

**Міністерство освіти України
Український державний хіміко-технологічний
університет**

*Супрунович В.І., Плаксієнко І.Л.,
Федорова Н.Г., Шевченко Ю.І.*

**АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ В АНАЛІЗІ
ТЕХНОЛОГІЧНИХ ТА ПРИРОДНИХ
ОБ'ЄКТІВ**

Дніпропетровськ, УДХТУ 2003

ББК 24.4

УДК 543.06

Рецензенти: Холін Ю.В., д.х.н., зав. каф. техн.. хімії Харківського національного університету.
Арішкевич О.М., д.х.н., зав. каф. аналітичної і фізичної хімії Національної металургійної академії України.

Автори: Супрунович В.І., Плаксієнко І.Л.,
Федорова Н.Г., Шевченко Ю.І.

Гриф наданий Міністрством освіти і науки України лист №14/18.2-2246 від 29.11.02 р.

ISBN 966-8018-25-7

Аналітична хімія в аналізі технологічних та природних об'єктів: Навчальний посібник. - Дніпропетровськ: УДХТУ, 2003.-152с.

Навчальний посібник «Аналітична хімія в аналізі технологічних та природних об'єктів» призначений студентів-хіміків, які навчаються за спеціальностями напрямку «Хімічна технологія та інженерія», а також аспірантів які в своїй науково-дослідній роботі мають необхідність ознайомитись з різноманітними методами аналізу об'єктів технологічних процесів.

УДК 543.06

ISBN 966-8018-25-7

© Супрунович В.І., Плаксієнко І.Л.
Федорова Н.Г., Шевченко Ю.І., 2003

ЗМІСТ

	ПЕРЕДМОВА	5
	ВСТУП	6
Розділ 1.	ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	9
1.1.	Гравіметричний аналіз	9
1.2.	Титриметричний аналіз	10
1.2.1.	Приготування розчинів	12
1.2.2.	Метод кислотно-лужного титрування	15
1.2.3.	Метод окисо-відновного титрування	19
1.2.4.	Методи осадження та комплексоутворення	24
Розділ 2.	ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ	31
2.1.	Загальна характеристика	31
2.2.	Спектрохімія. Абсорбційні методи	33
2.2.1.	Фотометричний аналіз	36
2.2.2.	Атомна спектроскопія	38
2.3.	Електрохімічні методи аналізу	43
2.3.1.	Потенціометричний аналіз	43
2.3.2.	Електрогравіметрія	46
2.3.3.	Кулонометричний аналіз	50
2.3.4.	Полярографічний аналіз	52
2.3.5.	Амперометричний метод аналізу	54
2.3.6.	Кондуктометричний аналіз	60
2.4.	Хроматографічний метод аналізу	63
Розділ 3.	ТЕХНІЧНИЙ АНАЛІЗ	68
3.1.	Контроль виробництва пластмас	68
3.1.1.	Особливості розрахунків у титриметричних методах, які застосовуються у технічному аналізі	69
3.1.2.	Аналіз окремих видів сировини	71
3.1.3.	Аналіз окремих видів целюлози і сировини для всіх виробництв	77
3.1.4.	Аналіз окремих видів поліметрів, синтетичних смол і пластичних мас	78
3.2.	Аналітичний контроль у виробництві неорганічних речовин	83
3.2.1.	Аналітичний контроль виробництва сірчаної кислоти	83
3.2.2.	Контроль виробництва нітратної кислоти	86
3.2.3.	Аналітичний контроль виробництва мінеральних добрив і солей	87
3.3.	Аналіз електролітів і розчинів гальванічних цехів і лабораторій	94
3.3.1.	Узагальнені дані по розрахунках в аналізі електролітів	97

3.3.2.	Принципи та особливості визначення всіх складових для електролітів нікелювання	99
3.3.3.	Методи визначення міді в різних електролітах	103
3.3.4.	Методи визначення окремих сполук в електролітах міднування і лутунування	103
3.4.	Аналіз силікатів	106
3.4.1.	Розкладання силікатів плавленням	107
3.4.2.	Розкладання силікатів кислотами	108
3.4.3.	Аналіз силікатів з низьким вмістом оксиду кремнію відносно окислів металів	109
Розділ 4	АНАЛІЗ ОБ'ЄКТІВ ДОВКІЛЛЯ	115
4.1.	Хімічний склад об'єктів природного середовища	115
4.2.	Продопідготовка природних об'єктів	116
4.3.	Аналіз природних об'єктів і стічних вод	118
4.4.	Аналіз повітря	133
4.5.	Аналіз ґрунтів та відкладень	135
Розділ 5	МЕТРОЛОГІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДІВ АНАЛІЗУ	140
5.1.	Статистична обробка результатів аналізу визначення олова в бронзі (приклад розрахунків)	142
5.2.	Виявлення похибок (промахів)	143
	ДОДАТОК 1	145
	ДОДАТОК 2	146
	ДОДАТОК 3	147
	ДОДАТОК 4	148
	ДОДАТОК 5	149
	ДОДАТОК 6	150
	СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	151

ПЕРЕДМОВА

Навчальний посібник “Аналітична хімія в аналізі технологічних та природних об’єктів” призначений для студентів-хіміків, які навчаються за спеціальностями напрямку “Хімічна технологія та інженерія”, а також аспірантів, інженерно-технічних працівників, які в своїй науково-дослідній роботі мають необхідність ознайомитись з різноманітними методами аналізу об’єктів технологічних процесів та об’єктів довкілля. У навчальний посібник включено основні дані з хімічних та фізико-хімічних методів аналізу. Коротке висвітлення теоретичних положень супроводжується табульованим матеріалом. В таблицях приведені вибіркові дані для сполук та систем, які найчастіше зустрічаються. Додаткова інформація дозволяє враховувати рівноваги в розчинах та орієнтуватися в схемах окремих видів аналізу технологічних та природних об’єктів.

Основна частина посібника присвячена технічному аналізу та аналізу об’єктів природного середовища.

Для стислого викладення великого різноманіття методик аналізу хімічні та фізико-хімічні методи систематизовано і подано у вигляді узагальнених таблиць. Порівняльна характеристика методів сприяє усвідомленому підходу та самостійному вирішенню конкретних аналітичних задач на практиці. Розміщення і теоретичних і практичних основ та особливостей хімічних та фізико-хімічних методів допомагає більш легкому та логічному засвоєнню найбільш поширених методів аналізу і дозволяє поєднувати теоретичні знання з практичними навичками для виконання конкретних методик.

Схеми установок до проведення експерименту об’єднують фізичні основи з хімічними умовами, необхідними для проведення аналізу.

Значну увагу приділено основним положенням розрахунків в аналітичній хімії. Розглянуті також питання метрологічної оцінки результатів аналізу.

ВСТУП

Аналітична хімія – це наука та мистецтво ідентифікації речовин та їх складових частин.

У *якісному аналізі* визначають, з яких компонентів складається речовина.

У *кількісному аналізі* знаходять кількісне співвідношення цих компонентів. З допомогою кількісного аналізу можна визначити молярну або нормальну концентрацію розчину, що досліджується, знайти масу компонента, розрахувати за результатами аналізу масову частку сполуки або простої речовини, яка визначається

Численні методи аналізу, а їх більш 50, можна поділити на:

- *хімічні методи*, в основі яких лежить використання хімічних реакцій. Це класичні методи, які включають гравіметричний, титриметричний та газовий аналіз;
- *фізичні методи*, які базуються на використанні для аналізу фізичних властивостей речовин;
- *фізико-хімічні методи*, в основі яких лежить використання залежності фізико-хімічних властивостей речовини, так званого *аналітичного сигналу*, від її природи та вмісту.

Методи аналітичної хімії, з іншого боку, складаються з методів розділення і методів визначення. Класифікацію методів аналізу можна наочно представити у вигляді схеми, поданої нижче. Порівняльна характеристика методів, які використовуються для аналізу, наведена нижче.

Порівняльна характеристика методів аналізу

Показники	Методи аналізу		
	Хімічні	Фізико-хімічні	Фізичні
Мінімальна визначувана концентрація, мг/л (без концентрування)	1,0-0,1	0,05-0,005	0,01-0,001
Точність аналізу, %	0,01-0,5	1-10	2-20
Селективність	Добра	Висока	Дуже висока
Тривалість аналізу, хв. (без пробопідготовки)	30-200	15-60	10-30
Можливість швидкого виконання масових аналізів	Низька	Середня	Висока
Зручність автоматизації	Низька	Середня	Висока

В цілому, в арсеналі аналітичної хімії є ефективні методи визначення, які ґрунтуються на різних принципах, але однакового фундаменту – залежності між складом речовин та їх властивостями. Як правило, вимірюють властивості (інтенсивність забарвлення, електропровідність, радіоактивність та багато інших) і за отриманим аналітичним сигналом роблять висновок про склад речовини та про вміст компонента, який визначається.

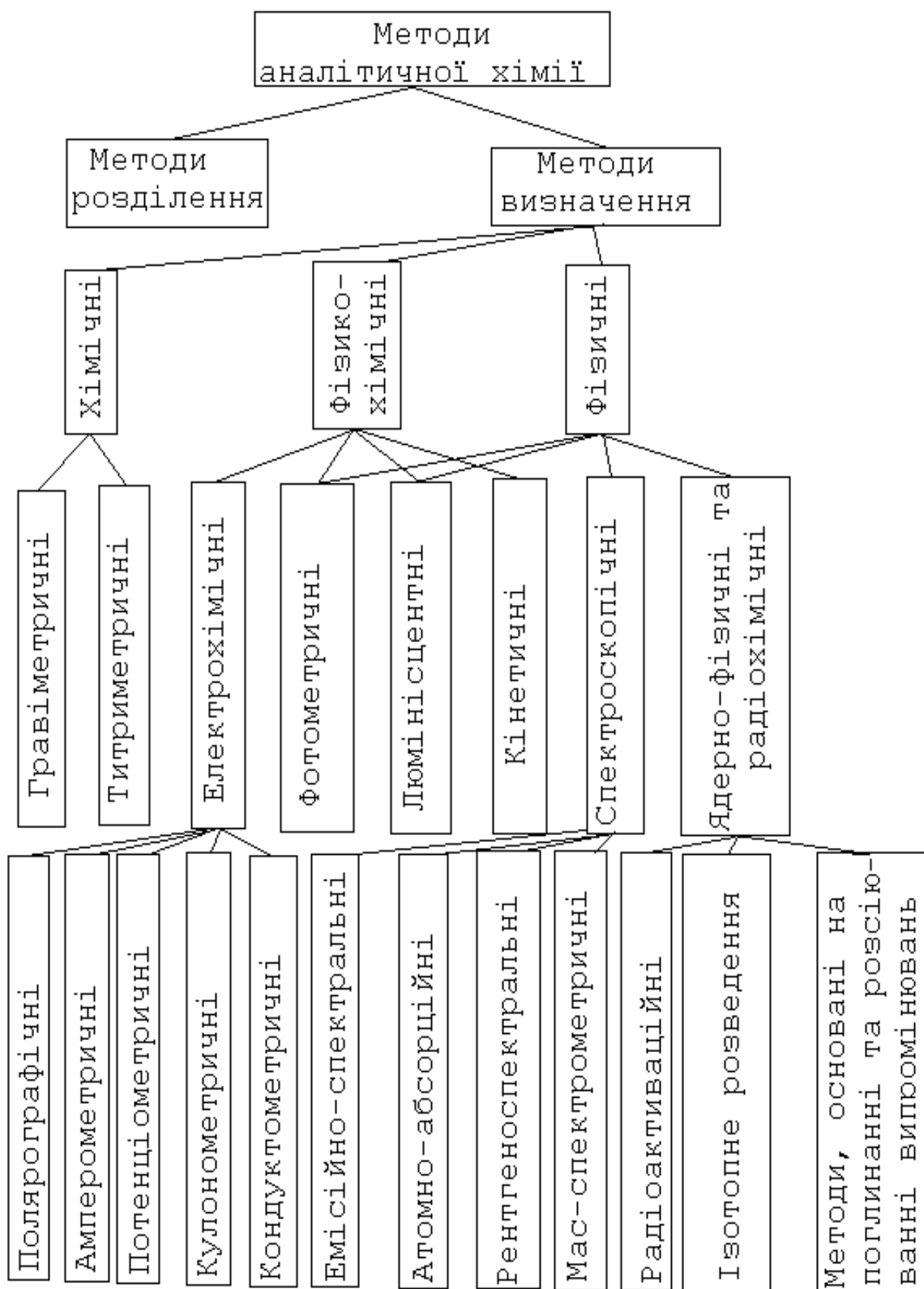


Схема класифікації методів аналізу

Вибираючи метод аналізу треба враховувати, що найбільш точними і простими є хімічні методи аналізу, але деякі з них досить тривалі і малопридатні для автоматизації. Найбільш чутливими, селективними і експресними є фізичні методи аналізу. Вони зручні для автоматизації, але вимагають використання дорогої апаратури та спеціальної підготовки обслуговуючого персоналу. За показниками, наведеними в таблиці, найбільш зручними, досить чутливими, точними

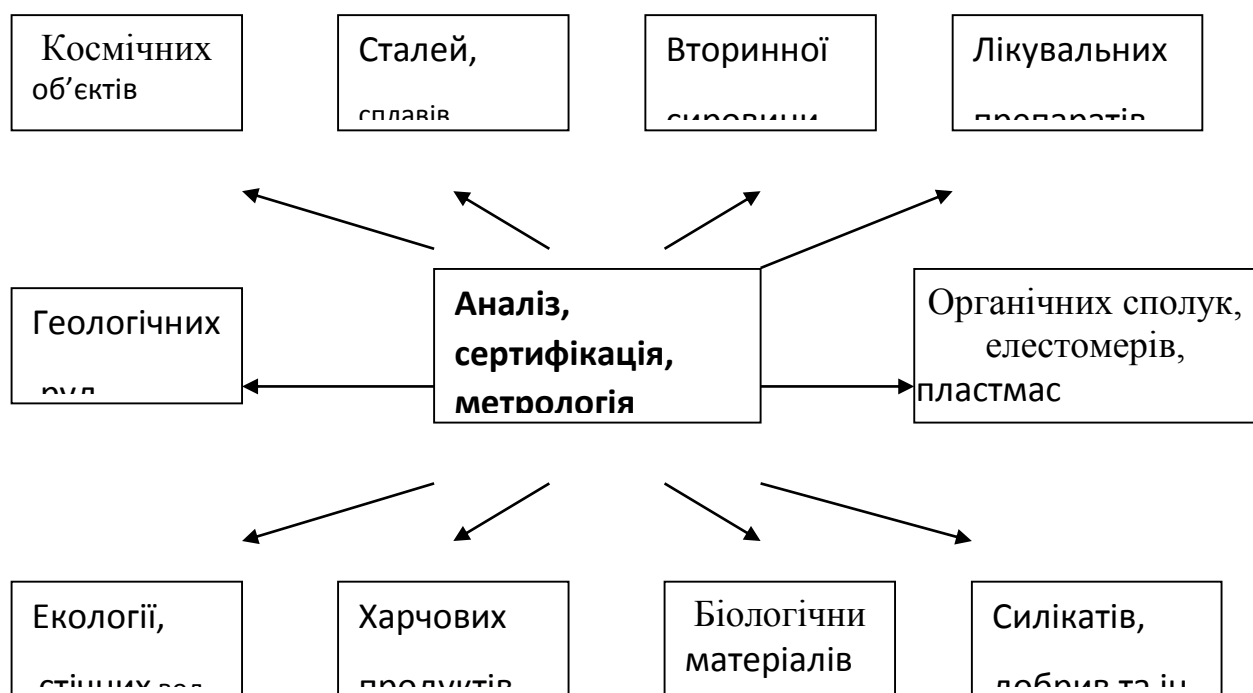
та селективними є фізико-хімічні методи аналізу, тому їхня питома вага серед усіх методів аналізу найбільша.

Звичайно, що вибір методу аналізу залежить від об'єкту аналізу.

При аналізі складних об'єктів, що містять велику кількість компонентів, часто використовують попереднє їх розділення хроматографічним чи екстракційним методами, співосадженням, відгонкою або іншими способами.

Для визначення мікрокомпонентів важливу роль відіграє їх концентрування.

Аналітична хімія вирішує питання складу багатьох об'єктів, таких як:



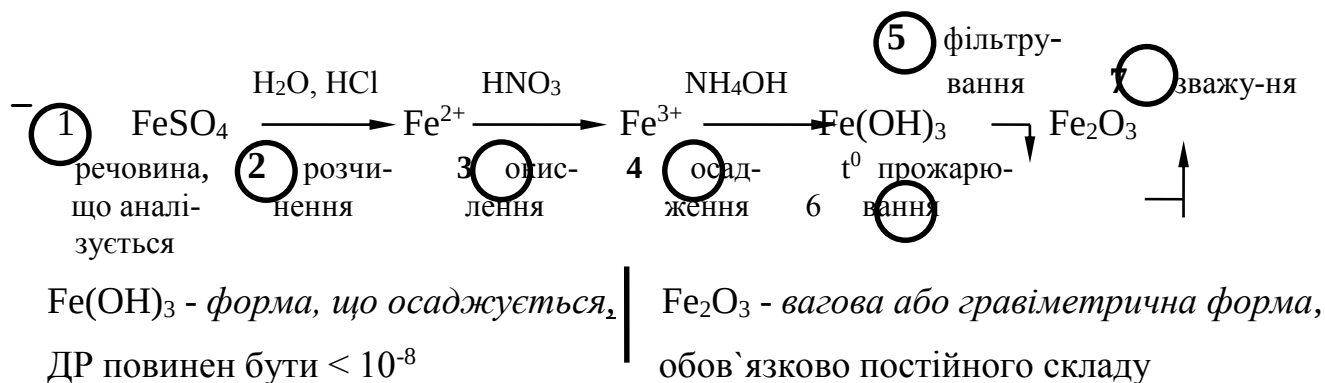
Розділ 1. ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

1.1. Гравіметричний аналіз

Гравіметричний (ваговий) метод – це метод аналізу, який заснований на виділенні компонента, що визначається, у вигляді малорозчинної сполуки, газоподібної або елементної частки з наступним її зважуванням. Перевага - висока точність. Недолік - тривалість виконання.

