

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ»

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
ДО ЛАБОРАТОРНИХ ЗАНЯТЬ
З ДИСЦИПЛІНИ
«ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ»
ЗА ОСВІТНЬО-ПРОФЕСІЙНОЮ ПРОГРАМОЮ «БАКАЛАВР»
ДЛЯ СТУДЕНТІВ СПЕЦІАЛЬНОСТІ
161 «ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ІНЖЕНЕРІЯ»

Затверджено на кафедрі
аналітичної хімії
і хімічної технології харчових добавок
та косметичних засобів
Протокол № 8 від 15.06.2017

Методичні вказівки до лабораторних занять з дисципліни «Інструментальні методи хімічного аналізу» за освітньо-професійною програмою «Бакалавр» для студентів спеціальності 161 "Хімічна технологія та інженерія" / Укл.: Ніколенко М.В., Вашкевич О.Ю., Марченко Р.Т. – Дніпро: ДВНЗ УДХТУ, 2017. – 32 с.

Укладачі: М.В. Ніколенко, д-р. хім. наук
О.Ю. Вашкевич, канд. хім. наук
Р.Т. Марченко

Відповідальний за випуск М.В. Ніколенко, д-р. хім. наук

Навчальне видання

Методичні вказівки до лабораторних занять з дисципліни «Інструментальні методи хімічного аналізу» за освітньо-професійною програмою «Бакалавр» для студентів спеціальності 161 "Хімічна технологія та інженерія"

Укладачі: НІКОЛЕНКО Микола Васильович
ВАШКЕВИЧ Олена Юріївна
МАРЧЕНКО Раїса Тимофіївна

Технічний редактор В.П. Синицька
Комп'ютерна верстка В.П. Синицька

Підписано до друку 11.12.17. Формат 60×84/16. Папір ксерокс. Друк різнограф.
Умов. друк. арк. 1,45. Обл.-вид. арк. 1,51. Тираж 100 прим. Зам. № 251.
Свідоцтво ДК № 5026 від 16.12.2015

ДВНЗ УДХТУ, просп. Гагаріна, 8, м. Дніпро, 49005

Редакційно-видавничий відділ

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ	5
1 ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ.....	7
Лабораторна робота № 1 Потенціометричне титрування феруму(II) калій дихроматом.....	8
Лабораторна робота № 2 Потенціометричне визначення рН розчинів.....	10
Лабораторна робота № 3 Визначення хлоридної та ацетатної кислот у суміші.....	11
2 ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ	13
2.1 Амперометричне титрування.....	14
Лабораторна робота № 4 Визначення концентрації гідрохінону та розрахунки за вольтамперною кривою.....	15
Лабораторна робота № 5 Амперометричне титрування феруму(II) амонію ванадатом.....	16
3.1 Класифікація методів спектрального аналізу.....	18
3.2 АБСОРБЦІЙНА СПЕКТРОСКОПІЯ.....	19
Лабораторна робота № 6 Визначення феруму(III) у вигляді тіоціанатного комплексу.....	21
Лабораторна робота № 7 Визначення феруму(III) із сульфосаліциловою кислотою диференційним методом.....	23
3.4 Методи визначення складу комплексних сполук у розчинах.....	25
Лабораторна робота № 8 Визначення складу комплексу хрому(III) трилонату методом ізомолярних серій.....	27
3.5 Методи визначення константи нестійкості комплексних сполук.....	29
Лабораторна робота № 9 Визначення ступеня дисоціації і константи нестійкості залізо-тіоціанатного комплексу $[\text{Fe}(\text{CNS})]^{2+}$ методом насичення.....	30
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	32

ВСТУП

Методичні вказівки з курсу "Інструментальні методи хімічного аналізу" розроблені для студентів вищих навчальних закладів, які навчаються за напрямом "Хімічна технологія та інженерія". Методичні вказівки охоплюють лекційний та лабораторний матеріал, що викладається на кафедрі аналітичної хімії ДВНЗ УДХТУ.

Інструментальні або фізико-хімічні методи аналізу найбільш поширені в аналізі складних аналітичних природних і виробничих об'єктах завдяки більшій чутливості, точності, вибірковості та експресності за відношенням до класичних титриметричного та вагового методів. Тому хімік-технолог з будь-якої спеціальності чи спеціалізації має добре опанувати їх основи.

Наголос зроблено на викладення тих методів, які мають найбільше практичне значення і входять до лабораторного практикуму для студентів третього курсу технологічних спеціальностей УДХТУ, а саме: прямій потенціометрії, потенціометричному титруванні, спектрофото- та фотоколориметрії, полярографії та амперметричному титруванні.

Для бакалаврів технологічних спеціальностей, що вивчають інструментальні методи хімічного аналізу згідно зі стандартом вищої освіти і навчальним планам, є необхідним матеріалом для аудиторної і позааудиторної роботи, в першу чергу – це тексти лекцій, методичні вказівки при проведенні лабораторних робіт, мультимедійний супровід занять. Тому велику увагу приділено систематизації завдань, для цього в кожному розділі наведені контрольні запитання.

ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

Аналіз будь-якого об'єкта включає вимірювання *аналітичного сигналу* (АС) з використанням хімічних, фізико-хімічних і фізичних методів. *Аналітичний сигнал* – будь-який прояв властивостей речовини, який можна використовувати для встановлення якісного складу аналізованого об'єкту або для кількісної оцінки компонентів, що містяться в ньому.

Методи мають різні можливості, які слід враховувати при виборі оптимальних варіантів аналізу. Загальну характеристику методів, які використовують для аналізу, наведено в таблиці.

Загальна характеристика методів аналізу

Показники	Методи аналізу		
	Хімічні	Фізико-хімічні	Фізичні
Мінімальна концентрація, що визначається, мг/л (без концентрування)	1,0 – 0,1	0,05 – 0,005	0,01 – 0,001
Точність аналізу, % відн.	0,01 – 0,5	1 – 10	2 – 20
Селективність	Добра	Висока	Дуже висока
Тривалість аналізу (без підготовки проби), хв	30 – 200	15 – 60	10 – 30
Ціна вимірювальної апаратури у відносних одиницях	1	20 – 100	100 – 500
Можливість швидкого виконання масових аналізів	Низька	Середня	Висока
Необхідність обслуговуючого персоналу	Не потрібно	Бажано	Обов'язково
Зручність автоматизації	Низька	Середня	Висока

З таблиці видно, що найбільш точними і дешевими є хімічні методи аналізу, хоча вони і досить тривалі. Найбільш чутливими, селективними і експресними є фізичні і фізико-хімічні методи аналізу. Вони зручні для автоматизації і комп'ютеризації процесу аналізу, але вимагають використання дорогої апаратури та спеціальної підготовки обслуговуючого персоналу. Їх питома вага серед усіх методів аналізу невпинно зростає.

Інструментальні або фізико-хімічні методи аналізу базуються на вимірюванні за допомогою приладів певних фізичних властивостей системи (АС), які є функцією кількості компоненту, який визначають в пробі, що аналізують.

Інструментальні методи аналізу можна поділити на декілька груп:

- *електрохімічні методи;*
- *оптичні методи;*
- *хроматографічні методи.*

Електрохімічні методи. *Електрохімічні методи аналізу засновані на використанні залежності електричних параметрів (аналітичного сигналу) від концентрації досліджуваної речовини в розчині.*

Назва методу	Електричний параметр (АС)
--------------	---------------------------

<ul style="list-style-type: none"> • потенціометрія • вольтамперометрія • електрогравіметрія • кондуктометрія • кулонометрія 	<ul style="list-style-type: none"> – потенціал – сила струму, потенціал півхвилі – маса осаду – електропровідність – кількість електрики
---	---

Оптичні методи аналізу. Залежно від характеру взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням оптичні методи аналізу розділяють на:

Назва методу	Фізичні властивості, ефекти або явища, що використовуються
<ul style="list-style-type: none"> • колориметрія • фотоколориметрія • спектрофотометрія • атомно-абсорбційні методи 	– абсорбційні методи, базуються на вимірюванні поглинання речовиною світлового випромінювання
<ul style="list-style-type: none"> • флуориметрія • емісійний спектральний аналіз • полум'яну фотометрія 	– емісійні методи, засновані на вимірюванні інтенсивності світла, яке випромінюється речовиною
<ul style="list-style-type: none"> • турбидиметрія • нефелометрія 	– методи, пов'язані із взаємодією світлового випромінювання з суспензіями
<ul style="list-style-type: none"> • рефрактометрія • поляриметрія • інтерферометрію 	– методи, засновані на явищі поляризації молекул під дією світлового випромінювання

Хроматографічні методи. Під хроматографією розуміють процес розділення сумішей речовин, який заснований на кількісних відмінностях у поведінці компонентів, що розділюються при їх безперервному перерозподілі між двома контактуючими фазами, одна з яких нерухома, а інша має постійний напрямок руху. Хроматографію використовують у наступних випадках:

- розділення складних сумішей на компоненти;
- визначення ступеню чистоти або однорідності хімічних сполук;
- ідентифікація речовин;
- кількісне визначення компонентів суміші.

В методичних вказівках наведені деякі теоретичні основи і практичне застосування найбільш важливих методів аналізу.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Електрохімічні методи засновані на процесах, що відбуваються на електродах або в міжелектродному просторі електрохімічної комірки. При виконанні аналізу використовують або функціональну залежність струму, потенціалу, електричної провідності (опору) від концентрації аналізованого розчину, або вимірюють ці параметри з метою встановлення кінцевої точки титрування визначуваної речовини відповідним титрантом.

В електрохімічних методах тим або іншим способом використовують унікальну здатність окисно-відновних реакцій перебігати не тільки при безпосередньому контакті, але й при їхньому просторовому розділенні. Повне електричне коло (ланцюг) складається з електрохімічної комірки або ланцюга (пари електродів у розчині електроліту) і зовнішнього ланцюга – металеві провідники та вимірювальний пристрій. Механізм переносу електрики на різних ділянках ланцюга неоднаковий. В електродах, а також зовнішніх провідниках електрика переноситься електронами. У розчині електрику переносять іони і, нарешті, ланцюг замикається за рахунок того, що іонна провідність на поверхні електродів переходить в електронну.

