \quad (10.4)$$

де K_{Γ} – коефіцієнт Генрі.

Селективність адсорбції залежить від природи сил взаємодії між адсорбатом і адсорбентом, а ефективність хроматографічної колонки від процесів дифузії та масопередачі в обох фазах. Визначається ефективність як і в газовій хроматографії, висотою, еквівалентною теоретичній тарілці (ВЕТТ) H . З лінійною швидкістю рухомої фази U та деякими іншими величинами ВЕТТ зв'язана рівнянням

$$H = 2R_r(1 - R_r)U \cdot t_s, \quad (10.5)$$

причому

$$R_r = \frac{t_m}{t_m + t_s},$$

де t_m - середній час між десорбцією та повторною адсорбцією молекули речовини, коли вона рухається зі швидкістю рухомої фази U ; t_s - середній час перебування молекули в нерухомій фазі.

Рівняння (10.5) показує, що з ростом лінійної швидкості переміщення рухомої фази ВЕТТ збільшується, а ефективність колонки зменшується. Залежність ВЕТТ від R_r має достатньо складний характер, але хоча з ростом t_s величина R_r зменшується, ВЕТТ може зростати, так як t_s входить в рівняння (10.5) в якості множника.

Час перебування молекули у нерухомій фазі t_s пов'язаний з глибиною пор d та коефіцієнтом дифузії D рівнянням Ейнштейна

$$d^2 = 2 \cdot D \cdot t_s. \quad (10.6)$$

Якщо підставити рівняння (10.6) в рівняння (10.5), отримаємо

$$H = \frac{R_r(1 - R_r)U \cdot d^2}{D}.$$

Чим більше d , тим більше N , а ефективність колонки менша. Велика глибина пор у адсорбентів класичної рідинної адсорбційної хроматографії була однією з основних причин її низької ефективності.

У сучасній хроматографії широко використовують поверхневі пористі адсорбенти (ППА). Це тверді сферичні зерна, яким не властива пористість, на поверхні яких нанесений тонкий шар адсорбента з великою пористістю товщиною приблизно 1 мкм. У цих адсорбентів немає глибоких пор, що приводить до зменшення N і значного збільшення ефективності колонки. Використання поверхнево – пористих адсорбентів дозволило також значно підвищити швидкість рідинної адсорбційної хроматографії.

Останнім часом великий інтерес викликає рідинна хроматографія при високих тисках, що дозволяє проводити складні розділення.

10.4.1. Якісний та кількісний аналіз у рідинній хроматографії

У рідинній адсорбційній хроматографії, як і в газовій, ідентифікація речовини проводиться за характеристиками утримання, а кількісний аналіз базується на вимірюванні висоти або площі хроматографічного піку. Використовується також аналіз фракцій розчину після хроматографічної колонки різними хімічними та фізико – хімічними методами.

Рідинна адсорбційна хроматографія часто використовується в органічній хімії: у технології та аналізі. Цим методом вділо вивчають склад нафти, гасу тощо, ефективно розділяють транс- та цис-ізомери, алкалоїди. Особливо велику роль адсорбційна хроматографія відіграла в розробці методів розділення, аналізу та дослідження нелетких та нестабільних сполук. Дуже ефективним є використання рідинної при великих тисках для розділення неполярних сполук та сполук із середньою полярністю.

Основними вузлами приладів у рідинній хроматографії є колонки, дозатори та детектори. Підбір оптимальної довжини і внутрішнього діаметра колонки є компромісним. Це пов'язано з необхідністю враховувати селективність та ефективність колонки, тривалість аналізу, зручність роботи та інші чинники. Враховується, що критерій розділення збільшується пропорційно лише кореню квадратному із довжини колонки, а тривалість аналізу пропорційна її довжині. Зменшення діаметра колонки викликає труднощі її заповнення, а збільшення приводить до зменшення швидкості

переміщення рухомої фази. В рідинній адсорбційній хроматографії використовують колонки довжиною від 15...20 см до 1,5...2,0 м і не більше 10 м із внутрішнім діаметром 1...6 мм (не більше 12 мм). Виготовляють колонки із товстостінного скла або нержавіючої сталі та щільно і рівномірно заповнюють адсорбентом. При щільному заповненні створюються умови для більш постійної швидкості потоку рідини.

Процес рідинної адсорбційної хроматографії іде під високим тиском. Введення проби у колонку, зазвичай, проводиться за допомогою шприца через резинову прокладку та за допомогою кранів. Шприцом об'єм проби легко регулювати і проба може подаватись безпосередньо на насадку. Однак при високих тисках метод стає непридатним через недостатню щільність у поршні шприцу. Система з кранами дозволяє працювати при високих тисках і може бути автоматизована.