Розрізняють методи виділення, відгонки і осадження.

Схема виконання методу осадження:



Для отримання осадів якісного агрегатного стану, осадження проводять у строго визначених умовах залежно від відношення осаду до розчинника. Осади, які практично не сольватуються розчинником, називаються ліюфобними, їх намагаються отримати крупнокристалічними за таких умов: повільно додають до гарячого розведеного розчину досліджуваної речовини розведений розчин осаджувача, перемішують, залишають на старіння. За таких умов ступінь перенасичування (С.П.) невелика величина, бо розчинність (S) при нагріванні збільшується, а концентрація (Q) при розведенні зменшується :

$$\text{С.П.} = (Q - S)/S \downarrow.$$

Осади, що сольватуються розчинниками, носять назву ліюфільних, вони, як правило, аморфні. Ці осади осаджують в умовах, коли ступінь перенасичування великий: дуже швидко додають до гарячого розчину досліджуваної речовини концентрований розчин осаджувача, перемішують суміш і зразу ж розводять розчинником. Швидкість осадження, у цьому випадку більша, ніж швидкість сольватації.

Форма, що осаджується, повинна бути чистою. Забруднення осаду здійснюється за рахунок *співосадження*. Співосадженням називається явище випадання в осад разом з малорозчинним продуктом добре розчинних сполук. Адсорбція розчинних сполук на поверхні залежить від температури, концентрацій та величини поверхні. Крупнокристалічні осади отримуються чистішими, ніж аморфні. Добуток розчинності та розчинність малорозчинних сполук розраховується за формулою:

$$ДР_{Kt_a An_b} = [Kt]^a \cdot [An]^b$$

Значення добутоків розчинності та розчинність осадів приведені в додатку

1. Розчинність розраховують таким чином:

$$S_{Kt_a An_b} = \sqrt[a+b]{\frac{ДР_{Kt_a An_b}}{a^a \cdot b^b}}, \text{ моль / л.}$$

Наприклад:
$$S_{Ag_2CrO_4} = \sqrt[2+1]{\frac{ДР_{Ag_2CrO_4}}{2^2 \cdot 1^1}} = \sqrt[3]{\frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{4}} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Для $BaSO_4$ і Ag_3PO_4 в присутності надлишку одного з компонентів (SO_4^{2-} або PO_4^{3-}) розчинність визначається з урахуванням цього надлишку:

$$S_{BaSO_4} = [Ba^{2+}] = \frac{ДР_{BaSO_4}}{[SO_4^{2-}]_{над}};$$

$$S_{Ag_3PO_4} = \sqrt[3]{\frac{ДР_{Ag_3PO_4}}{[PO_4^{3-}]_{над}}} = [Ag^+], \text{ моль / л}$$

Осад утворюється, якщо $[Kt]^a \cdot [An]^b > ДР_{Kt_a An_b}$.

У гравіметричному аналізі масу визначаемого компонента А і масову частку речовини в наважці розраховують за формулами:

$$m_A = m_{\text{ваг.ф.}} \cdot F \quad \omega \%_A = (m_{\text{ваг.ф.}} \cdot 100) / m_{\text{нав.}},$$

де F – фактор перерахунку, який визначається таким чином:

$$F = \frac{M_{\text{ком.}} \cdot m}{M_{\text{ваг.форми}} \cdot n} \quad F = (M_{\text{ком.}} \cdot m) / (M_{\text{ваг.форми}} \cdot n).$$

Значення факторів перерахунку наведено в додатку 2.

1.2. Титриметричний аналіз

В титриметричному (об'ємному) аналізі про кількість речовини або її масу судять за точно визначеним об'ємом реагента, який витрачається на реакцію з цією сполукою. Для цього до розчину, що містить компонент, який визначається, додають точно еквіваленту кількість титранту.

Момент, при якому кількість моль-еквівалентів титранту, що додається ($n_{\text{титр}}$) дорівнює кількості моль-еквівалентів речовини, що визначається в розчині ($n_{\text{визн.реч.}}$), носить назву точки еквівалентності, тобто $n_{\text{титр.}} = n_{\text{визн.реч.}}$.

Для фіксації точки еквівалентності використовують індикатори. Індикатори - це сполуки, які “роблять” точку еквівалентності видимою через зміни забарвлення розчину або осаду.

Залежно від природи реагуючих речовин підбирається індикатор, який проявляє зовнішній ефект в момент еквівалентності.

До реакцій, що використовуються в титриметрії, ставляться такі вимоги:

1. Реакції повинні проходити швидко та кількісно;
2. Титрант не повинен реагувати з іншими компонентами розчину.
3. Для кожного титрування повинен бути підібраний свій індикатор.

Таким чином, для проведення аналізу титриметричним методом необхідно мати робочі розчини з точною концентрацією, тобто стандартні розчини, та набір індикаторів. Основні способи вираження концентрацій та їх перерахунок наведені в табл. 1.1.

Таблиця 1.1

Способи вираження концентрацій розчинів та їх перерахунок

Концентрація	Індекс, розмірність	Розрахунки $C(1/z A)$, моль/л	Розрахунки $T_{A/B}$, г/мл
<i>Молярність</i> – кількість моль речовини А в 1 л розчину	$C(A)$, моль/л	$C(A) = \frac{m_A 1000}{M(A)V}$	$T(A) = \frac{C(A)M(A)}{1000}$
<i>Нормальність</i> - кількість моль-еквівалентів речовини А в 1л розчину	$C(1/zA)$, моль-екв/ л	$C(1/z A) = Z \cdot C(A)$ $C(1/z A) = \frac{m_A 1000}{M(1/zA)V}$	$T(A) = \frac{C(1/zA)M(1/zA)}{1000}$
<i>Титр</i> - маса речовини А, яка знаходиться в 1 мл розчину	T_A , г/мл	$C(1/zA) = \frac{T_A 1000}{M(1/zA)}$	$T_{A/B} = \frac{m_B}{V_A}$
<i>Складний титр</i> - скільки грам речовини В реагує з 1 мл розчину А	$T_{A/B}$	$C(1/zA) = \frac{T_{A/B} 1000}{M(1/zB)}$	$T_{A/B} = \frac{T_A M(1/zB)}{M(1/zA)}$
<i>Масова частка</i> - маса речовини А, яка знаходиться в 100 грамах розчину	ω_A , %	$C(1/zA) = \frac{\omega_A \rho 1000}{100 M(1/zA)}$	$T(A) = \frac{\omega_A \rho}{100}$

Кількість моль-еквівалентів речовини А (n_A) можна знайти за формулами:

$$n(A) = \frac{C(1/zA)V(A)}{1000} \quad n_A = \frac{m_A}{M(1/zA)} \quad n_A = \frac{m_A V_n}{M(1/zA)V_k}$$

1.2.1. Приготування розчинів

Для приготування розчину речовини А заданої концентрації, С (1/zA), розраховують наважку за формулами :

$$m_A = \frac{C(1/zA)V(A)M(1/zA)}{1000} \quad \text{або} \quad m_A = \frac{C(1/zA)V(A)M(1/zA)V_k}{1000V_n}$$

Якщо речовина відповідає вимогам до вихідних (табл.1.2), наважку беруть на аналітичних терезах і розчиняють у мірній колбі. Для забруднених і нестійких сполук наважку розчиняють у будь-якій мірній посуді, потім перевіряють концентрацію за відповідною вихідною речовиною.

Таблиця 1.2

Речовини, що відповідають вимогам до вихідних

Формула речовини	М (1/z A)	Використовується для стандартизації розчинів
Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	190,7	НСl та ін. сильних кислот
Na ₂ CO ₃	53,00	НСl та ін. сильних кислот
H ₂ C ₂ O ₄ · 2H ₂ O (щавлева кислота)	63,03	NaOH і КОН
C ₆ H ₅ COOH	122,12	NaOH та ін. сильних лугів
C ₆ H ₄ (COOH)COOK (біфталат калію)	204,23	NaOH та ін. сильних лугів
Na ₂ C ₂ O ₄	67,00	KMnO ₄
K ₂ Cr ₂ O ₇	49,03	Na ₂ S ₂ O ₃
K ₄ Fe(CN) ₆	329,26	титрант
KBrO ₃	27,83	титрант
MgSO ₄ · 7H ₂ O	123,24	Трилону Б

Для приготування розведених розчинів із більш концентрованих виміряють густину (ρ) та розраховують С (1/zB), якщо вона не дана у довіднику:

$$C(1/zB) = \frac{\varpi\% \cdot \rho \cdot 1000}{100 \cdot M(1/zB)} .$$

Знаходять V_{конц} з рівняння: C_{конц} · V_{конц} = C_{розв} · V_{розв}. Відбирають цей об'єм і розводять водою.

Залежно від типу реакцій, що проходять в розчині, титриметричний метод аналізу підрозділяється на метод *кисотно-лужного титрування*, *метод окислення-відновлення*, *метод осадження* та *комплексотворення*.

Визначення концентрації розчинів при розведенні або їх змішуванні.

Розрахунки рН сумішей

В основу розрахунків покладена рівність кількостей моль-еквівалентів або збереження рівності цих величин у випадку розведення:

$$n_1 = n_2 ; \quad C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 ; \quad \frac{C_1 V_1}{1000} = \frac{C_2 V_2}{1000}$$

При розведенні розчинів електrolітів водою, якщо зливати розчини, однакові за природою, але різної концентрації, то можна записати:

$$C_1 \cdot V_1 + C_2 \cdot V_2 = C_3 \cdot V_3$$

Використовуючи ці рівняння, можна знайти будь-які величини, що входять до їх складу. При відображенні концентрацій в різних одиницях, зручно попередньо перерахувати їх в нормальність (табл. 1.1).

У випадку змішування розчинів речовин, які реагують між собою, визначають яка речовина залишиться в надлишку, знайшовши кількість її моль-еквівалентів:

$$n_1 = \frac{C_1 V_1}{1000} \qquad n_2 = \frac{C_2 V_2}{1000}$$

Концентрація речовини, яка лишилась в розчині, дорівнює:

$$C_x = \frac{n_x 1000}{V_{\text{заг}}} ; \quad \text{моль/л}$$

n_x - знаходиться як різницю n_1 і n_2 .

Для встановлення точної кислотності суміші слід звертати увагу і на продукти реакції. Чітко визначити речовини, що впливають на створення кислотності розчину (кислоти, луги, *буферні суміші*, кислі солі, солі, що гідролізуються) і, знайшовши їх концентрації, розрахувати рН за формулами, які наведено в табл. 1.5). Концентрація продуктів реакції дорівнює концентрації сполуки, яка була в недостаті.

Обчислення результатів об'ємно-аналітичних визначень

Залежно від способу виконання аналізу має місце пряме титрування, метод заміщення і зворотне титрування.

В *прямому титруванні* розчин з компонентом А, що визначається, безпосередньо відтитровують відповідним стандартним розчином В. Записують об'єм титранту, коли індикатор змінює забарвлення (к.т.т.). Залежно від задач аналізу розраховують $C(1/zA)$, m_A або ω_A (%):

$$C(1/zA) = \frac{C(1/zB)V_B}{V_A} \quad m_A = \frac{C(1/zB)V_B M(1/zA)}{1000}$$

$$\omega_A = \frac{C(1/zB)V_B M(1/zA)100}{1000m}$$

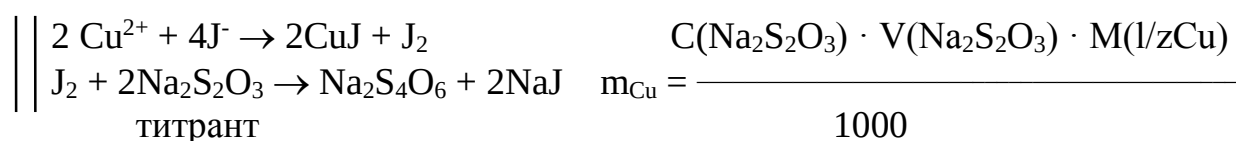
У точці еквівалентності $n_B = n_A$

Якщо пряме титрування неможливе, використовують один з інших методів.

В методі заміщення до розчину А, що аналізується, додають допоміжний реагент R, і відтитровують продукт реакції відповідним стандартним розчином В.

$$n_B = n_{\text{прод.}} = n_A, \text{ тоді} \quad m_A = \frac{C(1/zB')V(B')M(1/zA)}{1000}$$

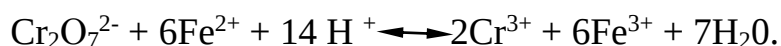
Наприклад, при йодометричному визначенні міді (II), до розчину $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ додають 1 г КJ. J_2 , який виділяється, відтитровують тіосульфатом натрію в присутності крохмалю.



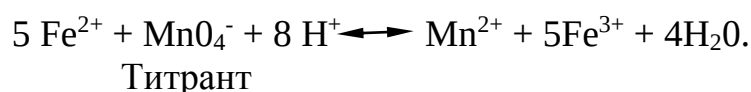
В методі зворотного титрування (метод залишку) до розчину з компонентом А, додають точно виміряний об'єм допоміжного реагенту R, який взаємодіє з А, і відтитровують залишок R', відповідним стандартним розчином В. Для реакцій: $A+R \rightarrow$ та $R'+B \rightarrow$ виконується рівність:

$$n_R = n_A + n_B$$

Прикладом такого титрування є перманганатометричне визначення хрому в технічному хромпіку. Наважку технічного хромпіку масою m розчиняють у воді, до розчину додають V мл розчину солі Мора з відомою концентрацією, в цьому випадку здійснюється реакція:



Залишок Fe^{2+} відтитровують розчином KMnO_4 :



Масову частку Cr в технічному хромпіку розраховують за рівнянням:

$$\omega_{Cr}(\%) = \left[\frac{C(1/zFe)V \Sigma_{Fe}}{1000} - \frac{C(1/zMnO_4^-)V_{MnO_4^-}}{1000} \right] \frac{M(1/zCr)100}{m_{наг.}}$$

У загальному вигляді масу речовини А при титруванні по залишку знаходять за формулою:

$$m_A = \left[\frac{C(1/zR)V \Sigma_R}{1000} - \frac{C(1/zB)V(B)}{1000} \right] M(1/zA)$$

Якщо концентрації розчинів виражені в різних одиницях для розв'язання задач їх краще перевести в нормальність.

В технічному аналізі концентрацію титруючих розчинів іноді виражають у вигляді складних титрів - титр за речовиною, що визначається, $T_{B/A}$. У цьому випадку масу речовини, що визначається, знаходять після титрування за рівнянням:

$$m_A = T_{B/A} \cdot V_B$$

При стандартизації розчинів за вихідною речовиною наважку вихідної речовини титрують розчином сполуки, точну концентрацію якої мають встановити. Виміливши об'єм, що витрачається на реакцію, проводять розрахунки:

$$C(1/zA) = \frac{m_{вих.реч.} 1000}{M(1/zA)V_A} \qquad C(1/zA) = \frac{m_{вих.реч.} V_n 1000}{M(1/zA)V_k V_A}$$

(метод окремих наважок)

(метод піпетування)

1.2.2. Метод кислотно-лужного титрування

Кислотно-лужне титрування використовується для визначення органічних та неорганічних кислот або лугів ($K_d > 10^{-6}$), середніх та кислих солей, утворених аніоном слабких кислот ($K_d < 10^{-8}$), азоту і фосфору в різноманітних сполуках (після переведення їх в NH_4^+ або PO_4^{3-} - іони), твердості води. Силу кислоти (лугу) характеризують константою дисоціації ($K_{дис}$) і ступенем дисоціації (α) (Додаток 3).

Робочими розчинами в методі нейтралізації є HCl , $NaOH$, KOH . Ці речовини не відповідають вимогам до вихідних. Тому готують їх розчини приблизної концентрації і перевіряють за вихідними речовинами (табл.1.2).

В табл. 1.3 наведені концентрація та густина концентрованих розчинів HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , NH_4OH .

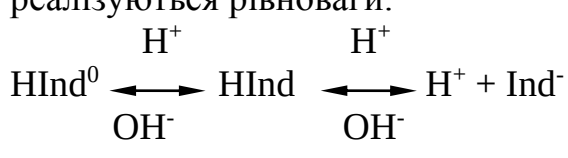
Таблиця 1.3.