Вимірювальний пристрій у зовнішньому ланцюзі може бути «пасивним» або «активним». В останньому випадку можна контролювати та навіть регулювати напрямок і глибину перебігання окисно-відновної реакції. В електрохімічних методах аналізу використовують обидва типи комірок: гальванічний елемент та електролітичну комірку.

1 ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

Потенціометричні методи засновані на вимірі електрорушійних сил (ЕРС) електрохімічної комірки:

$$E = E_1 - E_2,$$

де E – електрорушійна сила (В); E_1 та E_2 – потенціали електродів у досліджуваному ланцюзі. Електрохімічну комірку у цьому методі представляє гальванічний елемент.

Вимірюваний потенціал електрода E пов'язаний з активністю і концентрацією речовин, що беруть участь в електродному процесі, рівнянням Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ок}}{a_{від}},$$

де E – потенціал системи, В;

E^0 – стандартний потенціал системи (потенціал при $a_{ок}=a_{від}=1$);

R – універсальна газова стала, 8,314 Дж/(моль·К);

T – температура, К;

n – кількість прийнятих або відданих електронів;

F – число Фарадея, 96500 Кл/моль;

$a_{ок}$ та $a_{від}$ – активність окисненої та відновленої форми відповідно $a=f \cdot C$, де C – концентрація речовини, моль/л; f – коефіцієнт активності.

$$E = E^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{a_{ок}}{a_{від}} \quad (\text{при } t=20^\circ\text{C}).$$

Потенціал електрода порівняння E_1 не залежить від концентрації визначуваної речовини. Таким чином, вимірювання електрорушійної сили дозволяє визначати концентрацію іонів у розчині.

Потенціометричні методи аналізу підрозділяються на:

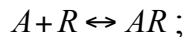
- **пряму потенціометрію (іонометрію);**
- **потенціометричне титрування.**

Методи прямої потенціометрії засновані на прямому застосуванні рівняння Нернста для знаходження активності або концентрації учасника електродної реакції за експериментально виміряною ЕРС ланцюга або потенціалу відповідного електрода.

Способи визначення концентрації в прямій потенціометрії

- 1) Розрахунковий.
- 2) Метод калібрувального графіка.

При потенціометричному титруванні точку еквівалентності визначають за різкою зміною (стрибком) потенціалу поблизу точки еквівалентності. Наприклад, для визначення речовини А титруванням реагентом R:



$$E_{PC} = E_{ст} - E_{інд}; E_{ст} = const.$$

За отриманими даними будують криву титрування в координатах $E - V_R$ або $\Delta E / \Delta V - V_R$ і графічно знаходять точку еквівалентності та V_R – еквівалентний об'єм розчину титранту (рис. 1.1). Розрахунки вмісту досліджуваної речовини ведуть за формулами:

$$\frac{m(A)}{M(1/Z A)} = \frac{C(1/Z R) \cdot V_R}{1000} \quad \text{або} \quad C(1/Z A) \cdot V_A = C(1/Z R) \cdot V_R$$

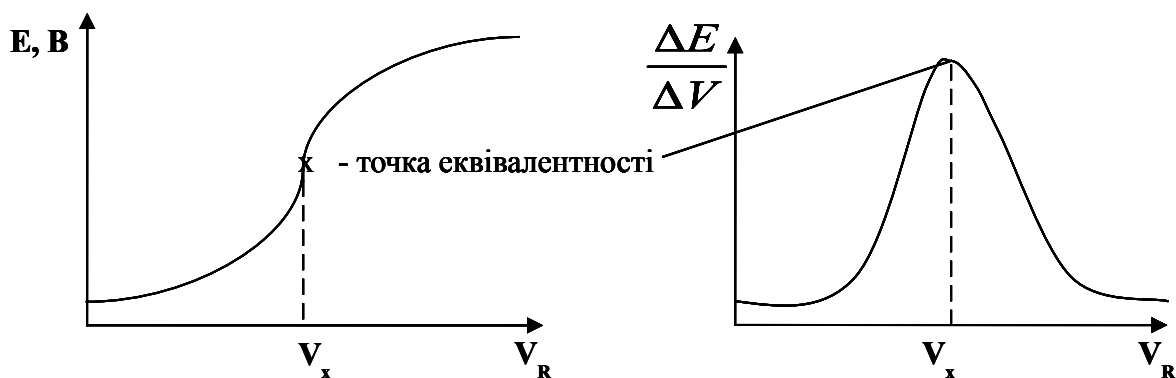


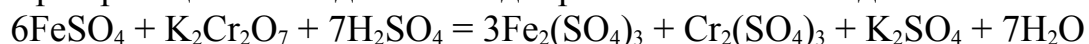
Рис. 1.1. Криві потенціометричного титрування

Лабораторна робота № 1

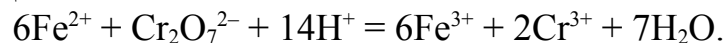
Потенціометричне титрування феруму(II) калій дихроматом

Іони феруму(II) характеризуються відновними властивостями ($E^0=0,77 \text{ V}$), тому у розчині легко окиснюються такими окисниками, як $K_2Cr_2O_7$, NH_4VO_3 , $KMnO_4$ та інші.

Сумарна реакція взаємодії з калій дихроматом має вигляд:



або у іонному вигляді:



У якості індикаторного використовують електрод з інертного благородного металу, потенціал якого буде залежати від концентрації іонів у розчині та на кривій титрування буде спостерігатися один стрибок титрування.

У реальних системах, що необхідно проаналізувати, іони феруму знаходяться у трьохвалентному стані, тому їх спочатку відновлюють станом(II) хлоридом, додаючи його до гарячого досліджуваного розчину, підкисленого HCl. Розчин буде містити іони Fe^{2+} та надлишок іонів Sn^{2+} , таким чином на кривій титрування калій дихроматом буде спостерігатися два стрибки титрування: перший обумовлений окисненням Sn^{2+} до Sn^{4+} , другий – Fe^{2+} до Fe^{3+} .

Обладнання та реактиви:

1. Потенціометр.
2. Платиновий та хлорсрібний електроди.
3. Розчини солі Мора та $K_2Cr_2O_7$, 0.1 моль/л.
4. Сульфатна кислота, 1:4.
5. Бюретка, мірні стакани та циліндри, хімічні стакани на 100 мл.
6. Магнітна мішалка.

Методика виконання роботи

У хімічний стакан, що містить розчин з невідомою кількістю Fe^{2+} , додають приблизно 25 мл розчину сульфатної кислоти та дистильовану воду (≈ 25 мл). Опускають у розчин магнітну мішалку та занурюють закріплені на штативі електроди таким чином, щоб вони не торкались мішалки на дні стакану. Після додавання кожної порції титранту $K_2Cr_2O_7$ (0,1 мл) вичікують 10...15 с для вирівнювання концентрації у всьому об'ємі розчину, вимірюють значення ЕРС та заносять його до таблиці.

Результати вимірюють значення ЕРС при титруванні

Об'єм розчину $K_2Cr_2O_7$, мл	V_1	V_2	V_3	...	V_n
ЕРС, мВ	E_1	E_2	E_3	...	E_n

За отриманими результатами будують криву титрування та розраховують вміст заліза:

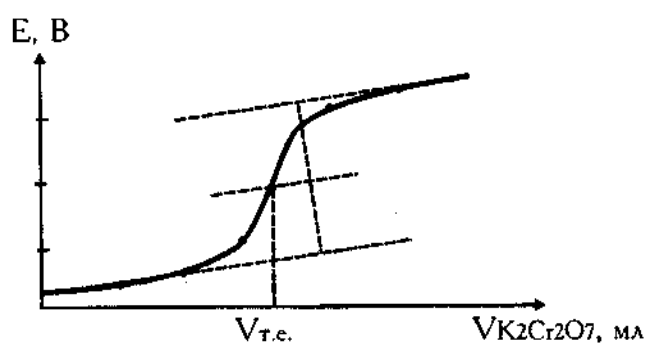


Рис. 1.2 Крива титрування феруму(II) розчином калій дихромату

$$m(Fe) = \frac{C(1/6 K_2Cr_2O_7) \cdot V(K_2Cr_2O_7) \cdot M(Fe)}{1000},$$

де $V(K_2Cr_2O_7)$ – об'єм титранту, витрачений на досягнення точки еквівалентності.

Лабораторна робота № 2

Потенціометричне визначення рН розчинів

В ході лабораторної роботи необхідно відкалібрувати прилад для вимірювання рН за стандартними буферними розчинами та виміряти рН досліджуваного розчину.

Буферні суміші для градування скляного електрода

Склад буферної суміші	рН (25°C)
Калій гідротартрат $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (нас.)	3,56
Калій гідрофталат $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COOK})$ (0,005M)	4,01
KH_2PO_4 (0,025 M) + Na_2HPO_4 (0,025 M)	6,86
KH_2PO_4 (0,0087 M) + Na_2HPO_4 (0,034 M)	7,42
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (0,01 M)	9,18
NaHCO_3 (0,025 M) + Na_2CO_3 (0,025 M)	10,01

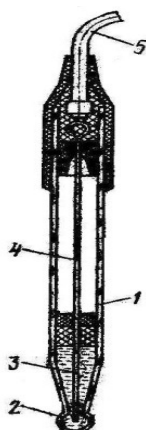


Рис. 1.3 – Складові частини скляного електрода:
 1 – скляний корпус електрода;
 2 – тонкостінний скляний шарик, виготовлений з електродного скла;
 3 – розчин HCl з концентрацією 0,1 моль/л;
 4 – контактна срібна нитка, покрита хлоридом срібла;
 5 – електролітичний місток

рН розчину визначають методом прямої потенціометрії, у якості індикаторних електродів можна використовувати водневий, хінгідроний, металооксидні та скляний електроди (рис. 1.3).

Найчастіше на практиці використовують скляний електрод та хлорсрібний електрод порівняння, вимірюючи ЕРС за допомогою іономера універсального (рис. 1.4).