Для визначення концентрації речовини на виході з хроматографічної колонки можна або послідовно відбирати окремі проби і потім їх аналізувати, або проводити безперервний аналіз. Методика безперервного аналізу з автоматичним записом концентрацій має багато переваг. Створення чутливих детекторів постійної дії в значному ступені обумовило сучасний рівень рідинної адсорбційної хроматографії та її досягнення у розділенні складних багатокомпонентних сумішей. Практичне використання знайшли детектори, що реагують на властивості розчину, розчиненої речовини і на властивості речовини після видалення розчинника.

У рідинній хроматографії використовують рефрактометричні детектори (вимірюють різницю показників преломлення між чистим розчинником і розчином після проходження колонки); спектрометричні (базуються на використанні закону Бугера – Ламберта – Бера. Частіше використовується світло поглинання в ультрафіолетовій ділянці спектра, іноді в інфрачервоній); детектори транспортного типу (розчин після хроматографічної колонки потрапляє на постійно рухому транспортну стрічку, яка іде у піч, де проходить випарювання елюенту. Залишок на стрічці переноситься в реактор, де перетворюється в летку сполуку, яка потім аналізується методом газової хроматографії); флуоресцентного типу. Схема флуоресцентного типу наведена на рис. 10.4.

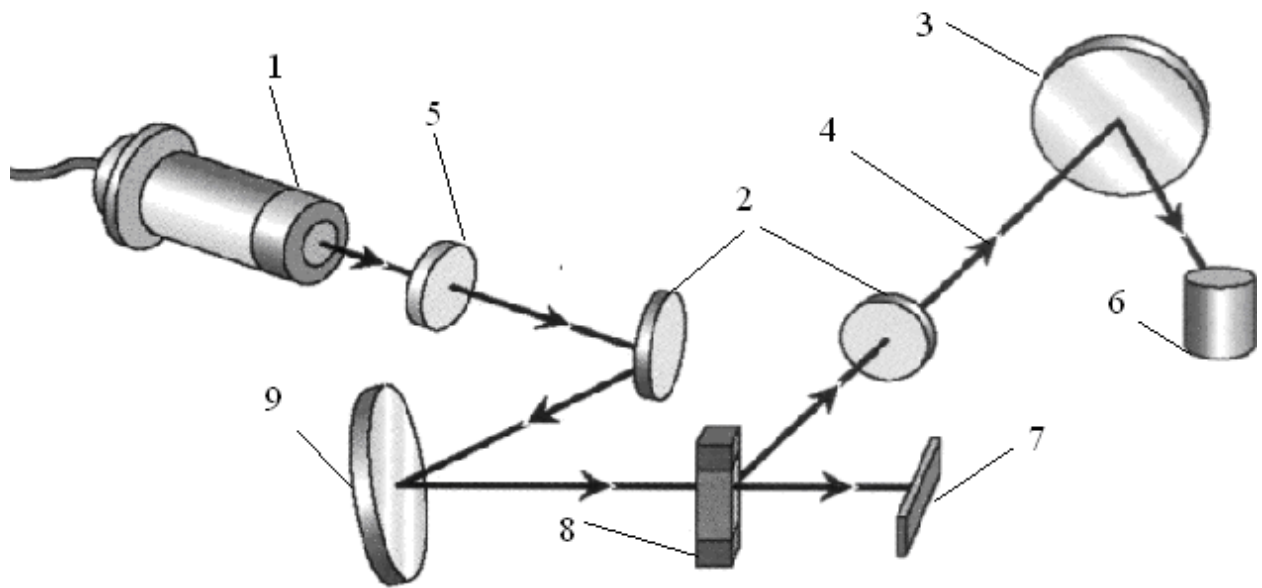


Рис. 10.4. Схема флуоресцентного детектора:

1 – ксенонова лампа; 2 – лінзи; 3 – монохроматор емісії; 4 – фільтр;
5 – дзеркало; 6 – фотомножник; 7 – діод; 8 – зразок; 9 – монохроматор збудження

10.5. Тонкошарова хроматографія

У методі тонкошарової хроматографії тверда фаза тонким шаром наноситься на скляну, металеву або пластмасову пластинку. У 2...3 см від краю пластинки на стартову лінію вносять пробу рідини, що аналізується, і край пластинки занурюють у розчинник, який діє як рухома фаза рідинної адсорбційної хроматографії. Під дією капілярних сил розчинник рухається вздовж шару сорбенту і з різною швидкістю переносить компоненти суміші, що приводить до їх розподілу у просторі. Дифузія у тонкому шарі відбувається у продольному та поперечному напрямках, тому процес слід розглядати як двомірний.