Густина та концентрація розчинів

Речо- вина	Концентрація		Густи- на, ρ , г/см ³	Речо- вина	Концентрація		Густи- на, ρ , г/см ³
	$\omega\%$, г/100г розч.	C, моль/л			$\omega\%$, г/100г розч.	C, моль/л	
HNO_3	50,00	10,39	1,039	HCl	30,14	9,50	1,150
HNO_3	60,67	13,19	1,370	HCl	35,20	11,34	1,175
HNO_3	70,36	15,81	1,415	HCl	40,00	13,14	1,198
H_2SO_4	90,12	16,68	1,815	H_3PO_4	100	19,08	1,870
H_2SO_4	95,72	17,91	1,835	NH_4OH	34,35	17,75	0,880

Індикатори в кислотно-лужних титруваннях

Для фіксації т.е. в методі нейтралізації використовують рН-індикатори - органічні кислоти або луги, які змінюють забарвлення у певному інтервалі рН. Згідно з іонно-хромофорною теорією в розчинах із зміною кислотності реалізуються рівноваги:



Таутомерія Дисоціація
зміна забарвлення

Кислотна форма- HInd^0
Лужна форма - Ind^- ,
які мають різне забарвлення

$$\Delta \text{pH} = \text{p}K_{\text{инд}}^{\text{дис}} \pm 1$$

Інтервал рН зміни забарвлення індикатора (ΔpH) залежить від уявляємих констант дисоціації органічних кислот та основ (табл.1.4).

Таблиця 1.4

Характеристики кислотно-лужних рН-індикаторів

Індикатор	Інтервал переходу рН та забарвлення індикатора	Індикатор	Інтервал переходу рН та забарвлення індикатора
Метиловий-фіолетовий	1-1,5	Метиловий-червоний	4,4 - 6,2
Динітрофенол	зелене-синє 2,8 - 4,4	Нітразин жовтий	рожеве-жовте 6,0 - 7,0
Метиловий-оранжевий	безкол.-жовте 3,0 - 4,0	Фенолфталеїн	жовте-синє 8,2- 10
	червоне-жовте		безкол. –пурпурне

Правила вибору індикатора: Інтервал переходу забарвлення індикатора повинен знаходитися у межах рН скачка титрування, або рТ індикатора ($\text{pT}=\text{pK}$) співпадати з рН у точці еквівалентності.

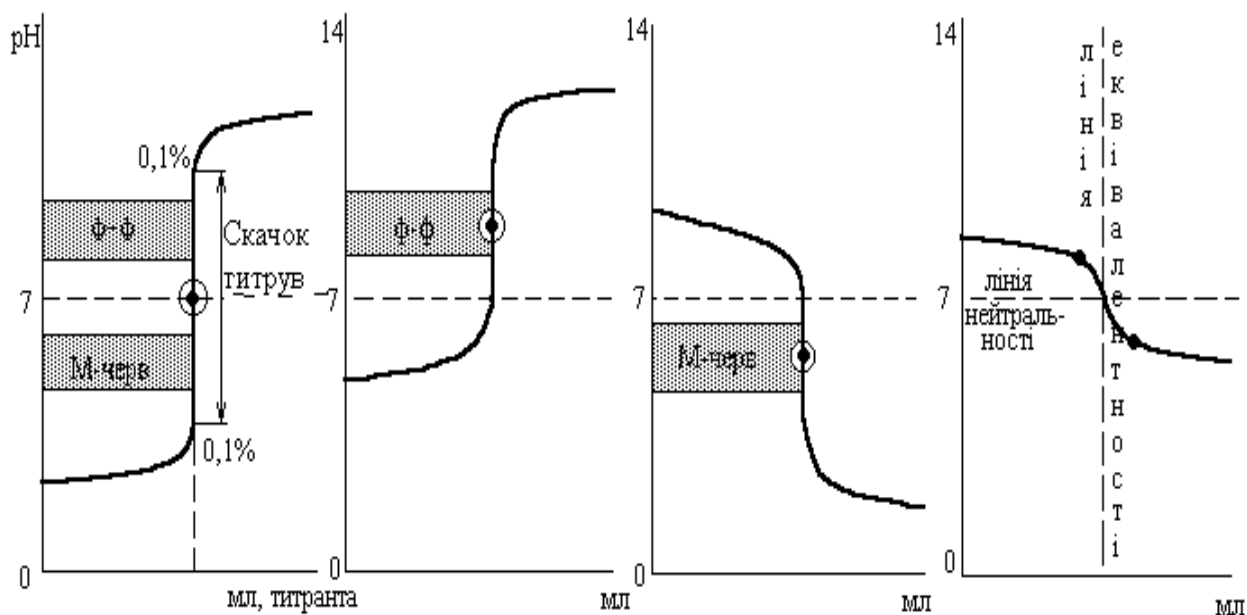
Таким чином розраховують рН в точці еквівалентності (табл.1.5) або рН інтервалу скачка, які залежать від природи речовин, що взаємодіють, і вибирають індикатор з відповідним рТ або ΔpH .

Таблиця 1.5

Розрахункові формули для визначення рН розчинів

Склад розчинів	Рівновага дисоціації компоненту в розчині, що визначає кислотність	Формули для розрахунку
Сильні кислоти HCl, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , HClO ₄ та ін. Сильні луги NaOH, KOH Слабкі кислоти HAc, H ₃ PO ₄ , H ₂ C ₂ O ₄ , H ₂ CO ₃ та ін. Слабкі луги NH ₄ OH, гідразин, анілін Буферні розчини Слабка кислота і її сіль Слабкий луг і його сіль Суміш двох солей	$\text{HAn} \rightarrow \text{H}^+ + \text{An}^-$ сильний електроліт $\text{KtOH} \rightarrow \text{Kt}^+ + \text{OH}^-$ сильний електроліт $\text{HAn} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{An}^-$ слабкий електроліт $\text{KtOH} \rightleftharpoons \text{Kt}^+ + \text{OH}^-$ слабкий електроліт $\begin{array}{c} \text{An}^- \\ \leftarrow \\ \text{HAn} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{An}^- \\ \text{NaAn} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{An}^- \end{array}$ NaH ₂ PO ₄ +Na ₂ HPO ₄ та ін.	$C_{\text{H}^+} = C_{\text{HAn}};$ $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ $C_{\text{OH}^-} = C_{\text{KtOH}};$ $\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-]$ $\text{pH} = 14 - \text{pOH}$ $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кисл.}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{кисл.}}$ $\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн.}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{осн.}}$ $\text{pH} = \text{p}K_{\text{кисл.}} - \lg \frac{C_{\text{кисл.}}}{C_{\text{солі}}}$ $\text{pH} = 14 - \text{p}K_{\text{осн.}} + \lg \frac{C_{\text{осн.}}}{C_{\text{солі}}}$ $\text{pH} = \text{p}K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} - \lg \frac{C_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}}{C_{\text{HPO}_4^{2-}}}$
Солі, що гідролізуються по An ⁻ , що гідролізуються по Kt ⁺ , що гідролізуються по An ⁻ і Kt ⁺ . Кислі солі (амфоліти) NaHCO ₃ Na ₂ HPO ₄	$\text{NaAn} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NaOH} + \text{HAn}$ $\text{An}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{OH}^- + \text{HAn}$ $\text{Kt}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{KtOH} + \text{OH}^-$ $\text{Kt}^+ + \text{An}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{KtOH} + \text{HAn}$ $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons{K_1} \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$ $\text{HCO}_3^- \xrightleftharpoons{K_2} \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кисл.}} + \frac{1}{2} \lg C_{\text{солі}}$ $\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{осн.}} - \frac{1}{2} \lg C_{\text{солі}}$ $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_{\text{кисл.}} - \frac{1}{2} \lg K_{\text{осн.}}$ $\text{pH} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2}$ $\text{pH} = \frac{\text{p}K_2 + \text{p}K_3}{2}$

Форма кривих кислотно-лужного титрування залежно від природи реагуючих речовин приведена на рис. 1.1-1.2.



Сильна кислота – сильним лугом. В т.е. сіль не гідролізується, $pH=7$	Слабка кислота – сильним лугом. В т.е.-сіль гідролізується по An^- , $pH>7$; $An^-+H_2O \rightarrow OH^-+HAn$	Слабкий луг – сильною кислотою В т.е. сіль гідролізується по Kt^+ $pH<7$	Слабкий луг – слабкою кислотою. pH т.е. залежить від сили кислоти і луку
--	---	--	--

Рис.1.1. Криві титрування кислот та лугів.

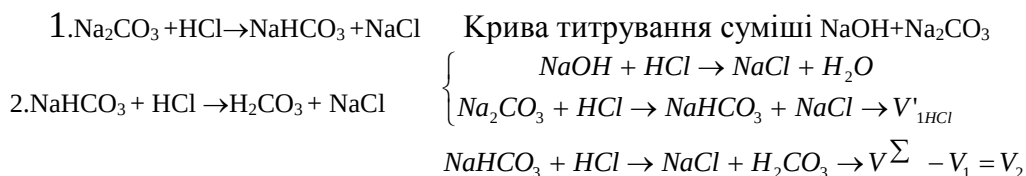
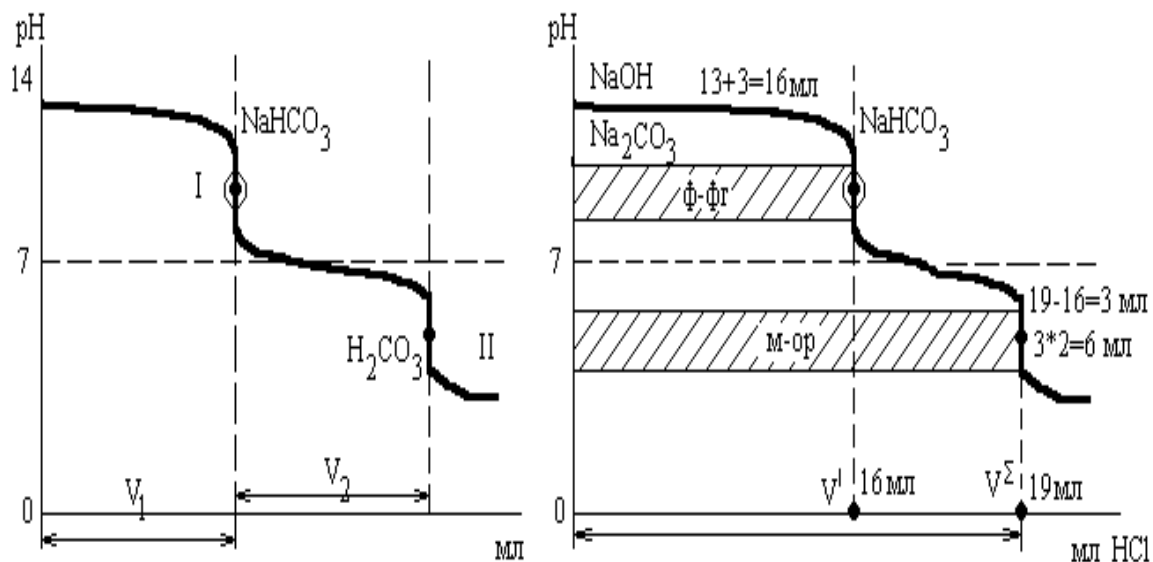
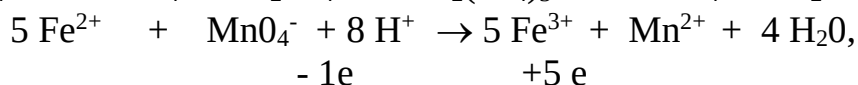


Рис.1.2. Криві титрування суміші речовин.

Наприклад, $V^1 = 16$ мл, $V^\Sigma = 19$ мл, тоді на 1/2 соди пішло HCl $19-16=3$ мл. На всю соду- 6 мл ; а на $NaOH$ витрачено $16-3=13$ мл. $V_{1, HCl}=V_{2, HCl}$

1.2.3. Метод окисно-відновного титрування

Метод окисно-відновного титрування заснований на використанні в титриметрії окисно-відновних реакцій. Наприклад, для визначення заліза:



Визначаємий іон титрант продукти реакції

Титрант додають до появи рожевого кольору розчину, який обумовлений надлишком перманганату.

Розрахункова формула для визначення маси заліза має вигляд:

$$m_{\text{Fe}} = \frac{M(1/z\text{MnO}_4^-)V(\text{MnO}_4^-)M(1/z\text{Fe})}{1000}$$

Реакції окиснення-відновлення проходять з утворенням більш слабого окисника та більш слабого відновника.

Силу окисника та відновника характеризує величина окисно-відновного потенціалу. Чим більший потенціал пари, тим більша сила окисника. Чим менший потенціал, тим більша сила відновника.

Наприклад, для систем $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ ($E=1,51\text{В}$), $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ($E=0,77\text{В}$), $\text{I}_2/2\text{I}^-$ ($E=0,54\text{В}$), з трьох окисників : KMnO_4 , FeCl_3 , I_2 , найсильнішим є перманганат-іон, а I^- - найсильніший відновник. Значення нормальних окисно-відновних потенціалів наведені в додатку 4. Для приведених там окисно-відновних систем найбільш сильним окисником є персульфат-іон, $\text{Es}_2\text{O}_8^{2-}/2\text{so}_4^{2-}=+2,0\text{ В}$, а найбільш сильним відновником- металічний калій, $\text{Ек}^+/\text{к} = -2,92\text{ В}$.

Величину потенціалу в реальних умовах можна розрахувати за рівнянням Нернста:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{ок.ф}}}{a_{\text{вос.ф}}}$$

Для системи $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ / \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ рівняння Нернста має вигляд:

$$E_{\frac{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+}{\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}}} = E^0_{\frac{\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+}{\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}}} + \frac{0,058}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

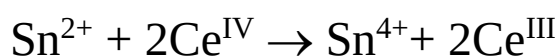
Величина потенціалу редокс-системи залежить від природи речовини, температури, співвідношення концентрацій окисненої та відновленої форм,

кислотності розчину, іонної сили. Так реальний потенціал системи MnO_4^-/Mn^{2+} при $pH=3$, якщо прийняти, що $[MnO_4^-] = [Mn^{2+}] = 1$ моль/л, дорівнює:

$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,51 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{[MnO_4^-] \cdot (10^{-3})^8}{[Mn^{2+}]} = 1,22V$$

Розрахунок кривих титрування в методі окислення-відновлення (основний принцип, приклади)

Криві титрування в методах окислення-відновлення - це графічне вираження зміни потенціалу розчину в процесі титрування. Для реакції:



Значення потенціалів знаходимо за рівнянням Нернста:

$$E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} = E^0_{Sn^{4+}/Sn^{2+}} + \frac{0,058}{2} \lg \frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]}$$

$$E = \frac{aE^0_1 + bE^0_2}{a + b}$$

$$E_{Ce^{IV}/Ce^{III}} = E^0_{Ce^{IV}/Ce^{III}} + 0,058 \lg \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

до точки еквівалентності, в точці еквівалентності, після точки еквівалентності відповідно.

Підставляючи в рівняння значення потенціалу систем Sn^{4+}/Sn^{2+} і Ce^{4+}/Ce^{3+} для певного співвідношення окисненої і відновної форм одержимо значення зведені в табл. 1.6.

Таблиця 1.6

Результати розрахунку кривих титрування в методі окиснення-відновлення

Додано тит-ту, (%), мл	Залишилось Sn^{2+} , %	$[\text{Sn}^{4+}]/\text{Sn}^{2+}$	$[\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{3+}]$	Розрахунок потенціалу розчину	E, В	Примітки
0	100*	$0,1/99,9 = 10^{-3}$	-	$0,15 + 0,029 \lg 10^{-3}$	0,073	99,9%- Sn^{2+} 0,1%- Sn^{4+}
50	50	$50/50 = 1$	-	$0,15 + 0,029 \lg 1$	0,15	
90	10	$90/9 = 9$	-	$0,15 + 0,029 \lg 9$	0,179	
99	1	$99/1=99$	-	$0,15 + 0,029 \lg 99$	0,208	
99,9	0,1	$99,9/0,1=999$	-	$0,15+0,029 \lg 999$	0,237	початок скачку
100	- з'являється Ce^{4+}	-	$E_{\text{т.е.}} = \frac{a \cdot E_0^{\text{II}} + v \cdot E_0^{\text{I}}}{a + v} = \frac{0,15 \cdot 2 + 1,28}{2 + 1}$		0,53	Точка еквівалентності.
100,1	0,1	-	$0,1/100 = 10^{-3}$	$1,28+0,058 \cdot \lg 10^{-3}$	1,11	кінець скачку
101	1	-	$1/100 = 10^{-2}$	$1,28+0,058 \cdot \lg 10^{-2}$	1,16	
110	10	-	$10/100 = 10^{-1}$	$1,28 + 0,058 \lg 10^{-1}$	1,22	

Зобразимоо криву титрування за результатами розрахунків (рис.1.3).

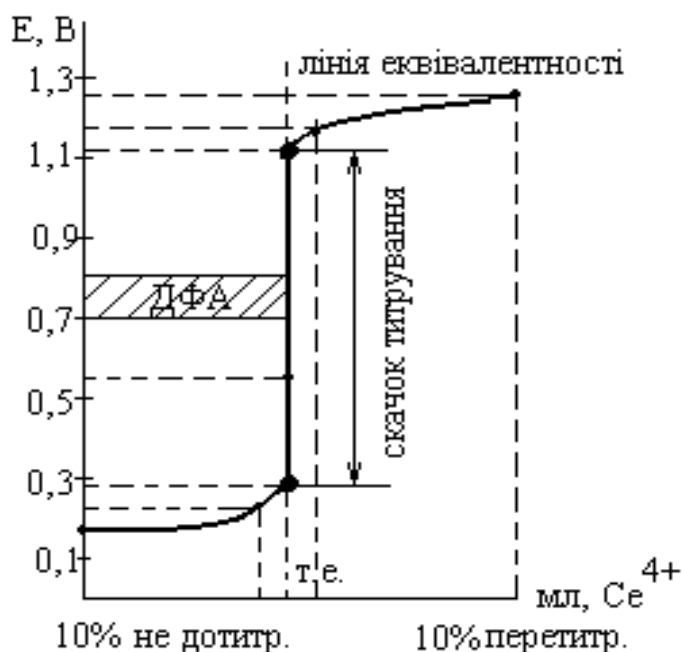


Рис. 1.3. Крива титрування олова (II) розчином церію (IV).