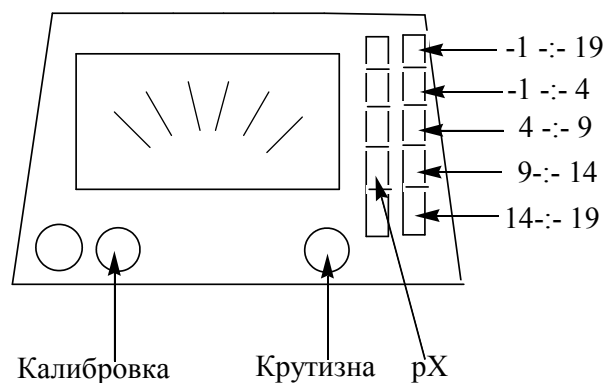


Рис. 1.4. Іономер універсальний

Цей прилад дозволяє вимірювати безпосередньо значення рН. Перед вимірюваннями іономер необхідно відкалібрувати за розчинами з відомим значенням рН.

Обладнання та реактиви:

1. Іономер універсальний.
2. Скляний та хлорсрібний електроди.
3. Буферні розчини з рН 1,64; рН 9,18; рН 4,01.
4. Хімічні стакани.

Методика виконання роботи.

1) *Калібрування приладу.* Переключають іономер у режим рХ, діапазон вимірювань $-1 \div 4$. Електроди споліскують дистильованою водою, скляний електрод обережно протирають фільтрувальним папером. Занурюють електроди у кислий буферний розчин (рН 1,64). Ручкою «Калібровка» на шкалі приладу встановлюють значення 1,64. Виймають електроди, ретельно ополіскують дистильованою водою, протирають папером, встановлюють діапазон вимірювань $9 \div 14$, та занурюють електроди у лужний буферний розчин (рН 9,18). Ручкою «Крутизна» встановлюють на шкалі приладу значення 9,18. Повторюють ці операції декілька разів, доки показники шкали не будуть відрізнятися не більше ніж на $\pm 0,04$ одиниці від значень рН кислого та лужного буферних розчинів. Перевіряють прилад за буферним розчином з рН 4,01 у діапазоні $4 \div 9$.

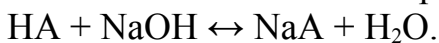
2) *Вимірювання рН досліджуваного розчину.* На приладі встановлюють діапазон $-1 \div 19$. Електроди, що були попередньо промиті та протерті фільтрувальним папером, занурюють у досліджуваний розчин. Знімають показання шкали приладу грубо. Переключають іономер у діапазон вимірюваних рН та знімають показання більш точно.

Після отримання значень рН досліджуваних розчинів, слід визначити їх концентрацію.

Лабораторна робота № 3

Визначення хлоридної та ацетатної кислот у суміші

Визначення засновано на реакції кислотно-основної взаємодії:



Робота полягає у титруванні суміші HCl та CH_3COOH (HAc) стандартним розчином натрій гідроксиду, вимірюванні потенціалу індикаторного електроду та розрахунку вмісту кислот за отриманими даними. У якості індикаторного електроду в реакціях нейтралізації можна застосовувати різні електроди, потенціал яких залежить від $[\text{H}^+]$: водневий, хінгдронний, скляний, сурм'яний. Перевагою мембранного іонселективного є те, що його потенціал не залежить від наявності окисників і відновників та є лінійною функцією величини рН у межах $1 \dots 12$.

Хлоридна та ацетатна кислоти розрізняються за своєю силою. При титруванні їх суміші розчином натрій гідроксиду спостерігається два стрибка рН та, відповідно, два стрибка потенціалу. На кривій титрування перша точка

еквівалентності відповідає відтитруванню хлоридної кислоти, тобто сильна кислота HCl реагує із NaOH першою. Стрибок виходить невеликим, оскільки заважає початок титрування ацетатної кислоти. Другою реагує CH₃COOH. За присутності ацетону криві титрування виходять більш чіткі.

Обладнання та реактиви:

1. рН-метр (мілівольтметр або іономер).
2. Скляний та хлорсрібний електроди.
3. 0,1 М розчини HCl, CH₃COOH, NaOH.
4. Бюретка, мірний циліндр, хімічні стакани на 100 мл.

Методика виконання роботи

До виданої задачі, що містить суміш хлоридної та ацетатної кислоти, додають 40 мл дистильованої води, занурюють у комірку скляний та хлорсрібний електроди, вмикають електромагнітну мішалку і титрують стандартним розчином NaOH, фіксуючи значення рН розчину після кожного додавання титранту. Титрування закінчують після додавання 5...7 порцій титранту після другого стрибка. Результати оформлюють у вигляді таблиці:

Додано NaOH, мл	рН	ΔрН	Δv	ΔрН/Δv
0	...			
0,1				

Будуть дві криві титрування у координатах рН = f(v) та ΔрН/Δv = f(v), за якими визначають положення точок еквівалентності. Вміст кожної з кислот визначається за формулами:

$$m(HCl) = \frac{C(NaOH) \cdot V(NaOH) \cdot M(HCl)}{1000},$$

$$m(CH_3COOH) = \frac{C(NaOH) \cdot V(NaOH) \cdot M(CH_3COOH)}{1000}.$$

Контрольні запитання

1. Суть потенціометричного методу аналізу.
2. Яка залежність передається рівнянням Нернста? Пояснити зміст величин, що входять до рівняння.
3. Стандартний і реальний потенціали. Фактори, які впливають на їх величину.
4. Що являють собою електроди I і II роду? Що таке мембранний іонселективний електрод.
5. Які електроди можна використовувати в якості індикаторних? Вибір індикаторного електрода.
6. Електроди порівняння. Вимоги до них.
7. Типи хімічних реакцій, які використовуються в потенціометричному аналізі, вимоги до таких реакцій.
8. Абсолютна потенціометрія. Переваги, недоліки, межі використання.
9. Потенціометричне титрування. Криві потенціометричного титрування.
10. Метод кислотно-основної взаємодії. Хімізм, індикаторні електроди.
11. Метод окислення відновлення. Хімізм, індикаторні електроди.
12. Метод осадження і комплексоутворення. Хімізм, індикаторні електроди.

2 ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

В вольтамперометричному аналізі досліджуваний розчин піддають *мікроелектролізу*. Компонент, який визначають, повинен бути електроактивним. Збільшуючи поступово напругу (від 0 до $\sim 1,5$ В), записують силу струму в ланцюзі. Будують полярограму (Hg⁰–мікроелектрод) або вольтамперну криву (Pt–мікроелектрод). За формою кривої судять про природу іону (якісний аналіз) та його концентрацію (кількісний аналіз).

За величинами потенціалу напівхвилі $E_{1/2}$, користуючись довідковим матеріалом, знаходять природу іона (якісна характеристика). $E_{1/2}$ не залежить від концентрації електроактивного компонента.

За величиною I_d розраховують концентрацію (кількісна характеристика).

Зв'язок дифузійного струму з концентрацією іону та іншими величинами виражається рівнянням Ільковича, що лежить в основі даного методу:

$$I_d = 605 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6} \cdot C,$$

де I_d – дифузійний струм, мкА;

n – число електронів прийнятих або відданих в процесі електродної реакції;

C – концентрація визначуваної речовини, ммоль/л;

D – коефіцієнт дифузії (см²/с);

m – маса краплі, яка витікає з капіляра в 1 с, мг/с;

τ – період крапання, с.

Найважче визначити $D \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6}$ – характеристика капіляра, завжди в роботах вказується. $D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6}$ знаходять за допомогою стандартних розчинів. При постійних умовах $D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6} = \text{const} = k$:

$$I_d = k \cdot C.$$

Для зняття полярограми використовують установку з мікро- і макроелектродами. Електрохімічні процеси – відновлення (окислення) іона, що визначається, відбуваються на мікроелектроді. Мікроелектрод практично не поляризується.

Класична форма вольт-амперної кривої (полярографічна хвиля) наведена на (рис. 2.1).

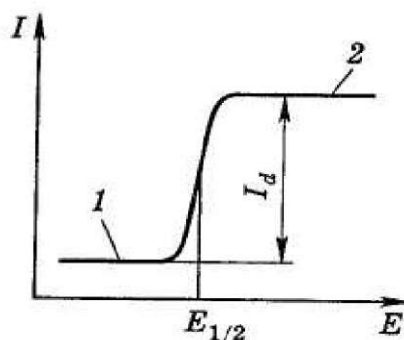


Рис. 2.1. Полярограма: 1 – залишковий струм; 2 – дифузійний струм
Полярографічна хвиля описується рівнянням Гейровського-Ільковича:

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_d - I}{I},$$

де E – потенціал відновлення;

$E_{1/2}$ – значення потенціалу, при якому сила струму досягає половини граничного значення, рівного $I_d/2$;

R – газова стала;

T – абсолютна температура;

F – число Фарадея;

I – сила струму в будь-якій точці полярографічної хвилі;

n – число електронів, що беруть участь в електродній реакції;

I_d – сила граничного дифузійного струму.

Величина $E_{1/2}$ не залежить від концентрації реагуючої речовини в розчині, а залежить від:

– природи визначуваного іону;

– природи і концентрації фону;

– наявності комплексоутворювачів і кислотності середовища.

В кількісному полярографічному аналізі використовують наступні методи визначення концентрації:

1) *розрахунковий за рівнянням Ільковича;*

2) *метод стандартних розчинів;*

3) *метод калібрувального графіка;*

4) *метод добавок.*

2.1 Амперометричне титрування

Амперометричне титрування являє собою модифікацію полярографічного методу аналізу, заснованого на пропорційності залежності дифузійного струму від концентрації речовини, що приймає участь в електродній реакції і що обумовлює зміну дифузійного струму, який і є аналітичним сигналом у розглянутому методі аналізу.

$$I_d = KC.$$

В амперометричному титруванні визначуваний іон титрується стандартним розчином, при цьому вимірюють значення I_d після кожного додавання титранту.

Умови проведення амперометричного титрування:

– електрохімічна комірка: робочий електрод – платиновий або графітовий, що обертається; електрод порівняння – каломельний електрод;

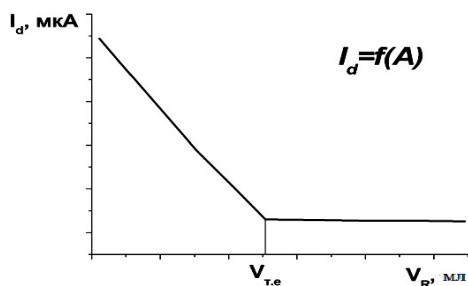
– наявність хімічної реакції: $A+R \rightarrow B$;

– наявність електродної реакції (хоча б один з учасників хімічної реакції повинен окислюватись або відновлюватись на мікроелектроді).