Основні елементи установок для проведення тонкошарової хроматографії:

- підложки для сорбента (пластинки), які виготовляють із скла, поліефірної плівки або з алюмінієвої фольги. Перевагою поліефірної плівки є її прозорість приблизно до 320 нм, що дозволяє проводити пряме фотометрирування;

- сорбент, який може бути нанесений на підложку у вигляді пасти (закріплений шар), тонкого порошку (незакріплений шар) або виготовлений при обжарюванні силікагелю на скляній пластині. В якості сорбента використовують силікагель, оксид алюмінію, крохмаль, целюлозу та деякі інші речовини з високою адсорбційною здатністю;
- розчинник, вибір якого залежить від природи сорбента та властивостей сполук, що аналізуються. Часто використовують суміш із двох або трьох компонентів.

10.5.1. Якісний та кількісний аналіз у тонкошаровій хроматографії

Простіша ідентифікація може бути виконана, якщо пляма речовини, що визначається, має характерне забарвлення або ця речовина утворює на хроматограмі забарвлену пляму під дією спеціального реагента.

Найбільш загальний підхід до якісного аналізу базується на значеннях рухливості. Хроматографічна рухливість є чутливою характеристикою речовини, однак вона у значній мірі залежить від умов визначення. Тому дослід проводять в умовах, які регламентують розмір пластини, товщину шару сорбента, об'єм проби, довжину шляху фронту розчинника та інші фактори. Отриманні значення рухливості порівнюють із табличними.

Самим надійним вважають метод свідків, коли на стартову лінію поряд із пробою, наносять індивідуальні речовини, що відповідають передбачуваним компонентам суміші.

Поширюється поєднання тонкошарової хроматографії з іншими методами аналізу, наприклад, із газовою хроматографією, електрофорезом.

Якісне визначення у тонкошаровій хроматографії може бути зроблено або безпосередньо на пластині, або після видалення речовини з пластини. При безпосередньому визначенні на пластині вимірюють будь – яким методом площу плями (наприклад, за допомогою міліметрового паперу) і по заздалегідь побудованому калібрувальному графіку знаходять кількість речовини.

Використовують також пряме спектрофотометрирування пластини за допомогою спектросенситометрів. Для кількісних розрахунків будують калібрувальний графік, використовуючи оптичну густину у центрі плями.

Найбільш точним вважають метод, в якому речовина після розділення видаляється із пластини і аналізується спектрофотометричним або будь – яким іншим методом. Видалення речовини проводять механічним шляхом, хоча інколи використовують промивання спеціальним розчинником.

Метод тонкошарової хроматографії є неперевершеним в аналітичній хімії при аналізі складних сумішей. Він дуже простий по методиці виконання і апаратурі, експресний, не потребує для проведення аналізу великої кількості речовини.

10.6. Йонообмінна хроматографія

Йонообмінна хроматографія заснована на зворотному стехіометричному обміні йонів, що знаходяться у розчині, на йони, що входять у склад йонообмінника. Широке використання явища йонного обміну стало можливе лише тільки після створення синтетичних йонообмінників – так званих йонообмінних смол або іонітів.

У синтетичних йонообмінників, що використовують в сучасних приладах, відсутні недоліки, які притаманні природним йонообмінникам, а серед переваг слід зазначити високу об'ємну ємність, відтворюваність йонообмінних та інших властивостей, стійкість до дії кислот та основ. Вони не руйнуються під дією багатьох окислювачів і відновлювачів. Зазвичай синтетичний йонообмінник представляє собою високополімер, наприклад, поперечно - зшитий полістирол, що містить функціональні групи, які визначають найбільш характерні властивості смол. Відомі також синтетичні неорганічні іоніти, наприклад, різноманітні пермутити, активований оксид алюмінію, гелі на основі сполук заліза або сполуки цирконію. Але органічні йонообмінні смоли мають набагато більше практичне використання.

10.6.1. Йона хроматографія

Йона хроматографія – це один з варіантів розподілу на іонітах, який характеризується більш високоефективною технікою, ніж звичайна йонообмінна хроматографія. У методі йоної хроматографії використовуються поверхнево – шарові сорбенти з невеликою ємністю ($10^{-2} \dots 10^{-1}$ ммоль-екв/г)

та невеликим розміром часток (5...50 мкм), підвищений тиск на вході у колонку (2...5 МПа), високочутливі детектори з автоматичним записом сигналу. Для йоної хроматографії притаманні експресність, зручність роботи і більш висока розподільча здатність.