Величина скачка залежить від окисно-відновних потенціалів реагуючих систем. На значення потенціалів впливають кислотність та присутність комплексоутворювачів, які змінюють концентрацію Sn або Ce, тому ці фактори також відображаються на величині ΔE .

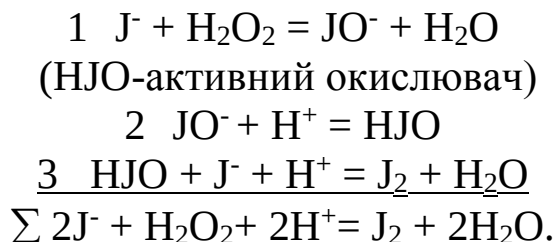
Швидкість окисно-відновних реакцій

Швидкість редокс-процесів залежить від температури, концентрацій, наявності каталізаторів або інгібіторів. Більшість окисно-відновних реакцій проходять ступенево, через більш прості процеси. В цілому, швидкість реакції зумовлюється швидкістю найбільш уповільненої стадії.

Наприклад: $2J^- + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow J_2 + 2H_2O$;

$V = k \cdot [J^-]^2 \cdot [H_2O_2] \cdot [H^+]^2 = k \cdot C^5$ – для теоретичного розрахунку.

Практично:



Уповільнена стадія 1. Її швидкість $V_1 = k' \cdot [J^-] \cdot [H_2O_2] = k \cdot C^2$.

$$V_{\text{заг.}} = V_{\text{упов.}} = k \cdot C^2.$$

Константа рівноваги окисно-відновних реакцій залежить від різниці потенціалів реагуючих речовин:

$$\lg K_{\text{рівн.}} = \frac{(E_{\text{ок.}} - E_{\text{відн.}})n_1n_2}{0,058}$$

В реальних умовах для розрахунку констант слід брати реальні окисно-відновні потенціали.

Фіксацію точки еквівалентності можна проводити:

1. За рахунок забарвлення титранту. Одна крапля надлишку титранта зафарбує розчин, який аналізують, рожевий або жовтий колір ($KMnO_4$ і J_2 відповідно).
2. За допомогою індивідуальних індикаторів, які реагують тільки з окисненою або відновленою формою окисно-відновної пари.
3. За допомогою окисно-відновних індикаторів.

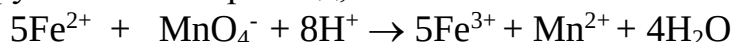
Класифікація редокс-методів

Залежно від природи титранту окисно-відновний метод ділиться на:

- Перманганатометрію, $KMnO_4$,
- Біхроматометрію, $K_2Cr_2O_7$,
- Йодометрію, J_2 , KJ , $Na_2S_2O_3$,
- Церметрію, $Ce(SO_4)_2$,
- Ванадатометрію, NH_4VO_3 ,
- Броматометрію, $KBrO_3$, $KBrO_3 + KBr$, та інші.

Перманганатометрія

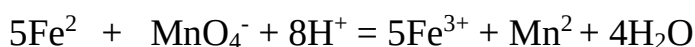
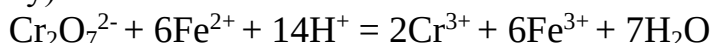
За допомогою перманганатометричного методу відновники визначають прямим титруванням. Наприклад,



визнач. компонент титрант продукти реакції

$$m_{\text{Fe}} = \frac{M(1/z\text{MnO}_4^-)V(\text{MnO}_4^-)M(1/z\text{Fe})}{1000}$$

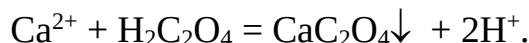
Окисники визначають методом зворотного титрування (визначення хрому в технічному хромпіку):



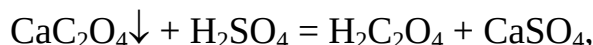
залишок титрант

$$m_{\text{Cr}} = \left[\frac{C(1/z\text{Fe})V \sum_{\text{Fe}}}{1000} - \frac{C(1/z\text{MnO}_4^-)V_{\text{MnO}_4^-}}{1000} \right] M(1/z\text{Cr})$$

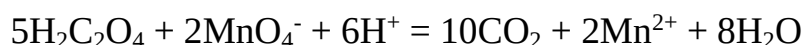
«Інертні» іони визначаються методом заміщення:



Осад відфільтровують і обробляють H_2SO_4



$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, що утворюється, титрують перманганатом:



титрант

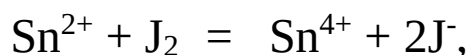
$$n(\text{MnO}_4^-) = n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = n(\text{Ca}^{2+})$$

$$m_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{M(1/z\text{MnO}_4^-)V(\text{MnO}_4^-)M(1/2\text{Ca})}{1000}$$

Йодометрія

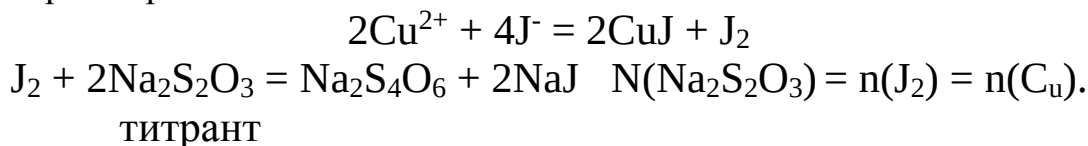
Вільний йод, I_2 , є окисником середньої сили, а I^- -іон- відновником середньої сили. Тому йодометричним методом можливе визначення відновників, з $E < 0,4\text{В}$ прямим титруванням. Наприклад:

крохмаль

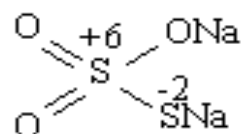


де Sn^{2+} речовина, що визначається, а J_2 титрант.

Оскільки швидкість реакцій взаємодії КІ з окисниками ($E > 0,6\text{В}$) невелика, то *окисники визначають методом заміщення*, також із специфічним індикатором - крохмалем:



Структурна формула тіосульфату Na має такий вигляд:

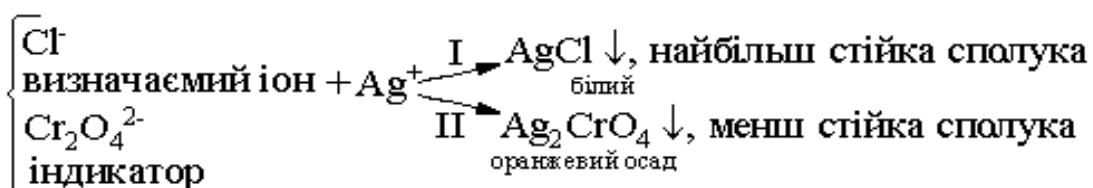


1.2.4. Метод осадження та комплексоутворення

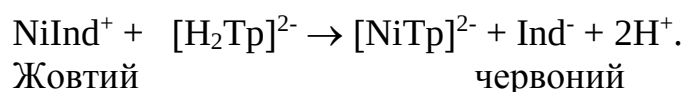
В цьому методі титриметрії використовують реакції осадження і утворення стійких комплексних сполук (табл.1.7). Для фіксації точки еквівалентності застосовують різноманітні сполуки. Визначення кінцевої точки титрування (КТТ), тобто моменту, коли індикатор проявляє зовнішній ефект, можна проводити за допомогою п'яти основних методів:

1. Безіндикаторний метод з просвітленням розчину та однаковим скаламученням (у випадку утворення осадів)

2. Використання індикаторів, реагуючих з титрантом після іона, що визначається, з утворенням забарвленої сполуки. Наприклад,



3. Використання сполук, які з компонентом, що визначається, утворюють нестійку забарвлену комплексну сполуку- металохромних індикаторів:

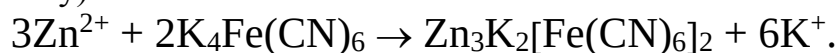


де Ind^- - мурексид, $[\text{H}_2\text{Tr}]^{2-}$ - аніон трилона Б, який ще позначається як $[\text{H}_2\text{Y}]^{2-}$ або $[\text{H}_2\text{Tr}]^{2-}$.

При титруванні трилон Б витісняє індикатор, вільний іон якого має інше забарвлення, ніж комплекс з Me^{n+} .

4. Застосування рН-індикаторів. В трилонометрії за допомогою зворотного титрування лугом відтитровують кислоту, що виділяється, ($n_{NaOH} = n_H^+ = n_{Me^{n+}}$)

5. Використання редокс- індикаторів, якщо після точки еквівалентності утворюється або зникає окисно-відновна пара (в процесі титрування змінюється потенціал розчину):



Перед титруванням до розчину, що аналізується, додають декілька крапель розведеного розчину $K_3Fe(CN)_6$ і титрують фероціанідом у присутності дифеніламіну.

До шостого методу, який зараз використовується дуже рідко, відносяться адсорбційні індикатори, які після ізоелектричної точки (т.е.) адсорбуються на поверхні осаду і в результаті деформації молекул, змінюють своє забарвлення.

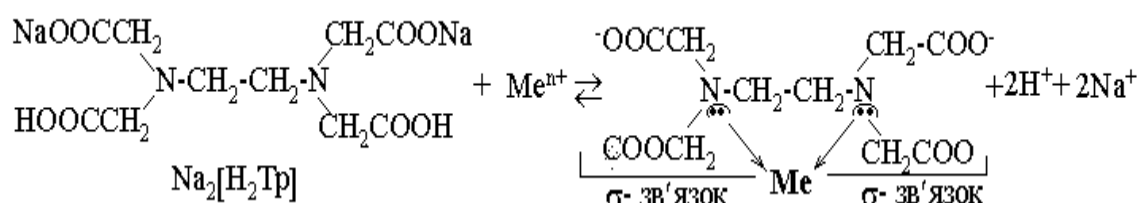
З методів, перелічених у таблиці 1.7, найбільш поширена комплексонометрія. У комплексонометричному методі як титрант використовують різноманітні похідні діамінполіоцтових кислот, що містять імінодіацетні групи. Це широке коло хелатоутворюючих органічних сполук.

Таблиця 1.7

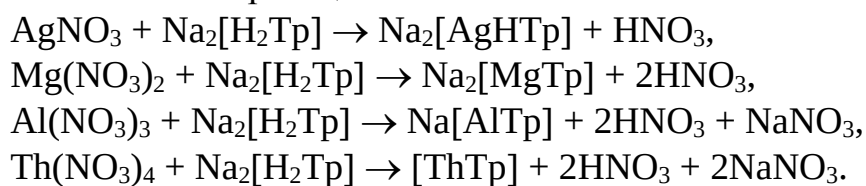
Класифікація методу осадження та комплексоутворення

Назва методу	Титрант	Іони, які визначаються	Індикатори (№ способу)
1.Аргентометрія	$AgNO_3$	$Cl^-, Br^-, I^-, AsO_4^{3-}, CNS^-, CN^-$	№1, №2 K_2CrO_4
2.Меркурометрія	$Hg_2(NO_3)_2$	Cl^-, Br^-, I^-	№2, дифеніл-карбазон
3.Меркуриметрія	$Hg(NO_3)_2$	Cl^-, Br^-, I^- та ін. аніони	№2
4.Гексоціанометрія	$K_4Fe(CN)_6$	Zn^{2+}, Cu^{2+}	№5, ДФА
5.Комплексонометрія	$Na_2[H_2Tr]$ трилон Б	$Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Al^{3+}$ та багато інших	№3, металохромні

Хелатон III або *трилон Б* - динатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти, реагуючи з катіонами металів, утворює стійкі розчинні комплекси:



Незалежно від ступеню окиснення металів співвідношення компонентів в т.е. дорівнює 1:1. Схематично реакції можна написати таким чином:



Таблиця 1.8

Константи утворення комплексів з трилоном Б

Іон Ме	lg K _{утв.}	Іон Ме	lg K _{утв.}	Іон Ме	lg K _{утв.}
Fe ³⁺	25,1	Zn ²⁺	16,50	Mn ²⁺	13,79
Th ⁴⁺	23,2	Cd ²⁺	16,46	Ca ²⁺	10,70
Hg ²⁺	21,8	Co ²⁺	16,31	Mg ²⁺	8,69
Cu ²⁺	18,80	Al ³⁺	16,13	Sr ²⁺	8,63
Ni ²⁺	18,62	La ³⁺	15,50	Ba ²⁺	7,76
Pb ²⁺	18,04	Fe ²⁺	14,33	Ag ⁺	7,30

Константи іонізації етилендіамінтетраоцтової кислоти, ЕДТА або H₄Тр мають такі значення (-lg K_p = pK) pK₁ = 2,0 ; pK₂ = 2,67; pK₃ = 6,16; pK₄ = 10,26. Тому стійкі комплекси, наприклад Fe³⁺, Th⁴⁺, Hg²⁺ можуть утворюватись у кислих середовищах, тоді як менш стійкі (CaТр²⁻, MgТр²⁻ та інші) реагують лише в слаболужних розчинах (рис.1.4).

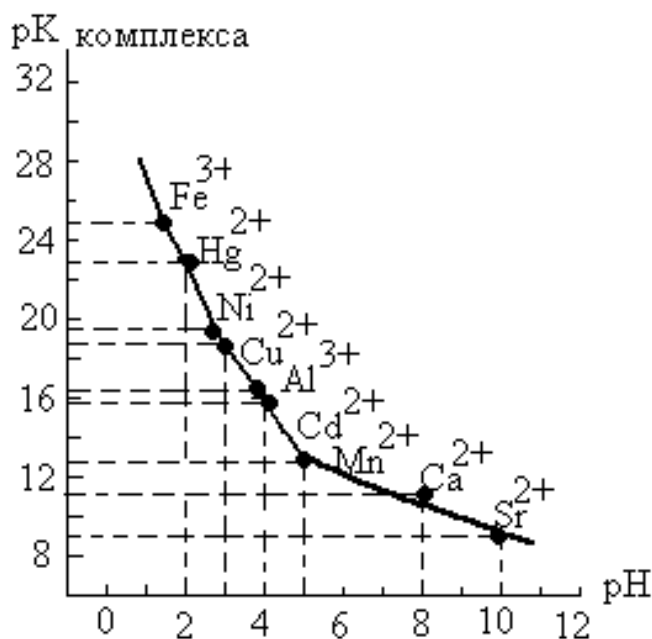
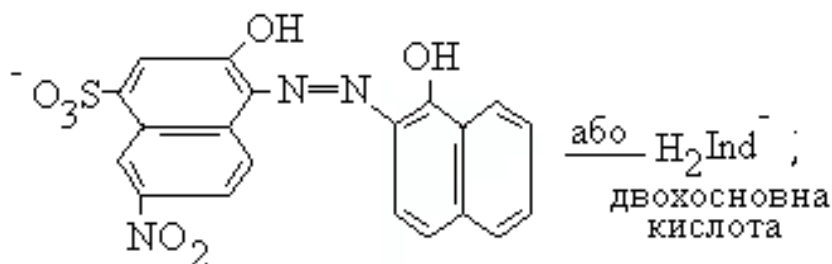


Рис. 1.4. Залежність оптимального pH для визначення металоіонів у вигляді трилонатних комплексів від їх констант нестійкості

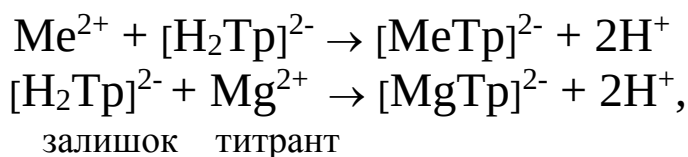
Вибір кислотності, при якій проводять титрування, залежить і від властивостей металохромних індикаторів. Титрування проводиться при рН, яке забезпечує повноту проходження реакції комплексоутворення і для якого забарвлення проміжної комплексної сполуки MeInd відрізняється від забарвлення вільного іону індикатора.

Наприклад, індикатор еріохром чорний Т:



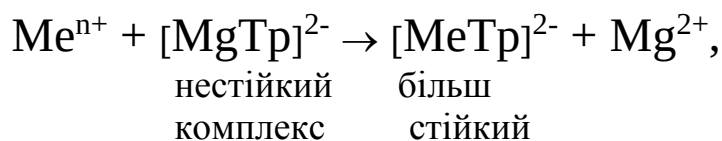
Комплекси металів з ЕХЧ-Т (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+})- червоні. Підбираючи рН в інтервалі 7-11 (HInd^{2-} -синій) можна з високою мірою точності визначити кожний з цих катіонів.

В комплексонометрії аналіз можна проводити *прямим* або *зворотним* титруванням,



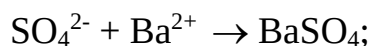
витискувальним титруванням, *окисно-відновним* та *побічним* методом (*методом заміщення*) (табл.1.8). Узагальнені характеристики індикаторів подано в табл.1.9.

Витискувальне титрування ґрунтується на реакції:



в якій Me^{n+} витісняє іони магнію.

Побічним (непрямим) методом можливе визначення і іонів SO_4^{2-} . До розчину, в цьому випадку, додають надлишок розчинної солі барію:



залишок Ba^{2+} титрують трилоном у присутності еріохром чорного Т.