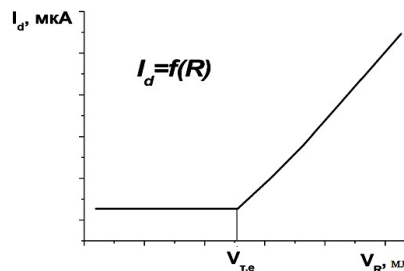
Вид кривої титрування залежить від електрохімічних властивостей реагуючих компонентів.

Типи кривих титрування

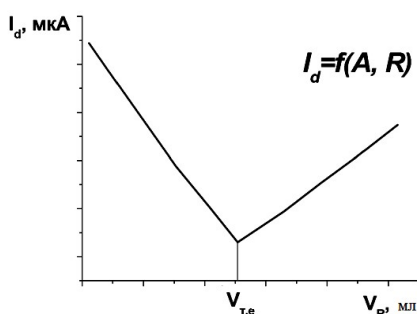
1. Електродну реакцію дає визначуваний іон (A):



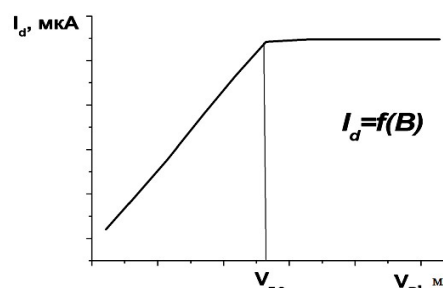
2. Електродну реакцію дає титрант (R):



3. Електродну реакцію дають A і R:



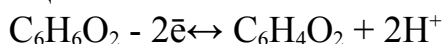
4. Електродну реакцію дає продукт реакції (B):



Лабораторна робота № 4

Визначення концентрації гідрокінону та розрахунки за вольтамперною кривою

В розчині гідрокінона при анодній поляризації на платиновому електроді проходить електрохімічна реакція:



На полярограмі є площадка, яка відповідає граничному струму дифузії молекул гідрокінона ($i_{\text{гр}}$).

Для визначення концентрації гідрокінона в досліджуваному розчині можна скористатися методом добавок стандартного розчину. Таким чином отримують дві вольтамперні криві – полярограми досліджуваного розчину та розчину після додавання стандартного розчину гідрокінона. Обчислення концентрації проводять за рівнянням:

$$C_x = \frac{C_{\text{ст}}}{\frac{I_{x+\text{ст}} \cdot (V_x + V_{\text{ст}})}{I_x \cdot V_{\text{ст}}} - \frac{V_x}{V_{\text{ст}}}},$$

де C_x , $C_{\text{ст}}$ – відповідно концентрації досліджуваного та стандартного розчинів;

I_x , $I_{x+\text{ст}}$ – граничний струм досліджуваного розчину та після додавання стандартного розчину.

Обладнання та посуд:

1. 0,001 М розчин гідрокінона, який містить 1,5 М сульфатної кислоти;

2. 1,5 М H₂SO₄;
3. Стакан хімічний на 100 мл;
4. Піпетка на 10 мл;
5. Мірна колба, 50 мл;
6. Промивалка

Хід аналізу

Визначуваний об'єм досліджуваного розчину, який знаходиться в мірній колбі на 50 мл, доводять за допомогою 1,5 М H₂SO₄ до риски. Отриманий розчин переливають в електрохімічну комірку на 100 мл та на полярографі знімають вольтамперну криву в діапазоні потенціалів 0–1,2 В відносно насиченого каломельного електрода. Розчин перемішують. Потім не знімаючи стакан з магнітної мішалки додають 10 мл 0,001 М розчину гідрохінона (стандартний розчин) і знімають ще вольтамперну криву.

Розрахунки за вольтамперною кривою

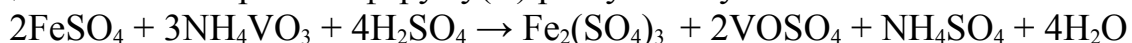
Для визначення потенціалу напівхвилі та числа електронів, які беруть участь в електродній реакції необхідно зробити:

- а) побудувати полярограму і графічно знайти $E_{1/2}$.
- б) розрахувати величини $\frac{i}{i_d - i}$; $\lg \frac{i}{i_d - i}$ для вказаних значень E .
- в) побудувати графік у координатах $\lg \frac{i}{i_d - i} - E$, за яким визначити точне значення $E_{1/2}$.
- г) розрахувавши котангенс кута нахилу побудованої залежності, знайти значення передлогарифмічного коефіцієнта (у рівнянні Нернста) і визначити «n».

Лабораторна робота № 5

Амперометричне титрування феруму(II) амонію ванадатом

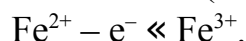
Ферум(II) є досить сильним відновником, тому його концентрація легко може бути встановлена методом окисно-відновного титрування. У якості титранта можна використовувати цілий ряд окисників. З окисником амонію ванадатом NH₄VO₃ розчин феруму(II) реагує наступним чином:



або в іонному вигляді можна записати:



Електродноактивною є визначувана речовина, що окислюється на Pt мікроаноді при накладенні зовнішньої ЕРС=1В (нас. к.е.):



До початку титрування у ланцюзі фіксується високий дифузійний струм, величина якого пропорційна концентрації Fe²⁺. При титруванні кількість феруму(II) зменшується, через що знижується і величина дифузійного струму. За точкою еквівалентності спостерігається лише мінімальний залишковий струм, значення якого не змінюється при подальшому додаванні неелектродноактивного титранту.

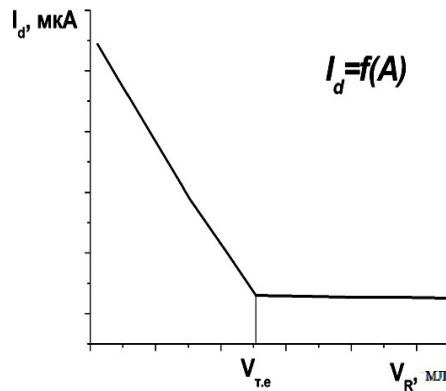


Рис. 2.2 Крива титрування феруму(II) розчином амонію ванадату

Необхідні прилади та реактиви

1. Амперометрична установка.
2. Платиновий обертовий електрод.
3. Насичений каломельний електрод.
4. Мірний циліндр місткістю 50 мл.
5. Мікробюретка 2-5 мл.
6. Стаканчик для титрування 50 мл.
7. Розчин H_2SO_4 , 0,5M.
8. Розчин NH_4VO_3 , 0,01 M.
9. Аналізований розчин солі Мору або сульфату заліза(II).

Методика виконання роботи

До задачі з невідомим вмістом феруму(II) додають 30 мл розчину H_2SO_4 . На електроди накладають ЕРС, яка дорівнює 1,0 В і опускають їх у розчин.

Включають перемішування і титрують ферум розчином амонію ванадату. Титрант додають по 0,1 мл, записуючи через кожні 15 с показання гальванометра.

Титрування проводять до постійного значення струму. Точку еквівалентності визначають графічно. Визначивши об'єм NH_4VO_3 за графіком, розраховують масу заліза в грамах.

$$m_{Fe} = \frac{C(NH_4VO_3) \cdot V(NH_4VO_3) \cdot M(Fe)}{1000}$$

Контрольні запитання

1. Суть полярографічного методу аналізу.
2. Схема полярографічної установки. Електроди в полярографічному методі аналізу.
3. Умови одержання полярограм або вольт-амперних кривих.
4. Аналіз вольт-амперних кривих. Залишковий, граничний і дифузійний струми.
5. Природа дифузійного струму.
6. Міграційний струм, роль фону в полярографії.
7. Якісний полярографічний аналіз. Рівняння полярографічної хвилі. Фактори, що визначають величину потенціалу напівхвилі.
8. Кількісний полярографічний аналіз. Рівняння Ільковича.

9. Методи визначення концентрації: метод калібрувального графіка, метод стандартів, метод додатків.
10. Суть і основні умови амперометричного титрування.
11. Електроди в амперометричному методі аналізу. Для аналізу яких систем можна вести амперометричне титрування в катодній області? В анодній області?
12. Вибір напруги, яка накладається на електроди при амперометричному титруванні.
13. Види кривих амперометричного титрування. Приклади хімічних і електродних реакцій.
14. Вибір матеріалу електродів у полярографії та амперометрії. Границі поляризації електродів в анодній і катодній областях.

ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ 3 МЕТОДИ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛІЗУ

3.1 Класифікація методів спектрального аналізу

Всі спектральні методи аналізу засновані на використанні різних явищ, що виникають при взаємодії речовини і електромагнітного випромінювання.

Залежно від виду електромагнітного випромінювання, яке випромінюється або поглинається речовиною, спектральні методи ділять (табл. 3.1):

Таблиця 3.1

Класифікація методів спектрального аналізу

Довжина хвилі	Вид електромагнітного випромінювання	Взаємодія з речовиною	Метод аналізу
10^{-4} - 10^{-2} нм	γ -випромінювання	збудження ядер	Активаційний
10^{-2} - 10 нм	Рентгенівське (X-ray) випромінювання	збудження внутрішніх електронів	Рентгенівська спектроскопія Мас-спектральний аналіз
100 - 400 нм	Ультрафіолетове випромінювання	збудження валентних електронів	Атомно-емісійний Атомно-абсорбційний Спектрофотометрія
400 - 760 нм	Видиме випромінювання	збудження валентних електронів	Атомно-емісійний Атомно-абсорбційний методи Спектрофотометрія
760 нм - 1000 мкм	ІЧ-випромінювання	коливання молекул	ІЧ-спектроскопія
0,1 - 100 см	Мікрохвилі	обертання молекул, магнітні дипольні переходи	ЕПР-спектроскопія
1 - 1000 см	Радіохвилі	магнітні дипольні переходи	ЯМР-спектроскопія

Аналіз може бути атомним і молекулярним.

Атомний аналіз встановлює, які елементи входять до складу аналізованої проби і визначає концентрацію елементів у пробі.

Молекулярний спектральний аналіз встановлює природу індивідуальної сполуки, розшифровує структуру молекули, ідентифікує та визначає індивідуальні компоненти суміші.

Методи аналізу за спектрами поглинання називають **абсорбційними**. Методи аналізу за спектрами випромінювання – **емісійними або флуоресцентними**.