Методами йоної хроматографії визначають велику кількість аніонів у питній та технічній воді, у продуктах технологічної переробки харчової, фармацевтичної та інших галузях промисловості. Відомі методики визначення галогенідів, нітратів, нітритів, сульфатів, ацетатів і т.п., всього більше 70 аніонів неорганічних та органічних кислот. Кількість катіонів значно менша.. Методами йоної хроматографії визначають, головним чином, катіони лужних та лужно – земельних металів, а також органічні катіони заміщених солей амонію. Визначення багатьох катіонів виявилось ненадійним тому, що вони випадають в осад у компенсаційній колонці з сильно основною смолою. Йона хроматографія успішно використовується в аналізі об'єктів навколишнього середовища (атмосфери, води), у клінічних дослідженнях і багатьох галузях промисловості.

ЛІТЕРАТУРА

1. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа. – М.: Химия, 1973. – 578 с.
2. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – 504 с.
3. Дымов А.М. Технический анализ. – М.: Металлургия, 1964. – 335 с.
4. Степин В.В., Курбатов В.И., Федорова Н.Д. Анализ черных металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1980. – 266 с.
5. Степин В.В. Анализ цветных металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1974. – 115 с.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1979. – 479 с.
7. Годовская К.И., Живова Е.И. Сборник задач по техническому анализу. – М.: Высш. школа, 1970. – 216 с.
8. Поляк Н.А., Булацкая Г.Н., Бабаевская Т.Т. Сборник задач по количественному анализу. – Минск: Изд-во БГУ, 1973. – 168 с.
9. Пятницкий И.В. Теоретические основы аналитической химии. – К.: Вища школа, 1978. – 272 с.
10. Тулюпа Ф.М., Панченко І.С. Аналітична хімія: Навчальний посібник. – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2002. – 657 с.
11. Толстоусов В.Н. Эфрос С.М. Задачник по количественному анализу. – Л.: Химия, 1986. – 160 с.
12. Алемасова А.С. Аналітична хімія. Підручник для вищих навчальних закладів /А.С.Алемасова, В.М.Зайцева, Л.Я.Єнальєва, Н.Д.Щепіна, С.М.Гождзінський/ За ред.. В.М.Зайцева. – Донецьк: Ноулідж, 2010. – 417 с.
13. Румшицкий Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента. – М.: Наука. Главная редакция физико – математической литературы, 1971. – 192 с.
14. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. – Л.: Издательство ЛГУ, 1977. – 120 с.
15. Чміленко А.Ф., Коробова І.В., Сидорова Л.П. Сучасна аналітична хімія. – Дніпропетровськ: ДНУ, 2004. – 358 с.
16. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа. – М.: Мир, 1989. – 608 с.

17. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение. – М.: Химия, 1978. – Т.1. – 477 с.;
18. Основы аналитической химии. /Под ред.. Ю.А. Золотова/. – М.: Высшая школа, 1999. – Т.1. – 351с.; Т.2. – 494 с.
19. Величко В.В., Масленко С.М., Великонська Н.М. Аналітична хімія: Навчальний посібник. – Дніпропетровськ.: НМетАУ, 2008. – 91 с.
20. Скуг Д., Уєст Д. Основы аналитической химии: В 2т. – М.: Мир, 1979. – Т.1, 480с.; Т.2 – 438 с.
21. Кузьма Ю., Ломницька Я., Чабан Н. Аналітична хімія. – Львів.: Видавн. центр ЛНУ ім.. Івана Франка, 2001. – 297 с.
22. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическом и спектрофотометрическом методам анализа. – М.: Химия, 1968. – 382 с.
23. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия. Физико – химические методы анализа. - М.: Высшая школа, 1991. – 256 с.
24. Пешкова В.М., Громова М.И. Методы адсорбционной спектроскопии в аналитической химии. – М.: Высшая школа, 1973. – 327 с.
25. Орешенкова.Е.Г. Спектральный анализ. – М.: Высшая школа, 1982. – 375 с.
26. Кустанович И.М. Спектральный анализ. – М.: Высшая школа, 1972. – 352 с.

Навчальне видання

**Масленко Світлана Миколаївна
Величко Валерій Васильович
Великонська Наталія Михайлівна
Перескока Вікторія Вікторівна**

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ І МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Навчальний посібник з грифом МОН України

Темп. план 2011, поз.21

Підписано до друку 05.05.2011. Формат 60x80 1/16. Папір друк. Друк плоский.
Облік.-вид. арк. 9,53. Умов. друк. арк. 9,41. Тираж 300 пр. Замовлення №.

Національна металургійна академія України
49600, м. Дніпропетровськ-5, пр. Гагаріна,4

Редакційно-видавничий відділ НМетАУ