Таблиця 1.8

Найбільш важливі металоіндикатори

№	Індикатор	Іони, що титруються		
		пряме титрування	зворотне титрування	титрування заміщенням
1	Еріохром чорний Т ЕХЧ-Т	Ba, Ca, Cd, In, Pb, Mg, Mn, рідкоземельні елементи Sr, Zn	Al, Bi, Ca, Co, Ga, Fe, Pb, Mn, Hg, Ni, Pd, Tl	Au, Ga, Cu, Pb, Pd, Tl
2	Мурексид	Ca, Co, Cu, Ni	Ca, Ga,	Au, Pd, Ag
3	1-(2-піридил-азо)-2 нафтол, ПАН	Cd, Cu, In, Zn	Bi, Co, Cu, Ga, Fe, Pb, Ni, Sc, Zn	Au, Ga, Co, Cd, Zn, Fe, Pb, Mg, Mn, Hg, V
4	Пірокатехін фіолетовий, ПКФ	Al, Cd, Co, Cu, La, Fe, Pb, Mg, Mn, Ni, Th, Te	Al, Ga, In, Fe, Ni, Pd, Th, Ti, Zn	-

Таблиця 1.9

Узагальнена характеристика індикаторів

Класифікація індикаторів	Процеси, що проходять у розчині. Параметри, які змінюються.	Вибір індикатора
Індикатор повинен проявляти зовнішній ефект у точці еквівалентності або в межах скачка титрування (який відповідає аналітичному сигналу в розчинах недотитрованих і перетитрованих на 0,1%).		
1 рН – індикатори - органічні кислоти і луги, які змінюють забарвлення із зміною кислотності розчину. $\Delta \text{pH} = \text{pK}_{\text{інд}} \pm 1$; $\text{pT} = \text{pK}_{\text{інд}}$ <i>HInd; IndOH</i>	В реакціях нейтралізації: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, у процесі титрування змінюється <i>pH</i> розчину. Кислотність в т.е. залежить від природи реагуючих речовин.	Розраховуючи <i>pH</i> т.е. або скачок титрування, вибирають кислотно-лужний індикатор, який змінює забарвлення саме в цій області. <i>pH_{т.е.} ≈ pT_{інд}</i>

2 Окисно - відновні індикатори - органічні сполуки, які мають окисно-відновні властивості і які утворюють зворотні системи з різним забарвленням $\text{Ind}_{\text{ок.ф.}} + n\text{e} \leftrightarrow \text{Ind}_{\text{в.ф.}}$ $\Delta E = E_{\text{Ind o/Ind в}}^0 \pm 0,058/n$	При проходженні в розчині окисно-відновних реакцій змінюється потенціал розчину у зв'язку із зміною концентрацій редокс-пар. Залежно від потенціалу розчину індикатор присутній в окисненій або відновленій формі.	Розраховують $E_{\text{т.е.}}$ або скачок титрування. Вибирають індикатор, який змінює забарвлення саме в цьому інтервалі. $E_{\text{т.е.}} \approx E_{\text{Ind o/Ind в}}^0 (pT)$
3 Металохромні індикатори- органічні барвники, які утворюють нестійкі забарвлені комплекси з компонентом, що визначається. При титруванні трилоном утворюється більш стійка сполука $[\text{MeTp}]^{m-4}$. Ind, що виділяється, має інше забарвлення.	В комплексонометрії, також поблизу т.е. різко змінюються концентрації реагуючих компонентів: $[\text{MeInd}] + [\text{H}_2\text{Tp}]^{2-} \rightarrow [\text{MeTp}]^{m-4} + \text{Ind} + \text{H}^+$, внаслідок різкої зміни концентрацій $[\text{MeInd}]$ і $[\text{Ind}]$ в т.е. змінюється колір розчину від краплі титранту.	При виборі метал-індикаторів враховують: а) можливість утворення комплексу Ind з Me^{m+}, що визначається. б) вибір кислотності, при якій комплексоутворення кількісне, а $[\text{MeInd}]$ і Ind мають різне забарвлення.
4 Специфічні індикатори - окремі речовини вибірково реагуючі тільки з окисненою або тільки з відновленою формою компонента, що визначається або титранта з утворенням забарвлених продуктів.	В окисно-відновних титруваннях: $\text{Окисн}_1 + \text{відн}_2 \rightarrow \text{окисн}_2 + \text{відн}_1$ до т.е. присутній окисл₁, окисл₂ і відн₁, після точки еквівалентності з'являється відн₂ (С змінюються різко)	В йодометрії як індикатор використовують крохмаль, що утворює з J_2 синю сполуку і не реагує з I^- іонами. Синє забарвлення може зникати, з'являється в т.е. (J_2-титрант) і накопичуватись.

5 Індикатори, які утворюють з титруючим розчином забарвлені, відносно нестійкі сполуки.	Використовуються, в основному, в методі осадження $2\text{Cl}^- + \text{Hg}_2^{2+} \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \downarrow$ *ДФК $\rightarrow \text{Hg}_2(\text{ДФК})_2$ $\downarrow$ фіолетовий $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$ $\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow$ жовтогарячий	Індикатор реагує з титрантом, утворюючи забарвлені сполуки. Концентрація іону, що визначається в момент утворення 2-го осаду повинна бути $\leq 10^{-6}$ моль/л.
6 Адсорбційні індикатори - органічні кислоти, що легко поляризуються та можуть адсорбуватись на поверхні осаду, змінюючи, внаслідок деформації, забарвлення.	В процесі титрування, наприклад: $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl} \downarrow$, частки осаду за рахунок адсорбції мають негативний заряд AgCl/Cl^-. В т.е. (ізоелектрична точка) заряду немає. Осад коагулює. Після т.е. позитивні частинки AgCl/Ag^+ притягують до себе, як противоіони, індикатор: $\text{AgCl}/\text{Ag}^+-\Phi^-$.	Найбільш поширені індикатори еозин, флуоресцеїн. При титруванні хлоридів розчином AgNO_3 до т.е.- розчин жовтувато-зелений, осад AgCl-білий. Після т.е. розчин безбарвний (індикатор адсорбувався на AgCl), осад рожевий.
7 Індикатором слугує забарвлений титрант.	Перша крапля надлишку титранта змінює колір розчину.	KMnO_4 - 0,1 і $5 \cdot 10^{-2}$ н $\text{J}_2, \text{Ce}^{4+}$ - 0,1 н розчини

Таким чином, вибір індикатора залежить від типу реакції, яка проходить у розчині з урахуванням параметрів, що змінюються (значення С_{H}^+ , E та ін.), точному обчисленні їх значень і підборі речовин, які проявляють зовнішній ефект в момент точки еквівалентності.

Розділ 2. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

2.1. Загальна характеристика

Фізико-хімічні методи аналізу ґрунтуються на залежності фізичних властивостей речовин та розчинів від природи сполук і їх концентрацій.

Фізико-хімічні методи у порівнянні з класичними (хімічними) методами мають наступні переваги:

- більш висока чутливість, можливе визначення речовин з концентрацією до 10^{-8} моль/л;
- більш висока вибірковість;
- відсутність суб'єктивної помилки експериментатора;
- можливість здійснення послідовного титрування кількох компонентів (диференційні титрування);
- експресність;
- можливість автоматизації аналізу.

Залежно від характеристик фізичних властивостей, що використовуються, фізико-хімічні методи діляться на декілька груп (табл.2.1.).

Таблиця 2.1

Класифікація фізико-хімічних методів

№ п/п	Назва групи	Фізичні властивості, ефекти або явища, що використовуються	Різновиди методів
1	Спектрохімія (оптичні методи) засновані на використанні ефектів або явищ, які спостерігаються при взаємодії електромагнітних коливань (світла) з речовиною	Випромінювання світла Поглинання світла Заломлення світла Розсіювання світла Зміна площини поляризації світла	1.1.Емісійний аналіз 1.2.Абсорбційний аналіз 1.3.Рефрактометрія 1.4.Нефелометрія та турбоμετρία 1.5.Поляриметрія
2	Електрохімічні методи, ґрунтуються на використанні різноманітних електрохімічних властивостей	Виникнення потенціалу та його величина на індикаторному електроді, зануреному в аналізований розчин. Електропровідність Електроліз розчинів Виникнення граничного дифузійного струму при мікро-електролізі розчинів	2.1.Потенціометрія та потенціометричне титрування 2.2.Кондуктометрія 2.3.Електрогравіметрія 2.4.Кулонометрія 2.5.Полярографія 2.6.Амперометричне титрування
3	Хроматографічні методи аналізу	Адсорбційні явища	

Майже в усіх методах концентрацією аналізованого розчину або масу речовини визначають прямим або побічним (непрямим) методами. В *прямому методі* вимірюють аналітичний (фізичний) сигнал і розраховують кількість речовини. В *побічних методах* розчин, що містить визначаємий компонент, титрують реагентом точно відомої концентрації і слідкують за відносною

змінюю аналітичного сигналу. Будують криві титрування, визначають кінцеву точку титрування. Проводять розрахунки.

Для визначення концентрації або маси визначаємого компонента у випадку прямих методів застосовують різні способи (табл.2.2).

Таблиця 2.2.

Способи визначення концентрацій або маси компонентів прямими фізико-хімічними методами

Спосіб та його суть	Аналітичний сигнал (АС)	Основні закони	Розрахунок концентрацій або мас
1	2	3	4
1. Розрахунковий. Вимірюють величину аналітичного сигналу і проводять розрахунки, використовуючи основні теоретичні залежності <i>Абсорбційні методи спектро-хімії</i> <i>Потенціометричний аналіз</i> <i>Кулонометрія</i> <i>Полярографія</i> Для правильних результатів аналізу потрібно знати табульовані E або E^0 в реал. умовах	<i>Оптична густина "А", світлопропускання- Т"</i> <i>Потенціал індикаторного електро-ду, E, В</i> <i>Кількість струму</i> <i>Дифузійний граничний струму, $i_{\text{диф}}^{\text{гран}}$</i>	Закон Бера $E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{ок.ф}}}{a_{\text{вос.ф}}}$ Рівняння Нернста $\frac{0,058}{5} \lg \frac{[MnO_4^-] \cdot (10^{-3})^8}{[Mn^{2+}]} = 1,22 \text{ В}$ Закон Фарадея $m_A = i \cdot \tau \cdot \frac{M(1 / zA)}{F}$ $i_{\text{диф}}^{\text{гран}} = K \cdot C_A$ $K = 605 n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6}$ Рівняння Ільковича	$C_A = \frac{A}{\xi \cdot l}, \text{ моль / л}$ $m_A = C_A \cdot M(1 / zA) \cdot \frac{V}{1000}$ $\frac{E_{\frac{MnO_4^- + 8H^+}{Mn^{2+} + 4H_2O}}}{\frac{MnO_4^- + 8H^+}{Mn^{2+} + 4H_2O}} = E^0 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$ $C_A = \frac{i_{\text{гран}}^{\text{диф}}}{K}$

2. Аналітичний Вимірюють в однакових умовах аналітичні сигнали аналізованого розчину і стандарту	$\frac{AC_{\text{станд}}}{AC_x} = \frac{C_{\text{станд}}}{C_x}$	$C_x = \frac{AC_x \cdot C_{\text{ст}}}{AC_{\text{станд}}}$
1	2	3
3.Метод добавок. У мірні колби відбирають певний об'єм аналізованого розчину. До двох із трьох приливають різні об'єми стандартів. Доводять до позначки фоном. Вимірюють аналітичні сигнали: AC^x , $AC_{\text{суміші}}$, $AC_{\text{суміші}}$. Розраховують концентрацію або знаходять її графічним методом	$\frac{AC_{\text{суміші}}}{AC_x} = \frac{C_{\text{станд}} + C_x}{C_x}$ 	$C_x = \frac{AC^x \cdot C_{\text{ст}}}{AC_{\text{сум.}} - AC^x}$ Для полярографії, наприклад: $C_x = \frac{i_{\text{гран}}^x \cdot C_{\text{ст}}}{i_{\text{гран}}^{\text{сум}} - i_{\text{гран}}^x}$
4.Метод калібрувального графіка. Готують серію стандартів. Вимірюють відповідні сигнали. Будують калібрувальний графік. Потім вимірюють аналітичний сигнал аналізованого розчину і графічно знаходять концентрацію. 3 і 4 методи найбільш точні.	Ан.сигнал	C- моль/л $m_A = \frac{C(1/z_A) \cdot V_A \cdot M(1/z_A)}{1000}$ $\omega\% = \frac{m_A \cdot 100}{m_{\text{нав.}}}$

2.2. Спектрохімія. Абсорбційні методи

Електромагнітні коливання, потрапляючи на речовину, викликають, залежно від їх довжин хвиль, збудження електронів або атомів у молекулах.

Частина світла при цьому поглинається- “абсорбується” і промені, що виходять, за інтенсивністю менші, ніж ті, що падають.

Чим більша концентрація речовини або товщина шару, тим більше поглинання світла. В цілому, якщо на кювету з розчином падає монохроматичний промінь, то інтенсивність світла, що подається на кювету, дорівнює сумі $I_{\text{погл}} + I_{\text{проп}}$

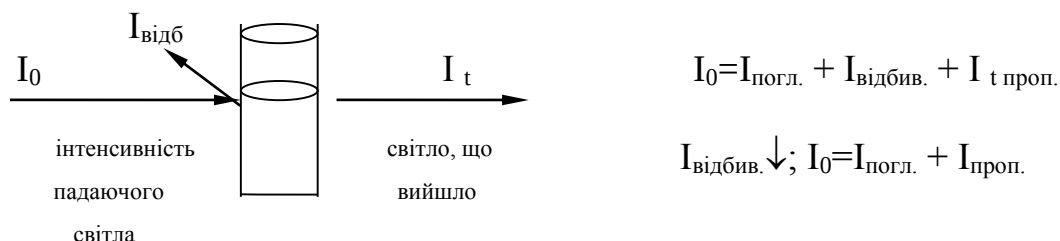


Рис.2.1. Розклад інтенсивності світла, що подається на кювету з розчином, що досліджується.

Для кількісної характеристики світла, що поглинається, використовують відношення світлових потоків.

$$I_t / I_0 \cdot 100 = T \text{ (світлопропускання)} \quad \begin{matrix} \text{Змінюється від 100\% до 0\%} \\ \text{або в частках одиниці.} \end{matrix}$$

$$\lg I_t / I_0 = A \text{ (оптична густина)} \quad \text{Змінюється від 0 до 2 } (\infty)$$

$A=2$ відповідає світлопропусканню $T=1\%$. Залежно від довжини хвилі електромагнітні коливання можна розбити на декілька ділянок (рис.2.2.).

Рис.2.2. Абсорбційний спектр в залежності від довжини хвилі.

Космічні	γ	Рентгеновські промені	УФ, ультрафіолетові	Ближній УФ								Ближній ІЧ	ІЧ, інфрачервоні промені	Мікрохвильова область	Радіохвилі
					ф	с	г	з	ж	о	ч				
					Видиме світло										
		2 нм	200	400	760							1100 нм	0,1 см	10 см	
		збуджують внутрішні електрони			збуджують зовнішні електрони								збуджують атоми в молекулах	магнітне постійне поле викликають резонанс електронів	
		<u>Рентгенівський аналіз</u>			<u>фотометрія</u>								<u>ІЧ-спектроскопія</u>	<u>ЕПР</u>	<u>ЯМР</u>

Поглинання світла проходить вибірково. Поглинається та область довжин хвиль, яка відповідає енергії збудження: $h\nu = \Delta E = E_{\text{збудж}} - E_{\text{осн.стану}}$

Для кожного з методів у відповідних приборах є свої джерела світла. Лампа розжарювання в фотометрії, лампи воднева та розжарювання в спектрофотометрії і т.д. Для визначення області довжин хвиль, які поглинаються речовиною або його розчином, знімають спектри поглинання і для аналізу вибирають λ , яка відповідає максимуму поглинання. Для поглинання KMnO_4 (рис.2.3.) максимум при 660 нм.

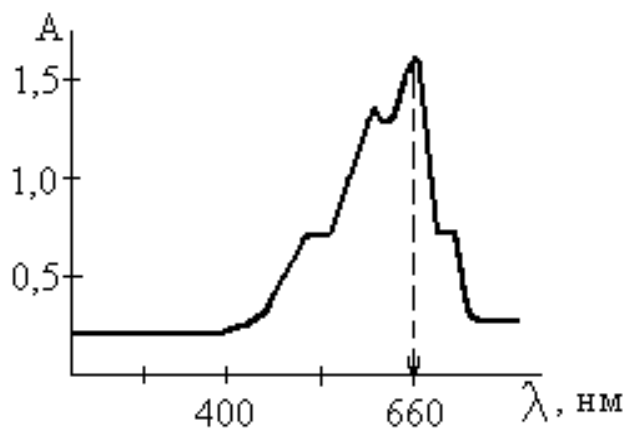


Рис.2.3. Спектр поглинання KMnO_4

Кількісний аналіз в абсорбційних методах оснований на законах світлопоглинання.