3.2 АБСОРБЦІЙНА СПЕКТРОСКОПІЯ

Абсорбційна спектроскопія базується на вимірюванні зменшення (або ослаблення) інтенсивності випромінювання після проходження його через речовину, яку аналізують.

Розглянемо, що відбувається при взаємодії електромагнітного випромінювання з хімічною сполукою. Атоми або молекули мають обмежене число дискретних або квантових, рівнів енергії, нижчий з яких відповідає основному стану. Якщо системі передати достатню кількість енергії, то атоми або молекули збуджуються, тобто переходять на більш високий енергетичний рівень. Поглинається та область довжин хвиль, яка відповідає енергії збудження, що проходить в молекулах або атомах.

$$h\nu = \Delta E = E_{\text{збудж.}} - E_{\text{осн.стану.}}$$

Електромагнітна енергія в цьому випадку передається атомам або молекулам речовини і переводить частки із нормального або основного стану у збуджений.

Світло поглинається розчином вибірково, при певних довжинах хвиль світлопоглинання відбувається інтенсивно, а при деяких світло не поглинається. Інтенсивно поглинаються кванти світла, енергія яких дорівнює енергії збудження частки. Залежність інтенсивності світлопоглинання від довжини хвилі падаючого світла називають **спектром поглинання** або **спектральною характеристикою** (рис. 3.1).

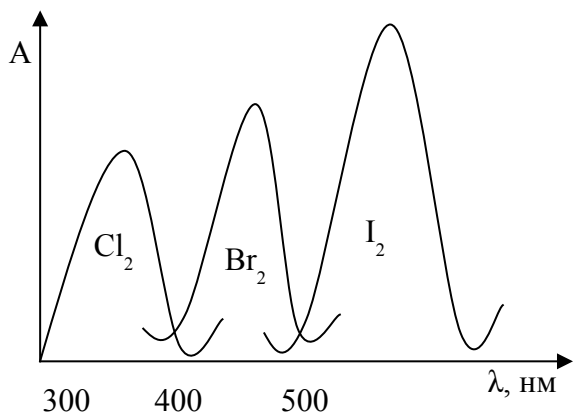


Рис. 3.1 Спектри поглинання

Довжина хвилі, яка відповідає максимуму поглинання, є якісною характеристикою речовини, а інтенсивність поглинання – кількісною.

3.3 ФОТОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

Фотометричний метод кількісного аналізу заснований на переведенні компонента, що визначається, в сполуку, яка поглинає видиме світло (400-760 нм) і вимірюванні світлопоглинання приготованого розчину. Цей метод

характеризується високою чутливістю і достатньою вибірковістю. Час, що витрачається на аналіз, чутливість методу, його точність і вибірковість залежать від вибору хімічної реакції та утворення забарвленої сполуки. Вимірювання світлопоглинання можливе як візуальним порівнянням (колориметрія) так і інструментальними методами (фотометрія, спектрофотометрія).

Внаслідок поглинання випромінювання при проходженні його через шар речовини, інтенсивність випромінювання зменшується тим більше, чим вища концентрація світлопоглинаючої речовини і більша товщина шару.

Між кількістю поглинутої світлової енергії, товщиною шару поглинаючої речовини і його кількістю існує залежність, що виражається основним законом світлопоглинання – **законом Бугера-Ламберта-Бера**:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\epsilon c l} \quad \text{чи} \quad \lg \frac{I_0}{I_t} = A = \epsilon \cdot c \cdot l,$$

де I_t – інтенсивність ослабленого поглинанням світлового потоку, що пройшов крізь розчин, який аналізують; I_0 – інтенсивність падаючого світлового потоку; ϵ – молярний коефіцієнт поглинання; l – товщина світлопоглинаючого шару (см); c – концентрація розчину (моль/л); A – оптична густина розчину.

Відповідно до цього закону – оптична густина прямо пропорційна кількості речовини і товщині поглинаючого шару. Зменшення інтенсивності світла, яке пройшло через розчин, характеризується також коефіцієнтом пропускання (чи просто пропусканням):

$$T = \frac{I_t}{I_0}.$$

Оптична густина A і пропускання T пов'язані між собою

$$\text{співвідношенням: } A = \lg \frac{1}{T}, \quad A = -\lg T.$$

Якщо в розчині декілька світлопоглинаючих компонентів, що не вступають один з одним у хімічну реакцію, то за умови дотримання закону Бугера-Ламберта-Бера, оптична густина такого розчину буде дорівнювати сумі оптичних густин усіх світлопоглинаючих компонентів, які знаходяться у розчині (принцип або правило аддитивності оптичних густин).

$$A = \epsilon_1 \cdot c_1 \cdot l_1 + \epsilon_2 \cdot c_2 \cdot l_2 + \epsilon_n \cdot c_n \cdot l_n = l \sum_{i=1}^n \epsilon_i \cdot c_i.$$

На використанні принципу адитивності засновані всі кількісні методи спектрофотометричного аналізу багатокомпонентних систем.

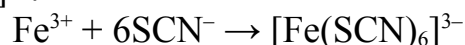
У фотометричному аналізі використовують наступні методи визначення концентрації:

- 1) метод калібрувального графіка (графічний метод);
- 2) метод молярного коефіцієнта світлопоглинання;
- 3) метод стандартів;
- 4) метод добавок;
- 5) диференційний метод;
- б) метод фотометричного титрування.

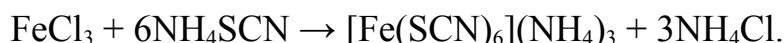
Лабораторна робота № 6

Визначення феруму(III) у вигляді тіоціанатного комплексу

Ферум (III) у кислому середовищі утворює з тіоціанат-іонами (SCN^-), залежно від їх концентрації, ряд комплексних сполук з координаційним числом від 1 до 6. Утворення комплексів з різною кількістю координованих груп залежить, насамперед, від абсолютної концентрації надлишку ліганду, а не співвідношення [метал]:[ліганд], тому що необхідно враховувати константи дисоціації роданідних комплексів. При низьких концентраціях реагуючих компонентів утворюються прості (з меншим числом координованих груп) іони, а зі збільшенням концентрації одержують більш складні іони (чи суміш комплексів). Оскільки дисоціація комплексів збільшується при розведенні розчинів, то для її приглушення необхідна більша концентрація SCN^- -іонів. При високій концентрації SCN^- (~3 н.) утворюються координаційно насичені комплекси заліза $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$:



Таким чином, у розчині проходить реакція, яка у молекулярному вигляді може бути записана в такий спосіб:



Розглянуту реакцію необхідно виконувати при такій кислотності розчину, при якій приглушується гідроліз Fe(III), але не знижується концентрація тіоціанат-іону, необхідного для утворення комплексу. Підкислення найкраще проводити розведеною нітратною кислотою (0,05–0,1 М), яка не містить азотистої кислоти. Визначенню феруму заважають речовини, що зв'язують у комплекс іон трьохвалентного феруму (Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) і метали, що зв'язують тіоціанат-іон (молібден, вольфрам, кобальт). Заважають визначенню і речовини, здатні відновлювати Fe^{3+} до Fe^{2+} , а також сильні окислювачі, які руйнують CNS^- .

Необхідні прилади і реактиви:

1. Фотоколориметр і кювети з товщиною шару 5 мм.
1. Колби мірні, місткістю 25 мл – 6 шт.
2. Бюретки – 2 шт.
3. Циліндр на 5 мл.
4. Стандартний розчин заліза, що містить 0,1 мг Fe^{3+} в 1 мл.
5. Розчин роданіду амонію 3 н.
6. Нітратна кислота 1:1.

Методика роботи

1) *Приготування серії стандартних розчинів.* У мірні колби місткістю 25 мл, відміряють з бюретки 1, 2, 3, 4, 5 мл розчину феруму(III), додають по 1,5 мл розчину амоній тіоціанату (3 н.) і по 1 мл нітратної кислоти (1:1). Об'єм суміші в кожній колбі доводять до мітки дистильованою водою і ретельно перемішують.

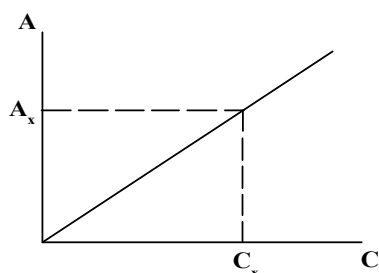
2) *Вибір довжини хвилі.* Оскільки поглинання світла розчином носить вибірковий характер, то при різних довжинах хвиль оптична густина розчину (молярний коефіцієнт поглинання) має різні значення. Тому спочатку

вибирають світлофільтр, при якому будуть проводити кількісне визначення. Для цього беруть середній розчин еталонної серії, заливають у кювету до мітки і ставлять її в гніздо фотоколориметра. Як розчин порівняння використовують чистий розчинник (дистильовану воду), який заливають у другу кювету і ставлять в інше гніздо фотоколориметра. Поперемінно включаючи усі світлофільтри, вимірюють для кожного з них значення оптичної густини A . За отриманими даними будують залежність оптичної густини від довжини хвилі. Для проведення кількісного визначення вибирають довжину хвилі, при якій спостерігається максимальне значення оптичної густини.

Результати вимірювання оптичної густини розчинів при різних довжинах хвиль

Довжина хвилі λ , нм	λ_1	λ_2	λ_3	...	λ_n
Оптична густина A	A_1	A_2	A_3	...	A_n

3) Побудова калібрувального графіка. На фотоколориметрі виставляють обрану довжину хвилі і при ній вимірюють оптичну густина всіх стандартних розчинів. За отриманими даними будують графік у координатах A – C . Для побудови калібрувального графіка концентрацію заліза можна виразити в мг.



Калібрувальний графік у прямій фотометрії

4) Визначення вмісту феруму в задачі. Розчин контрольної задачі готують так само як і стандартні, вимірюють його оптичну густина і за графіком знаходять відповідну їй концентрацію.

На підставі даних оптичних густин розчинів розраховують ϵ (молярний коефіцієнт поглинання) для кожної концентрації і знаходять $\epsilon_{\text{сер}}$. Усі результати заносять у таблицю:

Результати визначення заліза у вигляді тіоціанатного комплексу

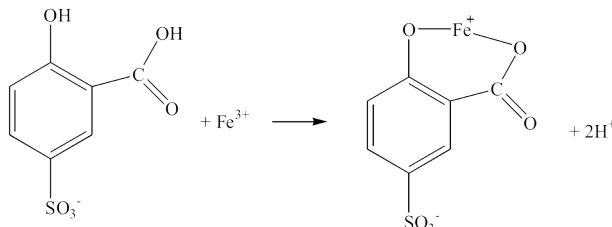
№ з/п	Стандартний розчин заліза, мл	Вміст заліза, мг	$[\text{Fe}^{3+}]$, моль/л $C = \frac{m_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}} \cdot V_{\text{к}}}$	A	ϵ для кожної концентрації $\epsilon = \frac{A}{C \cdot l}$	$\epsilon_{\text{сер}}$	m_{Fe} , мг
1	1	0,1	$\frac{0,1}{55,8 \cdot 25} = 0,72 \cdot 10^{-4}$				
2	2	0,2					
3	3	0,3					
4	4	0,4					
5	5	0,5					

Лабораторна робота № 7

Визначення феруму(III) із сульфосаліциловою кислотою диференційним методом

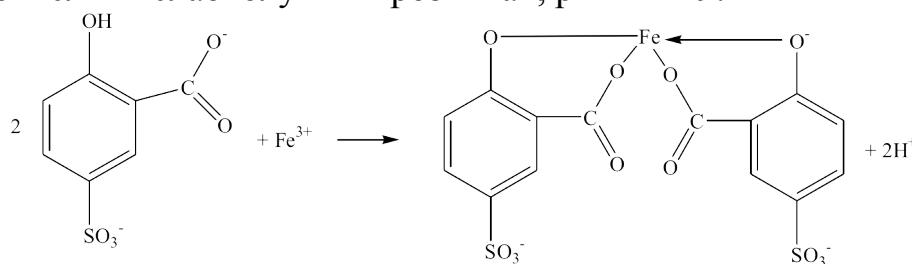
Метод заснований на утворенні забарвлених комплексів феруму(III) із сульфосаліциловою кислотою (H_2SSal^-). Залежно від рН розчину можливе утворення трьох комплексів різного складу, що мають різну стійкість і забарвлення: ферум моно-, ди- і трисульфосаліцилат. Відповідні реакції комплексоутворення можна надати наступними умовними схемами.

При рН<3:



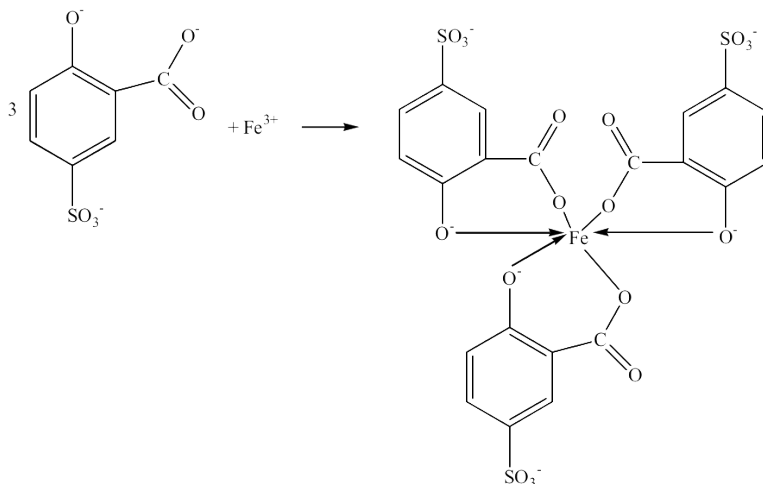
$[FeSSal]$ – фіолетовий; $K_{стійк.}=10^{17}$; $\lambda_{max}=510$ нм.

У слабкокислих і слабколужних розчинах, рН = 4 – 9:



$[Fe(SSal)_2]^{3-}$ – червоний; $K_{стійк.}=10^{27}$; $\lambda_{max}=480$ нм.

При рН=9–12:



$[Fe(SSal)_3]^{6-}$ – жовтий; $K_{стійк.}=10^{34}$; $\lambda_{max}=420$ нм.

При рН>12 відбувається розкладання комплексу з виділенням в осад гідроксиду заліза.

Оскільки вихід комплексних форм залежить від рН розчину (рис. 3.2), то реакції необхідно проводити в строго визначеному інтервалі кислотності, який відповідає максимальному виходу індивідуальної комплексної сполуки.

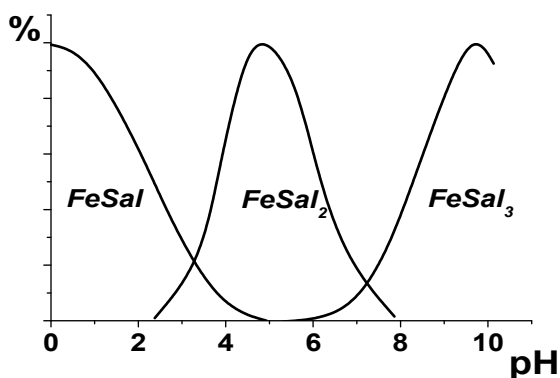


Рис. 3.2 Залежність виходу комплексів у системі Fe^{3+} – H_2SSal^- від рН розчину

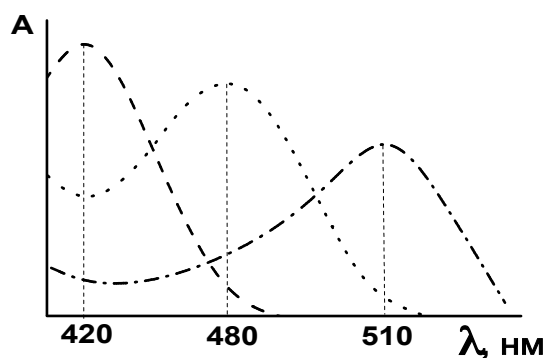


Рис. 3.3. Спектри поглинання комплексних сполук

Ферум як d-елемент з повністю заповненим d-рівнем має хромофорну дію, тому для його визначення можна використовувати незабарвлені реагенти, до числа яких і належить сульфосаліцилова кислота. Забарвлення сульфосаліцилату заліза обумовлене переходом електронів з орбіталей, локалізованих на ліганді, на орбіталі, локалізовані на атомі металу.

З рис. 3.3 видно, що максимум поглинання ферум(III) моносульфосаліцилату знаходиться при 510 нм, тому слід використати зелений світлофільтр. Жовтий комплекс ферум трисульфосаліцилату $[\text{Fe}(\text{SSal})_3]^{6-}$ варто визначати використовуючи фіолетовий світлофільтр.

Сульфосаліцилатні комплекси більш стійкі, ніж роданідні, що дозволяє широко використовувати їх в аналізах для визначення феруму в присутності хлоридів, фосфатів, ацетатів і боратів. Визначенню феруму(III) у вигляді сульфосаліцилатного комплексу не заважають елементи, що утворюють безбарвні комплекси з цією кислотою, наприклад, $\text{Bi}(\text{III})$; $\text{In}(\text{III})$; $\text{Ga}(\text{III})$; $\text{Zr}(\text{IV})$; $\text{Hf}(\text{IV})$; $\text{Th}(\text{IV})$ при великому надлишку реагенту. Комплекси міді та алюмінію в кислому середовищі менш стійкі, ніж комплекси заліза(III), тому вони теж не заважають визначенню.

Необхідні прилади і реактиви:

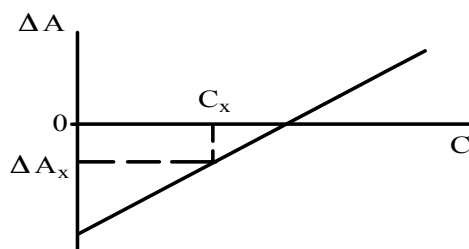
1. Фотоколориметр і кювети.
2. Мірні колби місткістю 50 мл – 6 шт.
3. Стандартний розчин заліза, що містить 0,1 мг Fe у 1 мл.
4. Сульфосаліцилова кислота, 10%-вий розчин.
5. Сульфатна кислота – 1 М розчин.

Методика роботи

1) *Приготування серії стандартних розчинів.* У мірні колби місткістю 50 мл з бюретки відміряють 2,5 мл, 5 мл, 7,5 мл, 10 мл і 12,5 мл стандартного розчину феруму, додають по 10 мл сульфосаліцилової кислоти, по 10 краплин 1 М сульфатної кислоти і доводять об'єми рідини в колбах до мітки дистильованою водою.

2) *Побудова калібрувального графіка.* Для побудови калібрувального графіка вимірюють оптичну густину приготовленої серії стандартних розчинів відносно розчину № 3 при $\lambda=540$ нм. Так як фотометричні прилади не

пристосовані для виміру негативних значень, тому при вимірюванні відносних оптичних густин менш забарвлених розчинів (№ 1, 2) відносно більш забарвленого (№ 3) компенсацію проводять на досліджуваному розчині, а отримане значення ΔA записують з «-». Отримані дані заносять у таблицю і будують графік, використовуючи як позитивну, так і негативну частину.



Калібрувальний графік у диференційній фотометрії

Результати визначення феруму(III) з сульфосаліциловою кислотою

№ п/п	Стандартний р-н Fe ³⁺ , мл	Вміст Fe ³⁺ , мг	ΔA	ΔA (задача)	m (Fe), мг
1	2,5	0,25			
2	5,0	0,50			
3	7,5	0,75			
4	10,0	1,00			
5	12,5	12,50			

3) *Визначення вмісту заліза в задачі.* Розчин контрольної задачі готують так само як і стандартні, вимірюють його оптичну густина відносно розчину № 3 і за графіком знаходять відповідну їй концентрацію.

3.4 Методи визначення складу комплексних сполук у розчинах

Дослідження рівноваги у розчинах комплексних сполук із застосуванням фізико-хімічних методів виміру дає можливість установити хімічне поведіння речовин у розчині, визначати склад і стійкість комплексів. Визначення цих величин можна проводити і фотометричним методом.

Для повної характеристики комплексних сполук необхідно знати:

1. Склад комплексу;
2. Рівняння хімічної реакції;
3. Оптимальні значення: а) $\lambda_{\text{макс}}$ поглинаючої світло комплексної частки, б) рН розчину, в) час утворення комплексу, г) стійкість комплексу, що утвориться.
4. Молярний коефіцієнт поглинання;
5. Стійкість комплексної сполуки.