Закон Бугера-Ламберта: *Рівні (однакові) шари речовини поглинають однакову частку променевої енергії.*

Закон Бера: *Шари речовини з однаковою концентрацією поглинають однакову частину променевої енергії.*

Об'єднаний закон Бугера-Ламберта-Бера: *Шари речовини, що містять однакову кількість елементарних часток, поглинають однакову частку світлової енергії.*

Математичний і графічний вираз закону

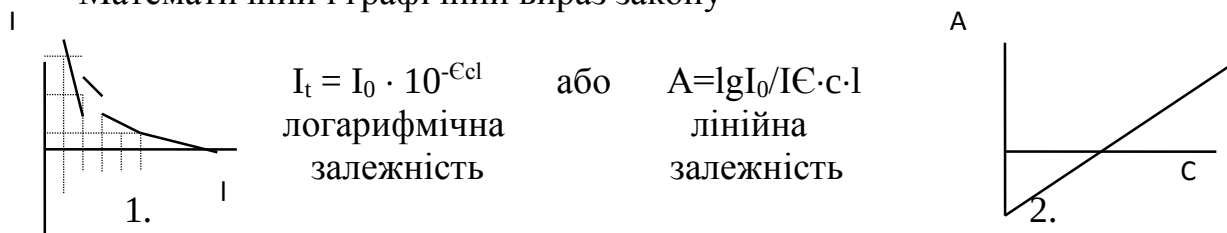


Рис.2.4. Залежність інтенсивності світла, що пройшло крізь кювету з розчином, від товщини кювети l (1) та оптичної густини A від концентрації речовини C (2).

Зручніше користуватися таким формулюванням: оптична густина розчину залежить від природи речовини (ϵ) і пропорційна концентрації сполуки, яка поглинає світло, та товщині шару речовини, що поглинає світло.

Закон адитивності: *Оптична густина суміші забарвлених речовин за даної довжини хвилі є сумою оптичних густин окремих компонентів.*

$$A_{\text{суміші}} = l \cdot (\epsilon_1 \cdot c_1 + \epsilon_2 \cdot c_2 + \dots + \epsilon_n \cdot c_n)$$

Молярний коефіцієнт поглинання, ϵ , характеризує інтенсивність забарвлення розчину. Це оптична густина 1 мол. розчину. Молярний коефіцієнт залежить від природи речовини, тобто її здатності поглинати електромагнітні коливання, та від довжини хвилі.

Прибори, що застосовуються для абсорбційної спектроскопії, мають такі основні вузли (рис.2.5.):

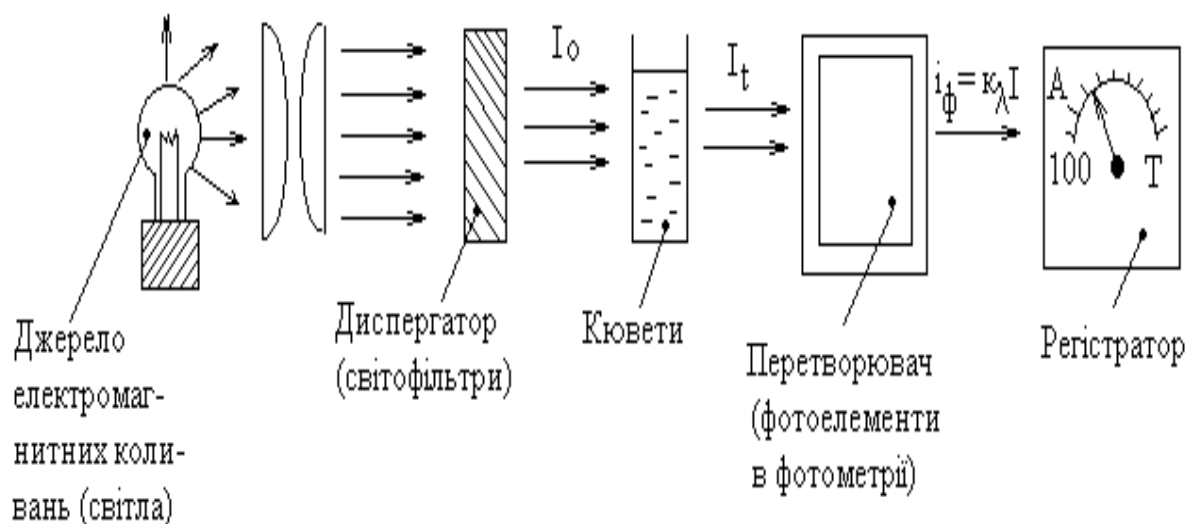


Рис.2.5. Схема фотоелектроколориметра

Від джерела світла промені певної області довжин хвиль, проходять конденсорні лінзи, для отримання паралельного потоку; падають на диспергатор, який дозволяє виділити невелику область довжин хвиль, що поглинаються розчином; і через кювету потрапляють на перетворювач. В фотометрії, наприклад, перетворювачем є фотоелемент, який перетворює світлову енергію в електричну. Сила виникаючого фотоструму пропорційна інтенсивності світлового потоку. На реєстраторі фіксується величина A або T . В ІЧ-спектроскопії автоматично записуються зразу ІЧ- спектри (залежність T від λ або ν).

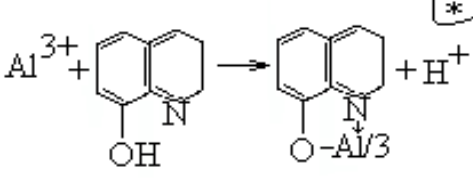
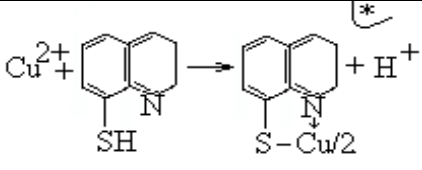
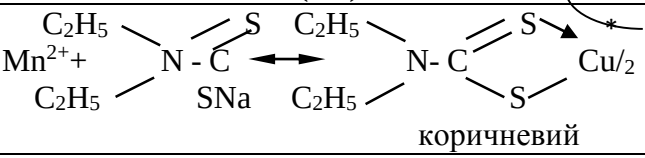
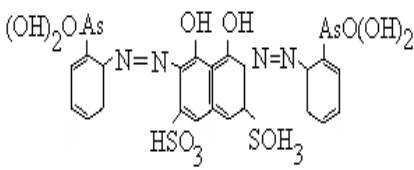
2.2.1. Фотометричний аналіз

В фотометричному методі аналізу концентрацію речовини визначають за інтенсивністю забарвлення розчину (поглинається видиме світло, 400-760 нм). В фотометрії компонент, що визначається переводять у забарвлену сполуку (табл.2.3), потім вимірюють оптичну гуστину забарвленого розчину і знаходять за попередньо побудованими калібрувальними графіками масу або концентрацію сполуки. Можна використовувати і метод добавок.

Для концентрованих розчинів застосовують диференційну фотометрію, в якій розчином порівняння служить забарвлений розчин з меншою концентрацією, ніж в розчині, що аналізується.

Таблиця 2.3

Фотометричні методи визначення деяких металів

Визначає-мий іон	Реактив	Реакція утворення забарвленої сполуки	λ , нм максимум поглинання	ξ молярний коефіцієнт поглинання
Al^{3+}	Оксихінолін	 $Al^{3+} + \text{oxiquinoline} \rightarrow \text{complex} + H^+$	pH = 4,5 $\lambda = 405$	4900
$Cr_2O_7^{2-}$	Забарвлення іонів		H_2SO_4 , $\lambda = 350$	750
Cu^{2+}	NH_4OH	$Cu^{2+} + 4NH_4OH \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O$ синій	$\lambda = 380$	120
Cu^{2+}	Дітізон **	$Cu^{2+} + H_2Dz \rightarrow CuDz + 2H^+$ жовто-коричневий	$\lambda = 450$	45000
Cu^{2+}	Меркаптохінолін	 $Cu^{2+} + \text{mercaptoquinoline} \rightarrow \text{complex} + H^+$ коричневий	$\lambda = 432$	8000
Fe^{3+}	Роданід амонію	$Fe^{3+} + 6CNS^- \rightarrow Fe(CNS)_6^{3-}$ червоний	pH=0,3-1,2 $\lambda = 480$	6300
Fe^{3+}	Сульфосаліцилова кислота	$Fe^{3+} + H_2Sal \rightarrow FeSal^+$ червоний $Fe^{3+} + H_2Sal \rightarrow Fe(Sal)_2^{2-}$ фіолетовий $Fe^{3+} + H_2Sal \rightarrow Fe(Sal)_3^{3-}$ жовтий	pH=2 pH=5 pH=8	5500
Mn^{2+}	Диетилдитіокарбомат	 $Mn^{2+} + \text{diethyldithiocarbamate} \rightarrow \text{complex} + Cu/2$ коричневий	pH=6-9 $\lambda=505$	3700
MnO_4^-	Забарвлення іонів		pH<1 $\lambda=528$	2400
Th^{4+} , торій	Арсеназо III		4 н HCl $\lambda=665$	127000

*Осади екстрагуються органічними розчинниками і фотометруються **В CCl_4

2.2.2. Атомна спектроскопія

Оптичні атомно-спектроскопічні методи, які засновані на енергетичних переходах в атомах, можна розділити на три групи: атомно-емісійні, атомно-абсорбційні й атомно-флуоресцентні.

Атомно-емісійна спектроскопія (АЕС) базується на випусканні (емісії) квантів електромагнітного випромінювання збудженими атомами, збудження яких відбувається при їх зіткненні із частками плазми (полум'яна спектрометрія), дуги або іскри (електрометрична спектрометрія). Засіб атомізації (переведення речовини в атомарний стан) є одночасно і засобом збудження атомів. При поглинанні атомом енергії $100-600 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ зовнішній електрон переходить на один із більш високих енергетичних рівнів і через $\sim 10^{-8}\text{с}$ повертається на основний. При цьому енергія виділяється або у вигляді кванта світла визначеної частоти, або губиться при зіткненнях з іншими частками. Енергію, яку потрібно надати атому для його іонізації, називають потенціалом іонізації.

Різниця енергій електронних рівнів достатньо велика, тому атомний спектр складається з окремих спектральних ліній. Чим більш ймовірний перехід, тим інтенсивніше спектральна лінія. В аналітичній хімії використовують *резонансні* спектральні лінії, які відповідають переходу зі збудженого рівня найближчого до основного на основний і мають найбільшу інтенсивність.

У полум'яному фотометрі будь-якого типу розрізняють три основні частини: системи збудження і виділення аналітичної спектральної лінії і систему реєстрації інтенсивності випромінювання лінії. Аналізований розчин за допомогою розпилювача переводять в аерозоль і подають у полум'я горілки, яке утворюється при згорянні різноманітних органічних речовин в окислювачах. Під дією високої температури ($1700-3000^{\circ}\text{C}$) випаровується розчинник, видаляється кристалізаційна вода, випаровуються тверді залишки, молекули яких розпадаються на атоми і, збуджуючись, випускають спектр.

Температура полум'я не висока, проте її достатньо для збудження резонансних ліній найбільш легкозбуджуваних атомів (менше 600 кДж/моль).

У полум'ї світильного газу або водню при $2000-3000^{\circ}\text{C}$ збуджуються спектри елементів із низькими потенціалами збудження (лужні і частково лужноземельні елементи). Таке полум'я використовують при аналізі розчинів і емульсій у полум'яних фотометрах, призначених для визначення утримання калію, літію, натрію при масових аналізах.

Інтенсивність випромінювання атомами (молекулами) пропорційна їхній концентрації в полум'ї, що в свою чергу пропорційна концентрації іонів у розчині: $I = KC$.

Чутливість полум'яно-фотометричних визначень у значній мірі залежить від чутливості використовуваних в аналізі спектральних ліній, їхньої інтенсивності, температури полум'я, конструкції приладу і системи реєстрації випромінювання.

Засоби визначення концентрації. У емісійній фотометрії полум'я для визначення концентрації використовують прямолінійну залежність інтенсивності аналітичного сигналу (випромінювання) від концентрації розчину. Метод потребує еталонів, тобто розчинів із точно відомою концентрацією. Часто застосовують метод градувального графіка, який будують у координатах сила фотоструму - концентрація. Якщо відомий інтервал лінійної залежності I від C , можна скористатися методом обмежуючих розчинів. Для цього вибирають два еталони (один із трохи меншою, інший із більшою концентрацією (c_1 і c_2), чим у випробуваному розчині c_x) і вимірюють їх інтенсивність I . Склад речовини у випробуваному розчині знаходять по формулі:

$$c_x = c_1 + \frac{(c_2 - c_1)(I_x - I_1)}{I_2 - I_1}.$$

Якщо склад досліджуваних зразків невідомий або відрізняється від еталонів (наприклад, аналіз природних об'єктів), то рекомендується використовувати метод добавок. При цьому готують три розчини: досліджуваний розчин (c_x) та другий розчини з добавкою стандартного розчину елемента, який визначають ($c_x + c_1$ та $c_x + c_2$), де c_2 вдвічі більша, ніж c_1 . Будують графік залежності I із поправкою на фон від c , невідому концентрацію знаходять по відрізку, що відтинається на від'ємній шкалі абсцис (рис.2.6).

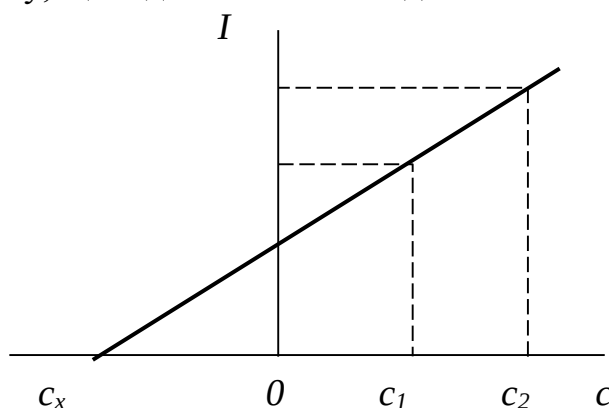


Рис. 2.6. Графічне визначення концентрації методом добавок

Атомно-емісійним спектральним аналізом із електротермічним збудженням користуються, якщо для збудження атомів енергії полум'я недостатньо. Найбільш відомі електротермічні джерела - дуга постійного або перемінного струму й іскровий розряд. Дуговий розряд має ефективну температуру 5000-7000°C, що забезпечує збудження спектрів більшості елементів і дозволяє вести аналіз тугоплавких зразків, які не проводять струм. У високовольтній іскрі (10000 - 16000 В) з ефективною температурою 7000 - 15000°C збуджуються атоми елементів із високими потенціалами збудження й іонізації. Імпульсний і електровакуумний розряди використовують для збудження атомів інертних газів і високоіонізованих атомів. Електроди виготовляють із графіту, спектр якого бідний лініями.

Іскрові і дугові спектри однакових елементів відрізняються один від одного. У перших переважають лінії іонів, у других - лінії нейтральних збуджених атомів.

Метод *атомно-абсорбційної спектроскопії* (ААС) заснований на поглинанні (абсорбції) електромагнітного випромінювання атомами речовини у вільному стані.

Атоми поглинають кванти світла, що відповідають переходу з основного стану в збуджений. У результаті випромінювання, що проходить через атомний пар, послаблюється. Залежність ступеня поглинання випромінювання від концентрації атомів описується законом Бугера - Ламберта - Бера: $\lg(I_0/I_t) = KCl$. Величину $\lg(I_0/I_t)$ називають *атомним поглинанням* A , вона аналогічна оптичній густоті в молекулярній абсорбції.

У ААС аналітичний сигнал одержують від незбуджених атомів, тому для атомізації підходять лише такі джерела, енергії яких вистачає для розпаду речовини на атоми, але не для збудження атомів. Кількість збуджених атомів не повинна перевищувати 0,02-0,1% від їх загального числа. Цим вимогам задовольняють полум'яні і електротермічні (неполум'яні) атомізатори, у яких використовується теплова енергія. Перед атомізацією аналізований зразок переводять у розчин.

Полум'яні атомізатори являють собою горілки, аналогічні використовуваним в атомно-емісійній спектроскопії, звичайно з попереднім змішуванням компонентів. У якості горючої суміші використовують суміш повітря з ацетиленом (2200°C) або оксид азоту з ацетиленом (3000°C). Полум'яні атомізатори легко доступні, не дорогі, їх широко застосовують в аналітичній практиці.

Електротермічні атомізатори являють собою високотемпературні печі спеціальної конструкції з температурою до 3000°C. Основна деталь цих атомізаторів - графітова кювета, яку нагрівають за допомогою електричного струму. Пробу у вигляді розчину вводять у кювету, де спочатку випаровується розчинник. Потім швидко підвищують температуру, використовуючи дугу постійного струму або електроконтактний нагрів. При цьому проба швидко (за долі секунди) випаровується і дисоціює на атоми.

Для виміру сигналу абсорбції, необхідне зовнішнє джерело випромінювання. У якості джерела застосовують розрядні трубки або лампи з пустотілим катодом і безелектродні лампи з високоякісним збудженням, що характеризуються вузькими лініями випускання (~10-3 нм). Щоб поглинання атомами було помітно, потрібно направити на пробу випромінювання з дуже вузьким інтервалом довжин хвиль.

Прилад для атомно-абсорбційних вимірів складається з джерела випромінювання, кювети (її роль виконує полум'я або нагріта поверхня), монохроматора (для виділення зі спектра потрібної лінії), детектора і підсилювача-індикатора.

Поглинання атомами підпорядковується тим же законам, що і випромінювання молекулами. При стабільній роботі джерела випромінювання і розпилювача, постійній температурі полум'я (або графітової кювети) і

постійному тиску сигнал прямо пропорційний концентрації визначуваного елемента. Для визначення концентрації використовують метод градуировочного графіка і метод добавок. На результати визначення впливають ті ж фактори, що й у методі атомно-емісійної фотометрії полум'я. При цьому практично виключений вплив накладання інших спектральних ліній, оскільки їх дуже мало і вони вузькі.