Запропоновано велике число методів фотометричного визначення складу комплексних сполук, але в основі всіх цих методів лежить або **метод молярних відношень** (метод насичення), або **метод ізомолярних серій** (метод Остромисленського-Жоба).

При дослідженні **методом молярних відношень** вимірюється оптична густина серії розчинів, що містять компоненти комплексоутворювача M^{n+} і ліганду L^- . **Серія розчинів готується таким чином, щоб концентрація M^{n+} у**

всіх розчинах підтримувалася постійною, а концентрація ліганда змінювалася, або навпаки.

Вимірюють оптичну густину приготованих розчинів і будують графік у координатах $A = f([L^-]/[M^{n+}])$. Одержують криві зі зломом у точці, де молярні співвідношення компонентів $M^{n+}:L^-$ відповідають стехіометричному співвідношенню їх у комплексі, а вихід комплексної сполуки максимальний (рис. 3.4).

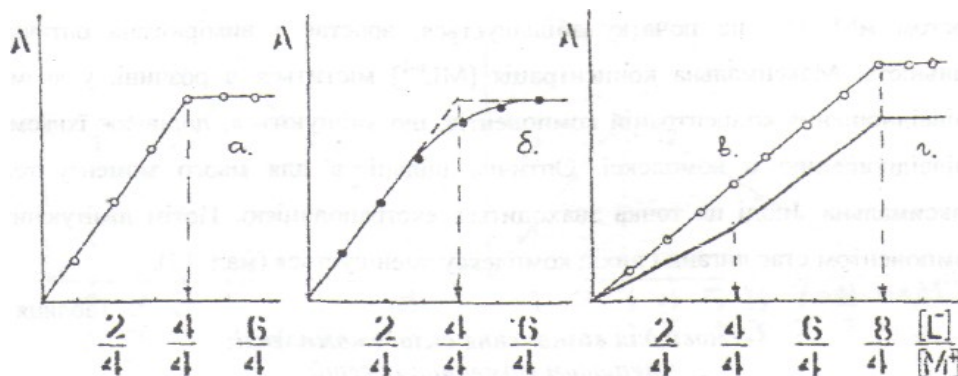


Рис. 3.4. Криві насичення для визначення складу методом молярних відносин:
 а) для стійкого комплексу $[ML]^{n-1}$, б) для малостійкого комплексу $[ML]^{n-1}$,
 в) для комплексної сполуки $[ML_2]^{n-2}$, г) у випадку східчастого комплексоутворення

При вивченні складу комплексів зустрічаються такі випадки:

1. Комплексна сполука, що утвориться, може бути стійкою чи помітно дисоціювати.

2. Комплексу, що утвориться, відповідає один зі складів $[ML]^{n-1}$; $[ML_2]^{n-2}$; $[MeL_3]^{n-3}$ і т.д. Координаційне число комплексоутворювача може бути до 6, у залежності від природи метало-іона. Ліганд, у свою чергу, буває моно- і бідентатним.

3. Комплексоутворення проходить поступово або координується відразу n моль ліганду.

У всіх розглянутих випадках приймається, що кольоровими являються тільки продукти реакції й утворюється мономірна комплексна сполука. При додаванні різних кількостей ліганду "вихід комплексу" (його концентрація) буде збільшуватись. Тому оптична густина розчинів поступово зростає і якщо метало-іон цілком зв'язаний у комплексну сполуку, то при подальшому збільшенні мМ L^- концентрація $[ML]^{n-1}$ і оптична щільність залишаться постійними. Тому криві насичення можуть мати форму представлену на рис. 3.4.

Якщо в результаті поступового комплексоутворення виходять близькі за стійкістю комплекси, або надзвичайно малостійкі, то на графіку залежності $A - [L^-]/[M^{n+}]$ одержують плавну криву без зламів.

Якщо в методі мольних відносин концентрація одного з компонентів постійна, то в методі **ізомольних серій** змішуються перемінні кількості M^{n+} і L^- з таким розрахунком, щоб постійною була **величина суми мілімоль (мМ)**. Для цього зручно використовувати розчини з однаковою молярною концентрацією металу-іона і ліганду. У цьому випадку сума моль розчинів, що

змішуються, повинна зберігатися постійною для всієї серії приготовлених розчинів.

Склад розчинів є функцією концентрації обох вихідних розчинів. При змішуванні розчинів, вихід комплексу з ростом мм M^{n+} на початку збільшується, зростає і вимірювана оптична густина. Максимальна концентрація $[ML^{n-1}]$ міститься в розчині, у якому співвідношення концентрацій компонентів, що змішуються, дорівнює їхньому співвідношенню в комплексі. Оптична густина для цього моменту теж максимальна. Іноді ця точка знаходиться екстраполяцією. Потім лімітуючим компонентом стає ліганд і вихід комплексу зменшується (рис. 3.5).

Для визначення складу комплексу також будують графік залежності $A = f[M^{n+}]/[L^-]$, що являє собою криву, звернену своєю вершиною в протилежний бік від осі складу. Опускають перпендикуляр з точки перетину двох областей на вісь абсцис. Ця точка перетину відповідає складу комплексу – молярному співвідношенню $[M^{n+}]:[L^-]$ у ньому.

Згідно з даними, наведеними на рис. 3.5, в комплексних сполуках співвідношенням $[M^{n+}]:[L^-]$ у молекулі дорівнює 1:1 (1). У іншому випадку відповідає співвідношенню 1:2 (2).

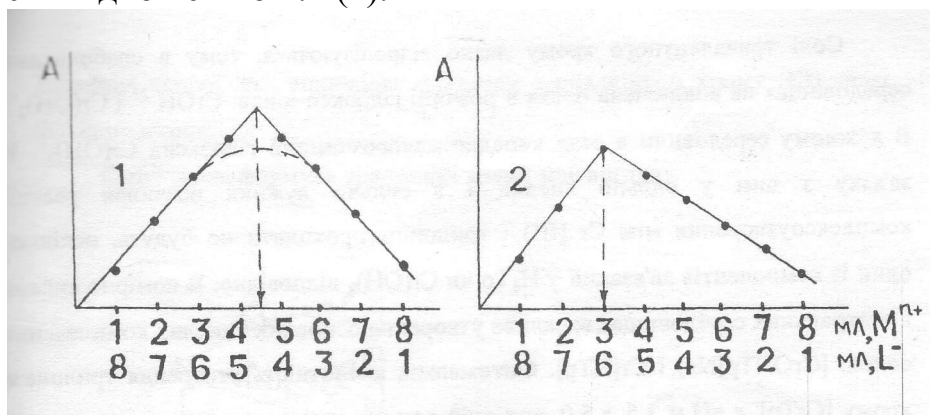


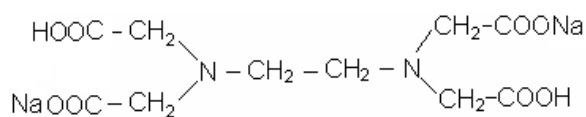
Рис. 3.5. Криві ізомольарних серій для комплексної сполуки ML^{n-1} (1) і ML_2^{n-1} (2) у випадку відсутності поступового комплексоутворення (пунктир для нестійкого комплексу)

Лабораторна робота № 8

Визначення складу комплексу хрому(III) трилонату методом ізомольарних серій

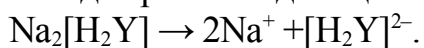
Хром (III) у слабкокислотному середовищі утворює із трилоном Б розчинну у воді комплексну сполуку червоно-фіолетового кольору.

Трилон Б - динатрієва сіль етилендіамінтетраацетатної кислоти (ЕДТА). Структурна формула Трилона Б має вигляд:



скорочено формулу трилона Б можна записати у вигляді – $\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Y}]$.

У воді Трилон Б дисоціює на іони:



Константи нестійкості чотирьохосновної кислоти, ЕДТА, відповідно дорівнюють $1 \cdot 10^{-2}$, $2 \cdot 10^{-3}$, $7 \cdot 10^{-7}$ і $5 \cdot 10^{-11}$ тобто, аніон $[\text{H}_2\text{Y}]^{2-}$ поводить ся як дуже слабка кислота. У водних розчинах, в залежності від кислотності середовища трилон Б може бути присутнім у вигляді молекул та іонів H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} , Y^{4-} .

Солі тривалентного хрому легко гідролізуються, тому в слабкокислих середовищах не включена поява в розчині гідроксо-іонів: CrOH^{2+} і $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$. В лужному середовищі в осад випадає малорозчинний гідроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$. У зв'язку з цим у сильнокислих і в сильнолужних розчинах реакції комплексоутворення між $\text{Cr}(\text{III})$ і трилоном відбуватися не будуть, оскільки один із компонентів зв'язаний у H_4Y чи $\text{Cr}(\text{OH})_3$ відповідно. В помірно кислих і нейтральних середовищах можливе утворення основних і кислих комплексних солей: $[\text{CrOHY}]\text{Na}_2$ і $\text{Cr}[\text{HY}]$. Оптимальна кислотність утворення трилоната хрому $[\text{CrY}]^-$ є $\text{pH} = 3,5 \div 5,0$, при якій реакція комплексоутворення в строгій стехіометрії перебігає за рівнянням:



з виділенням продукту постійного складу.

На холоді ця реакція перебігає дуже повільно, що пов'язано з кінетичною інертністю аквакомплексів хрому(III), а при кип'ятінні розчину протягом 5 хвилин забарвлення розвивається до максимальної величини.

Для визначення відносин молярних концентрацій, що відповідають максимальному виходу сполуки, що утвориться, готують розчини трилона Б і солі хрому(III) однакової молярної концентрації змішують їх таким чином, щоб сума мілімолів компонентів або їхніх об'ємів, залишалася постійною. Вимірюють оптичну густину приготовленої серії розчинів. На підставі отриманих даних будують графік залежності A від співвідношення компонентів ізомолярної серії і, екстраполюючи прямолінійні ділянки кривої, визначають положення максимуму поглинання (рис. 3.5). Максимальне поглинання буде мати той розчин, у якому кількість комплексної сполуки, що утвориться (вихід комплексу), є найбільшою. Тому об'ємне співвідношення компонентів ізомолярної серії, в якій спостерігається максимум, відповідає стехіометричному співвідношенню речовин, що входять у комплексну сполуку.