Як бачимо, методи АС різноманітні. Одні з них засновані на випусканні випромінювання атомами після збудження в полум'ї або плазмі (емісійний спектральний аналіз, емісійна фотометрія полум'я), інші - на поглинанні випромінювання незбудженими атомами (атомно-абсорбційна спектроскопія з полум'яною або електротермічною атомізацією). Крім того, розвивається метод атомної флуоресценції, заснований на випусканні випромінювання атомами, збудженими ультрафіолетовим світлом.

При виборі методу в кожному конкретному випадку варто враховувати: мету аналізу (якісний або кількісний аналіз), агрегатний стан зразка, природу атомів (метал або неметал, важко- або легкозбуджуваний елемент), чутливість, точність, виборність, діапазон визначальних концентрацій, межа виявлення.

Розберемо переваги і недоліки цих методів. *Емісійний спектральний метод* із використанням дуги або іскри, найчастіше застосовується для якісного аналізу найрізноманітніших об'єктів, він дозволяє у ряді випадків виявити і напівкількісно оцінити вміст близько 80 елементів. Основною перевагою цього методу є висока вибірковість; так, на одній спектрограмі можна виявити до 30 елементів без попереднього поділу. Крім того, метод дозволяє аналізувати як тверді, так і рідкі зразки, проводити локальний аналіз без руйнування зразка. Особливо цінний цей метод при виявленні домішок у речовинах особливої чистоти, провідникових матеріалах, мікроелементів у ґрунтах, біоматеріалах. Недолік методу - невисока точність (випадкова погрішність 10-20%). Чутливість методу також не висока, особливо для неметалів. Створенням плазмотронів з індуктивно зв'язаною плазмою (ІЗП) дозволило застосувати метод емісійного спектрального аналізу для визначення важко збуджуваних елементів, таких як вольфрам, цирконій, титан. Діапазон концентрацій складає від 10^{-9} до 10^{-3} .

Емісійна фотометрія полум'я - зручний і швидкий метод кількісного визначення понад 40 елементів. Це найпоширеніший метод визначення Na і K в ґрунтах, біологічних і медичних об'єктах, водах. Так, межа виявлення натрію складає 10^{-4} мгк·мл⁻¹ із погрішністю 2-3%. Обмеження методу пов'язані зі спектральними перешкодами і необхідністю суворого контролю стабільності полум'я. Діапазон визначуваних концентрацій невеликий. *Метод атомно-абсорбційної спектроскопії* (ААС) застосовують для визначення більшості металів у самих різних об'єктах. Перевагами методу є мала залежність результатів від температури, висока чутливість, що пов'язано за участю в поглинанні незбуджених атомів (їх набагато більше, ніж збуджених). Метод ААС має високу вибірковість, оскільки перекривання спектральних ліній мале. Метод експресний, погрішність результатів не перевищує 1 - 4%, межа виявлення досягає 10^{-3} мкг/мл, тому у даний час ААС є найпоширенішим

методом для визначення малих концентрацій. Методом ААС можна визначати 76 елементів у сплавах, металах, реактивах, ґрунтах, золі рослин, біоматеріалах, водах і т.п. До недоліків ААС можна віднести обов'язкову наявність набору ламп із полим катодом для кожного елемента, крім того, діапазон визначальних концентрацій обмежений самопоглинанням і іонізацією атомів.

Методи ААС і емісійної фотометрії полум'я на відміну від емісійно-спектрального аналізу, потребують переведення зразка в розчинний стан. У табл. 2.4 приведені межі виявлення елементів атомно-спектроскопічними методами.

Таблиця 2.4

Межі виявлення елементів у водяних розчинах атомно-спектроскопічними методами

$c_{\min}, \text{P,}$ мкг/мл	Полум'яна ААС	Неполум'яна ААС	Полум'яна флуоресцентна	Полум'ян а АЕС	ІСП
1	2	3	4	5	6
10^{-6}		<i>Be, Zn</i> <i>Mg</i> <i>Si</i> <i>Cd</i>	<i>Cd</i>		
10^{-5}		<i>Ag</i> <i>Mn</i> <i>Ca, Cs, In</i>	<i>Zn</i>	<i>Li</i>	<i>Ba, Ca, Sr</i> <i>Mg</i> <i>Mn</i>
10^{-4}	<i>Mn, Na</i>	<i>Al, Au, Ga, Rb,</i> <i>Sr</i> <i>Co, Cr, Pb</i> <i>Ge, Li, Mo, P, V</i> <i>Bi, Sb</i> <i>Ba</i> <i>As, Ni, Se</i>	<i>Ag, Mg</i> <i>Cu</i>	<i>Ca</i> <i>Sr</i> <i>In</i> <i>Na</i>	<i>Cu</i> <i>Al, Mo,</i> <i>Na, Ti, V</i> <i>Be, La, Ni,</i> <i>Zr</i> <i>Ga</i>
10^{-3}	<i>Ag, Cd, Li,</i> <i>Zn</i> <i>Be, Ca, Co,</i> <i>Cr</i> <i>K, Mg</i> <i>Cu, Fe</i> <i>Ni, Rb, Sr</i>	<i>Fe, Pt, Tl</i> <i>Hg</i> <i>K, Ti</i> <i>Sc</i>	<i>Mn</i> <i>In</i> <i>Au, Ni</i> <i>Al, Bi, Ca, Co,</i> <i>Cr</i> <i>Fe, Ti</i>	<i>Ba, Mn</i> <i>Ag, Cr</i> <i>Al</i> <i>Fe, Tl</i> <i>Rb</i>	<i>Hb, W</i> <i>Cd, Pb</i> <i>Co, Rn, Sc</i> <i>Ag, Ge</i>
10^{-2}	<i>Pb</i> <i>Au, Ba, Tl, V</i> <i>As, In, Mo,</i> <i>Sb</i> <i>Bi, Cs, Ga,</i> <i>Pt, Sn</i>	<i>B, Sn</i>	<i>Be, Ga, Pb,</i> <i>Sc, Sr</i> <i>Se</i> <i>Sb, Sn</i> <i>V</i>	<i>Cu</i> <i>Ni, Tl</i> <i>Co, Rh,</i> <i>Ti</i> <i>B</i>	<i>Si</i> <i>In, se, Sn,</i> <i>Ta, U</i> <i>As, Au, P</i> <i>Bi</i>

1	2	3	4	5	6
0,1	<i>Al, Ge, Se, Sc, Si Ti Hg</i>		<i>As, Ge, Ti Mo, Rh Si</i>	<i>Pb, Sn Mo Ir Ge Cs, Sb, W Cd, Sc</i>	<i>Sb, Tl</i>
1	<i>Ir La, B Nb, Ta, W Zr</i>			<i>Be Au Si Pb, Ta U, Zr La</i>	
10	<i>U</i>			<i>As, Hg, Zn Bi</i>	

2.3. Електрохімічні методи

2.3.1. Потенціометричний аналіз

Потенціометричний метод аналізу заснований на залежності потенціала індикаторного електрода від природи розчиненої речовини і її концентрації. Згідно з рівнянням Нернсту

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{окисл.}\phi]}{[\text{відновл.}\phi]};$$

для системи Ag^+/Ag , наприклад,

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + 0,059 \lg [\text{Ag}^+]$$

В "прямій" або "абсолютній" потенціометрії вимірюють електрорушійну силу (ЕРС), і розраховують концентрацію срібла таким чином:

$$\lg [\text{Ag}^+] = \frac{(E_{\text{зм.}} - E^0) \cdot n}{0,058}$$



Рис.2.7. Загальна схема потенціометричної установки: 1-платиновий електрод, 2-електрод порівняння

В потенціометричному титруванні розчин, що досліджується, відтитровують стандартним розчином речовини, яка взаємодіє з певним компонентом. Після кожного додавання титранту записують значення ЕРС. Будують криву потенціометричного титрування.

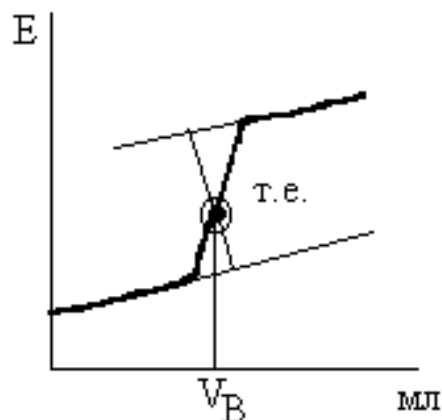


Рис.2.8. Крива потенціометричного титрування

Графічно знаходять точку еквівалентності. Розрахунки проводять за формулою:

$$m_A = \frac{C(1/z_B)V_B M(1/z_A)}{1000}, \text{г}$$

При проведенні аналізу в розчин електроліту занурюють два електроди - індикаторний (1) і електрод порівняння (2). Потенціал індикаторного

електрода залежить від концентрації іона, що визначається (табл. 2.5). Потенціал електрода порівняння постійний. Як електрод порівняння застосовують електроди другого роду - каломельний або хлорсрібний.

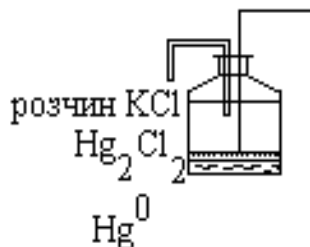


Рис. 2.9. Каломельний електрод

Потенціали цих електродів залежать від концентрації аніону.

Для каломельного електрода (Hg^0 , Hg_2Cl_2 / розчин KCl) рівняння Нернста має такий вигляд:

$$E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}^0} = E_{\text{Hg}_2^{2+}/2\text{Hg}^0} + \frac{0,059}{2} \lg [\text{Hg}_2^{2+}]$$

В рівняння Нернсту підставляють значення $[\text{Hg}_2^{2+}]$, яке знаходять з добутку розчинності каломелю:

$$[\text{Hg}_2^{2+}] = \frac{DP_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}}{[\text{Cl}^-]^2};$$

звідки

$$E^P_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/2\text{Hg}} = E'_0 - \frac{0,058}{2} \lg [\text{Cl}^-]^2; [\text{Cl}^-] = \text{const}$$

Індикаторні електроди бувають різного типу. Вибір матеріалу електроду лежить від природи визначаємого іона та виду реакції, що перебігає в розчині при титруванні (табл.2.5).

Таблиця 2.5.

Індикаторні електроди в потенціометрії

Назва електродів	Тип за механізмом виникнення потенціалу	Реакція в розчині	Функціональна залежність	Приклади, примітки
Платиновий - Pt^0 , золотий - Au^0	електронний	окисл.-відн.	$E = E^0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[окисл]}{[відн]}$	$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ = 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$
Срібний - Ag^0	електронно-іонний	осадження	$E = E^0 + 0,058 \lg [Ag^+]$	$J^- + Ag^+ \rightarrow AgJ \downarrow$
Ртутний - Hg^0 або амальгований	електронно-іонний	осадження	$E = E^0 + \frac{0,058}{2} \lg [Hg_2^{2+}]$	$2Br^- + Hg_2^{2+} \rightarrow Hg_2Br_2 \downarrow$
Водневий $Pt^0, H^+, H_2 \uparrow$	електронний	нейтралізації "-",	$E = E^0 + \frac{0,058}{2} \lg [H^+]^2$	Якщо $[H^+] = 1$ м електрод порівняння. $E^0 = 0,0$ В
Хінгідронний Pt^0 , хінон, гідрохінон	електронний	визн. рН	$E_{x/2-x} = E_{x/2-x}^0 + 0,058 \lg [H^+]$	
Метал-оксидний Me/MeO	електронно-іонний	визн. рН	$E_{Me^{2+}/Me^0} = E^0 + \frac{0,058}{2} \lg [H^+]^2$	Механізм виникнення потенціала: $MeO + 2H^+ = Me^{2+} + H_2O$
Скляний	іонний або мембранний	визн. рН	$E_{скл} = L + \frac{RT}{F} pH$	$E = E^0 + \frac{0,058}{n} \lg K_{pien} \cdot [H^+]^p$ Провідність за рахунок руху іонів H^+ всередині мембрани На багато іонів (F^-, K^+, Ag^+, Ca^{2+} та ін.) є свої
Іоноселективні електроди (таб. в Додатку 6)		для різних типів реакцій		індивідуальні іон-селективні електроди

2.3.2. Електрогравіметрія

В електрогравіметрії розчин, що аналізується, піддають електролізу і по збільшенню маси електродів судять про кількість речовини, що визначається. Електроліз можна проводити з накладанням ззовні та без накладання ЕРС (внутрішній електроліз).

Електрод, на якому проходить виділення компоненту у вигляді Me^0 або MeO_2 , це Pt сітка з великою поверхнею (рис.2.10).

Порядок розряду іонів на електродах:

На катоді - легше відновлюються сильні окисники, іони яких мають більш високий потенціал. На аноді легше окислюються сильні відновники, іони з меншим потенціалом.

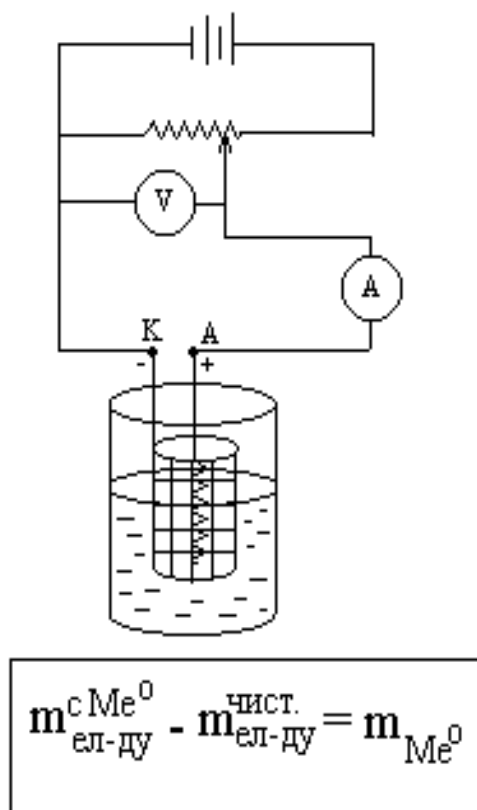
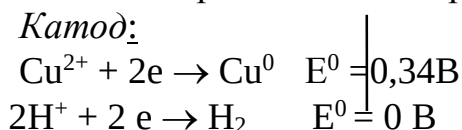
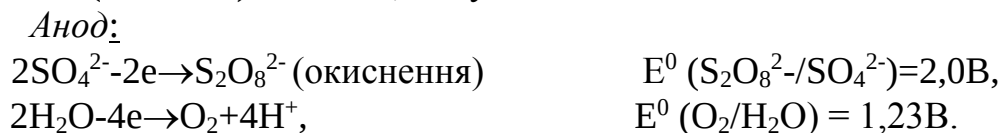


Рис.2.10. Схема електролізу з накладанням зовнішньої ЕРС

Для електролізу водного розчину CuSO_4 , наприклад, підкисленого H_2SO_4 , можливі такі процеси на електродах:



$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0)$ більший, тому виділяється мідь.



Потенціал системи $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ менший, тому окиснюється лише вода.

Напруга, при якій проходить електроліз, називається **напругою розкладання**

$$E_{\text{розкл.}} = \left(E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{0,058}{4} \lg [\text{H}^+]^4 + \eta_{\text{O}_2}^{\text{Pt}} \right) - \left(E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 + \frac{0,058}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}] + \eta_{\text{Cu}}^{\text{Pt}} \right) + iR$$

Для того, щоб осад на електроді був чистим і в хорошому агрегатному стані, електроліз проводять в певному режимі.

Фізичні фактори: Накладена напруга, густина струму, температура.

Хімічні фактори: Кислотність, наявність комплексоутворювачів або HNO_3 .

Виділення H_2 погано впливає на агрегатний стан. Для того, щоб H_2 не виділявся, у випадку аналізу електронегативних Me^{n+} електроліз проводять з лужних середовищ, тоді $[\text{H}^+] \downarrow$.

Визначення металів в сумішах

Як приклад розглянемо систему Ag-Cu . Реальний потенціал системи Ag^+/Ag^0 для концентрації $C(\text{Ag}^+) = 10^{-6}$ моль/л дорівнює 0,44 В і мідь із 1 м розчину ще не буде виділятися (рис.2.11). Розділення двох металів електролізом можливо лише тоді, коли їх потенціали виділення будуть значно відрізнятися один від одного на 0,3-0,4 В.



Рис.2.11. Залежність потенціалу виділення металів від їх концентрації

За значеннями E^0 з урахуванням перенапруги, метали, які найчастіше визначаються електролітичним шляхом, можна розділити на 5 груп:

1. Ag^+ і Hg^{2+} ;
2. Cu^{2+} , Bi^{3+} і Sb^{3+} ;
3. Pb^{2+} і Sn^{2+} ;
4. Cd^{2+} ;
5. Zn^{2+} , Ni^{2+} і Co^{2+} .

Метали цих груп легко відокремлюються один від одного при відповідних електродних потенціалах.

Метали, які належать до однієї групи, електролізом із простих іонів розділити не можна, тому потрібне переведення їх в комплексні сполуки.