Оскільки інтенсивність забарвлення солей хрому(III) у кожній пробі залежить від концентрації, то нахил прямолінійних ділянок на кривій – різний.

Дільниця кривої, яка відповідає розчинам з надлишком хрому(III) являється більш пологою.

Необхідні прилади і реактиви

1. Фотоколориметр і кювети на 10 мм.
2. Розчин хрому (III) нітрату, $5 \cdot 10^{-2}$ М.
3. Ацетатний буферний розчин з $\text{pH}=4$.
4. Склянки на 50 мл – 5 шт.

Методика роботи

У п'ять термостійких склянок додають по 20 мл буферного розчину і перемінні кількості солі хрому і трилона Б (наведені в таблиці); суміш кип'ятять на протязі 5 хвилин. Охолоджують і кількісно переносять у мірні

колби на 50 мл. Доводять до мітки дистильованою водою, ретельно перемішують. Вимір оптичної густини проводять, використовуючи в якості розчину для порівняння H_2O , у кюветі $l=10$ мм, застосовуючи зелений світлофільтр. Дані дослідів заносять у таблицю.

Результати визначення оптичної густини для молярних серій трилонату хрому(III)

№ п/п	Додано, мл, $5 \cdot 10^{-2}$ М розчин		Загальний об'єм, мл	[Cr(III)]:[Тр Б]	А	Вихід комплексу (усл. мМ)
	Cr(III)	Тр Б				
1	5	1	6	5:1		1
2	4	2		4:2		2
3	3	3		3:3		3
4	2	4		2:4		2
5	1	5		1:5		1

Будують графік у координатах оптична густина (А) – співвідношення обсягів компонентів. По положенню максимуму визначають склад комплексу, опускаючи перпендикуляр з точки перетину на вісь абсцис.

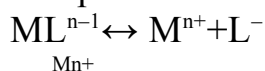
3.5 Методи визначення константи нестійкості комплексних сполук

Визначення констант нестійкості зводиться до встановлення рівноважної концентрації одного з компонентів, що беруть участь у реакціях утворення чи дисоціації комплексу.

Для бінарних комплексних сполук, що відрізняються невисокою стійкістю, часто використовують **метод насичення і метод розведення (Бабко)**

У **методі насичення** вимірюють оптичну густина розчину, що містить еквімолярні кількості метало-іона і ліганду та оптичну густина розчину, у якому дисоціація комплексу практично повністю подавлена ($\alpha < 10\%$) за рахунок додавання **великого надлишку** (до 200-кратного) одного з компонентів.

Бінарні комплекси дисоціюють за рівнянням:



Константа нестійкості комплексу відповідно до закону діючих мас дорівнює ,

де $[ML^{n-1}]$ – рівноважна концентрація недисоційованих молекул комплексу.

При еквімолярних кількостях $[M^{n+}] = [L^{-}]$ Якщо ступінь дисоціації позначити через α , а концентрації комплексів у злитих розчинах через С. то $[M^{n+}] = [L^{-}] = C\alpha$, а $[ML^{n-1}] = C - C\alpha$, тоді

$$K_{HECT} = \frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C - C\alpha} = \frac{C\alpha^2}{1 - \alpha}$$

Значить, визначивши α , можна розрахувати K_{HECT} .

Для вимірюваних оптичних густин за законом Бугера-Ламберта-Бера можна записати:

$$A_1 = \sum l \cdot (C - C\alpha)$$

$$A_k = \sum l \cdot C,$$

де A_1 – оптична густина розчину з еквімолярною сумішшю,

A_K – оптична густина розчину з подавленою дисоціацією;
 C – концентрація забарвленого комплексу, практично рівна концентрації лімітуючого компонента.

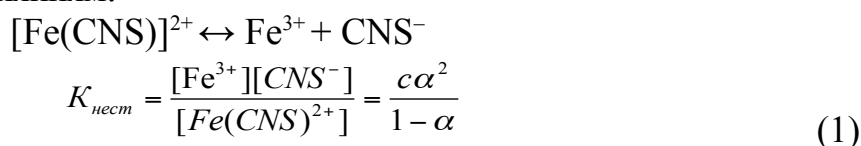
Розділивши друге рівняння на частини одержимо:

$$\frac{A_K}{A_1} = \frac{C}{C - C\alpha}, \quad \text{звідкіля} \quad \alpha = \frac{A_K - A_1}{A_K}$$

Лабораторна робота № 9

Визначення ступеня дисоціації і константи нестійкості залізо-тіоціанатного комплексу $[\text{Fe}(\text{CNS})]^{2+}$ методом насичення

Сутність методу зводиться до наступного. У водному розчині комплекс $[\text{Fe}(\text{CNS})]^{2+}$ дисоціює за рівнянням:



Дисоціацію комплексу придушують додаванням надлишкової кількості Fe^{3+} . Величину ступеня дисоціації визначають фотометрично, виходячи з вимірних значень оптичної густини за формулою:

$$\alpha = (A_5 - A_1) / A_5,$$

де A_5 – оптична щільність розчину при подавленій дисоціації;

A_1 – оптична щільність розчину при еквімолярних кількостях компонентів.

У розведених розчинах при еквімолярних кількостях Fe^{3+} і CNS^- -іонів можливе утворення тільки одного комплексу $[\text{Fe}(\text{CNS})]^{2+}$. В міру збільшення концентрації Fe^{3+} дисоціація комплексу зменшується. При великому надлишку Fe^{3+} комплекс дисоціює незначною мірою; у цьому випадку рівноважна концентрація комплексу буде максимальною і дорівнюватиме загальній концентрації тіоціанат-іона (лімітуючого компонента).

У випадку утворення комплексу у відсутності надлишку однієї з речовин дисоціація комплексу максимальна. Тоді значення ступеня дисоціації можна визначити як відношення:

$$\alpha = \frac{C_{\text{ЗАГ}} - C_{\text{НЕДИС}}}{C_{\text{ЗАГ}}} = \frac{A_n - A_1}{A_n}. \quad (2)$$

Необхідні прилади і реактиви:

1. Фотоколориметр і кювети на 10 мм;
2. Розчин солі $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $5 \cdot 10^{-2}$ М;
3. Розчин солі NH_4CNS , $2 \cdot 10^{-3}$ М;
4. Нітратна кислота, 0,2М розчин;
5. Мірні колби на 50 чи 25 мл;
6. Бюретки на 25 мл, 2 шт.

Методика роботи

У мірні колби на 25 мл відмірюють 0,1; 0,8; 5; 10 і 20 мл розчину $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, додають 2,5 мл амонію тіоціанату і доводять до мітки 0,2М розчином HNO_3 . Ретельно перемішують. Вимір оптичної густини проводять використовуючи як розчин порівняння воду, застосовуючи синій світлофільтр ($\lambda = 480 \text{ нм}$). Дані дослідів заносять в таблицю. Будують графічну залежність $A - \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{CNS}^-]}$.

Розраховують $K_{\text{нест}}$ комплексу. Для цього у формулу (2) підставляють значення оптичних густин A_5 і A_1 , знаходять α і за формулою (1), при $c=2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, визначають величину константи нестійкості.

Оптичні густини розчинів $[\text{FeCNS}]^{2+}$

№ п/п	Додано		[CNS], М	[Fe ³⁺], М	Співвідношення [Fe ³⁺]/[CNS ⁻]	А
	NH ₄ CNS, мл	Fe(NO ₃) ₃ , мл				
1	2,5	0,1	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	1:1	
2		0,8		$1,6 \cdot 10^{-3}$	8:1	
3		5		$1,0 \cdot 10^{-2}$	50:1	
4		10		$2,0 \cdot 10^{-2}$	100:1	
5		20		$4,0 \cdot 10^{-2}$	200:1	

Контрольні запитання

1. Абсорбційна спектроскопія. Види електромагнітних випромінювань, методи абсорбційної спектроскопії.
2. Основні вузли приладів абсорбційної спектроскопії. Джерела світла, монохроматори, фотоелементи. Призначення, вибір.
3. Фотометричний метод аналізу. Характеристика методу. Застосування.
4. Спектри поглинання сполук, які використовуються у фотометричному методі.
5. Основні закони світлопоглинання. Закон Бугера-Ламберта, закон Бера, об'єднаний закон Бугера-Ламберта-Бера, закон адитивності.
6. Оптична густина. Світлопропускання.
7. Молярний коефіцієнт світлопоглинання. Умовний та істинний молярний коефіцієнт. Фактори, що впливають на його величину.
8. Перевірка дотримання розчинів закону Бугера-Ламберта-Бера. Причини відхилення від закону.
9. Основні типи хімічних реакцій, що застосовуються у фотометричному аналізі. Вимоги до них. Приклади.
10. Візуальні методи визначення інтенсивності світлопоглинання і концентрації забарвлених сполук.
11. Прилади, які застосовуються у фотометричному методі аналізу.
12. Оптимальні умови фотометричного визначення.
13. Способи визначення концентрацій фотометричним методом: метод калібрувального графіка, метод молярного коефіцієнта поглинання, метод додатків, метод диференціальної фотометрії, метод фотометричного титрування.
14. Спектрофотометрія, її переваги і застосування.

15. Особливості визначення концентрації суміші сполук, що мають сумісні області поглинання.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Васильев В.П. Аналитическая химия. – М.: Высш. шк., 1989. – Кн.1. – 320 с. – Кн.2. – 384 с.
2. Пилипенко А.К., Пятницкий Ю.В. Аналитическая химия. – М.: Химия, 1990. – Т.1. – 480 с. – Т.2. – 460 с.
3. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. – М.: Мир, 1979. – Т.1. – 480 с. – Т.2. – 438 с.
4. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа. – М.: Химия, 1977. – 488 с.
5. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. – М.: Высш. шк., 1991. – 256 с.
6. Основы аналитической химии / Под ред. акад. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2002. – Т.1. – 351 с. – Т.2 – 494 с.
7. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / Под ред. акад. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2002. – 412 с.
8. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство / Под ред. В.Б. Алесковского. – Л.: Химия, 1988. – 375 с.
9. Практикум по физико-химическим методам анализа / Под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 1987. – 248 с.