Закон Фарадея та його використання для вибору режиму електролізу (визначення E, i, τ)

Для повного осадження одного моль-еквівалента металу необхідно пропустити через розчин 96500 Кл (число Фарадея) або $\frac{96500}{60 \cdot 60} = 26,8$ Ампер-години. Згідно з об'єднаним законом Фарадея маса речовини, що виділяється на електроді, пропорційна кількості струму, що пройшла ($Q = i \cdot \tau$) і електрохімічному еквіваленту R

$$(R = \frac{M(\frac{1}{z} A)}{96500}, \text{г / Клс; або } R = \frac{M(\frac{1}{z} A)}{26,8}, \text{г / А} \cdot \text{год}).$$

Отже, закон Фарадея виражається рівнянням:

$$m_A = i \tau \frac{M(1/zA)}{96500} \quad \text{або} \quad m_A = i \tau \frac{M(1/zA)}{26,8},$$

з яких, залежно від поставлених задач, розраховують τ, i, m та V_{газу} (H₂, O₂, Cl₂; V_{моля}=22,4 л). Якщо при електролізі проходять побічні процеси, то визначають і вихід за струмом.

Наприклад, електролізу піддають розчин CuSO₄; сила струму 1 А, час електролізу - 30 хвилин. Визначити масу міді, яка виділилась на катоді, якщо вихід за струмом 100% (рис.2.12).

$$m_{Cu} = 1 \cdot 30 \cdot 60 \frac{63,5/2}{96500} = 0,62$$

Необхідну мінімальну напругу розраховують за формулою:

$$E_{\text{розкл}} = (E_A^{\text{вид}} - E_K^{\text{вид}}) + i \cdot R$$

$$E_A^{\text{вид}} = E_A^0 + \frac{0,058}{n} \lg[A^-] + \eta_A^{Pt};$$

$$E_K^{\text{вид}} = E_K^0 + \frac{0,058}{n} \lg[Kt^+] + \eta_{Kt^+}^{Pt},$$

де η - перенапруга, тобто відхилення потенціалу від рівноважного або додаткова, надрозрахункова напруга, яку потрібно накласти на електроди для того, щоб відбувся електроліз.

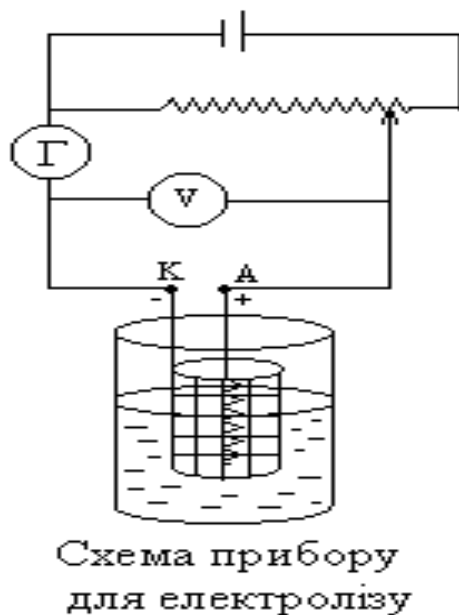


Рис. 2.1.2. Схема електролізу.

Для проходження електролізу без накладання ЕРС (внутрішнього електролізу) використовують струм гальванічного елемента, який виникає в замкнутій системі. Найчастіше використовують платиновий електрод, а як анод – пластинку з металу, потенціал якого більш від’ємний ніж потенціал металу, що визначається. Обидва електроди замикають накоротко з допомогою клема і занурюють в електроліт. Внутрішній електроліз може бути використаний для визначення малих кількостей домішок електропозитивного металу із суміші більш від’ємних металів.

2.3.3. Кулонометричний аналіз

Кулонометричний метод заснований на тому, що досліджуваний розчин піддають електролізу, вимірюючи при цьому кількість електрики, яка витрачається на електрохімічне окиснення або відновлення іонів та елементів, що визначаються. Результати аналізу обчислюють за законом Фарадея:

$$m_A = Q \frac{M}{n96500}, \text{ г}$$

де M - молекулярна або атомна маса компонента;

n - кількість електронів, які приймають участь в електродній реакції.

При будь-якому кулонометричному визначенні необхідно створити такі умови електролізу, щоб струм витрачався лише на основну електрохімічну реакцію.

В кулонометрії дуже важливо точно встановити момент, коли окиснення або відновлення речовини, яка аналізується, практично повністю закінчено.

Таблиця 2.6.

Способи встановлення кінця електролізу

Назва методу	Умови	Приклади
1. Метод кольорових індикаторів	Індикатор повинен утворювати з компонентом забарвлену сполуку. Можна вибрати окисно-відновний індикатор.	При визначенні ванадію-фенілантранілова кислота в кінці електролізу знебарвлюється.
2. Потенціометричний метод	В розчин занурюють додаткову пару електродів – індикаторний та порівняння.	У випадку визначення заліза, потенціал пари $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ різко змінюється в кінці електролізу.
3. Амперометричний метод	В розчин опускають два Pt електроди, що поляризуються. При появі зворотної пари струм різко зростає.	Визначення $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ "Працює" пара $\text{I}_2/2\text{I}^-$.

В кулонометрії можна використовувати реакції відновлення катіонів до металу, анодне розчинення металів, попередньо виділених електролізом, а також окиснення або відновлення іонів у розчині.

В прямій кулонометрії кількість витраченої на електроліз електрики вимірюють кулонометром. Цей метод використовується не дуже часто.

Більш чутливе і точне - кулонометричне титрування. Сутність методу полягає в тому, що паралельно з електрохімічною реакцією, яка проходить завдяки дії електричного струму, у розчині проходить також хімічна реакція між речовиною та продуктом електрохімічної реакції. Наприклад, при визначенні Ce^{IV} в присутності великої кількості Fe^{3+} , на генераторному катоді залізо (III) відновлюється до Fe^{2+} . Одночасно у розчині проходить хімічна реакція: $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$. Кількість витраченої електрики еквівалентна, в кінцевому рахунку, кількості церію (IV). Іони Fe^{3+} виконують роль носія електронів від катоду до іонів Ce (IV). Для кулонометричного титрування не готують розчин титранту і не додають його з бюретки. Титрант генерується (виникає) завдяки електролізу. Кулонометричне титрування проводять або при постійному струмові, або при постійному потенціалові (рис.2.13 та 2.14).

У першому випадку (хронометричний метод визначення Q) силу струму підтримують незмінною. Тривалість електролізу визначають секундомером.

$$Q = i \cdot \tau.$$

В кулонометрії при постійній напрузі будують графік в координатах $\ln i$ - τ . Знаходять $\text{tg } \alpha$. Розраховують Q ($Q = i_0 / 2,3 \cdot \text{tg } \alpha$) і масу речовини.

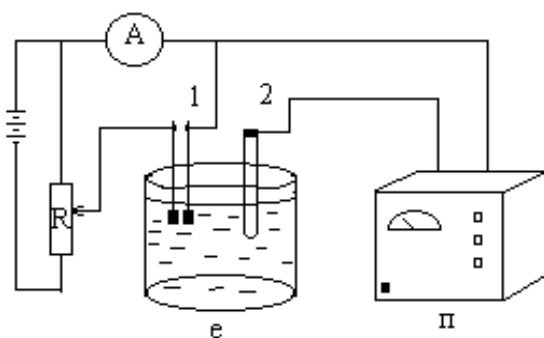


Рис. 2.13. Схема установки для постійного потенціалу
e, e' - електролізер; 1 - генераторні електроди; 2 – каломельний електрод; 3 - індикаторні електроди

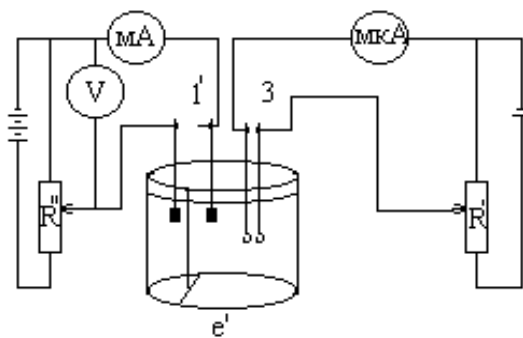


Рис.2.14. Схема установки для кулонометрії при постійному струмі

2.3.4. Полярографічний аналіз

В полярографічному аналізі розчин, який досліджується, піддають **мікроелектролізу**. Компонент, що визначається, повинен бути електроактивним. Збільшуючи поступово напругу (від 0 до ~ 1,5 В), записують силу струму в ланцюзі (рис.2.15). Будують полярограму (Hg^0 - мікроелектрод) або вольт-амперну криву (Pt - мікроелектрод). За формою кривої судять про природу іону (якісний аналіз) та його концентрацію (кількісний аналіз).

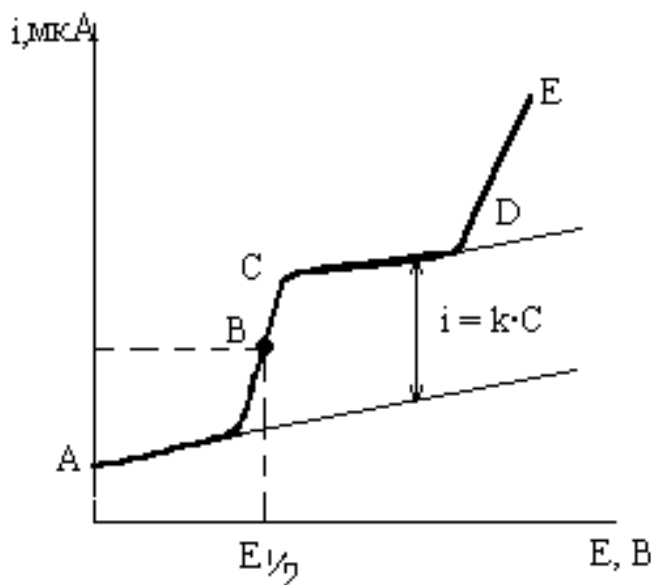


Рис. 2.15. Класична форма вольт-амперної кривої.

За величинами потенціалу напівхвилі, користуючись довідковим матеріалом, знаходять природу іона. $E_{1/2}$ не залежить від концентрації електроактивного компонента (табл. 2.7).

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_2}{K_1}$$

За величиною $i_{\text{диф}}^{\text{гран}}$ розраховують за допомогою різних способів, що наведені в табл.2.2, концентрацію визначаемого іону.

Таблиця 2.7.

Потенціали напівхвиль іонів деяких металів

Іон, що аналізується	Середовище	Потенціал напівхвилі, $E_{1/2}, \text{В}$	Ступінь відновлення
Bi^{3+}	0,1 м НСІ	-0,050	Bi^0
	0,3 м винна кислота	-0,330	Bi^0
Cd^{2+}	1 м КСІ	-0,642	Cd^0
	1м $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$	-0,740	Cd^0
Cu^{2+}	1м $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$	-0,200	$\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$
Zn^{2+}	1 м КСІ	-1,022	Zn^0
	1м $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$	-1,330	Zn^0

Для зняття полярограми використовують установку з мікро- і макро- електродами (рис.2.16).

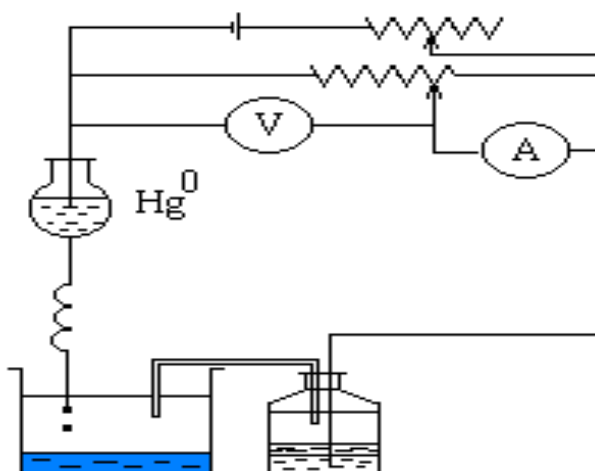
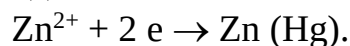


Рис.2.16. Схема полярографічної установки

Електрохімічні процеси-відновлення (окиснення) іона, яким аналізується, проходять на мікроелектроді. Мікроелектрод практично не поляризується. $C_{\text{визн.компл.}} = 10^{-4} - 10^{-6}$ моль/л, тож метод чутливий

Аналіз вольт-амперної кривої (рис.2.15).

Невеликий струм на початку кривої (ділянка АВ) - залишковий струм. У точці "В" досягається потенціал відновлення компонента (наприклад Zn^{2+}). На ділянці ВС проходить мікрівідновлення :



Завдяки тому, що швидкість відновлення більша за швидкість дифузії (струм міграції в присутності фонового електроліту приблизно дорівнює 0), приелектродний шар збіднюється на іони цинку:

$$v_{\text{диф.}} = k'([Me^{2+}]_{\text{глиб}} - [Me^{+n}]_{\text{приел.}})$$

У точці "С" концентрація іонів Zn^{2+} у приелектродному шарі дорівнює "0", і швидкість дифузії максимальна для даної концентрації Me^{+n} . Отже, струм, що відповідає розряду іона, який доставляється до електрода з максимальною швидкістю (граничний струм), пропорційний його концентрації:

$$i_{\text{диф.}}^{\text{гран.}} = k \cdot C_{Me^{+n}}.$$

На ділянці "СД" продовжується відновлення Zn^{2+} з постійною швидкістю (мікропроцес, $[Me^{+n}]$ практично не змінюється). У точці "D" досягається потенціал виділення іншого іону. Наприклад, $2H^{+} + 2e \rightarrow H_2 \uparrow$, і на ділянці "DE" цей процес проходить із зростаючою швидкістю, оскільки потенціал (ЕРС), що накладається на електрод ззовні, збільшується.

Уся полярографічна хвиля описується рівнянням Гейровського:

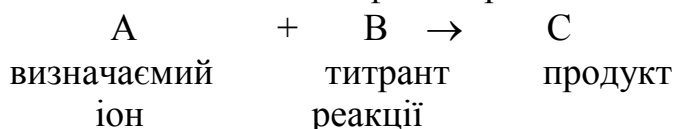
$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_{\text{диф}}^{\text{гран.}} - i}{i}$$

2.3.5. Амперометричний метод аналізу

Амперометричне титрування є різновидом полярографії. Кінцеву точку титрування в амперометрії визначають за різкою зміною граничного дифузійного струму.

Титрування проводять на установці аналогічній полярографії. Як мікроелектрод найчастіше використовують платину. Для проведення аналізу необхідні 2 умови:

1. В розчині повинна кількісно та специфічно проходити хімічна реакція:



2. Одна із речовин "А", "В" або "С" повинна бути електрохімічно активною.

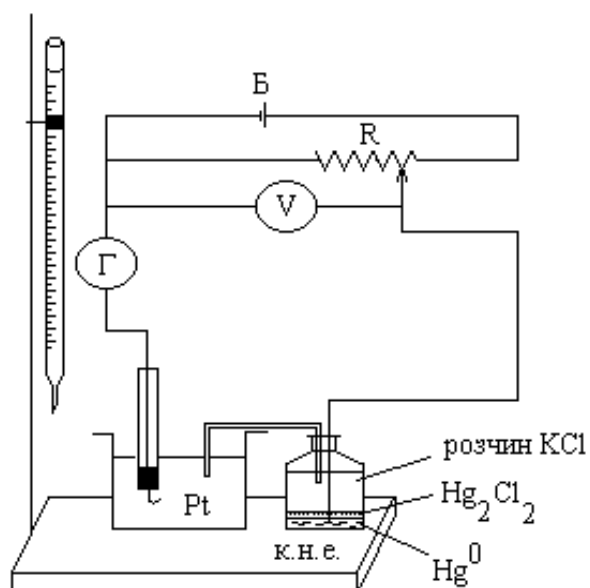


Рис.2. 16.

Схема

установки для

амперометричного титрування

При напрузі, що накладається одна з речовин окиснюється або відновлюється (мікроелектроліз) на електроді.

Загальна послідовність проведення аналізу: знімають вольт-амперну криву речовини, що дає електродну реакцію, і визначають напругу, з якою потрібно вести титрування (рис.2.17); накладають цю напругу на електроди; титрують розчин (А) реагентом (В) відомої концентрації, записуючи силу струму в ланцюзі після кожного додавання титранту. Реагент добавляють до різкої зміни струму; будують криву титрування.

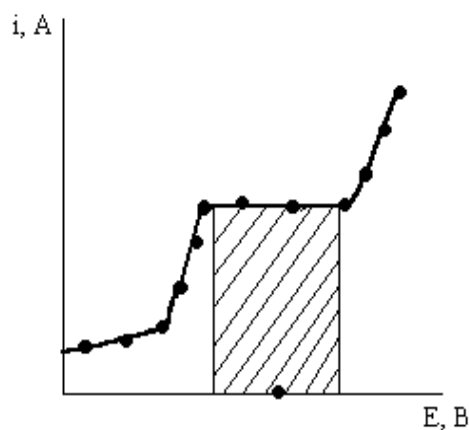


Рис.2.17. Форма вольт-амперної кривої. Вибір напруги для титрування

Графічно визначають точку еквівалентності (об'єм, що витрачається на реакцію) і розраховують вміст компонента за формулами:

$$m_A = \frac{C(1/z_B)V_B M(1/z_A)}{1000}, \text{ г} \quad \omega_A = \frac{C(1/z_B)V_B M(1/z_A)100}{1000m}, \%$$

Для амперометричного титрування застосовують реакції осадження, комплексоутворення та окисно-відновні.

В якості титранту, розчини точно відомої концентрації, можливо застосування як неорганічних, так і органічних сполук. Перспективні в амперометричному титруванні сірковміщуючі органічні реагенти. Вони реагують з багатьма метало-йонами. Сполуки, що утворюються в наслідок реакцій, відрізняються малою розчинністю. Надлишок реагенту окиснюється на мікроаноді, завдяки чому точка еквівалентності фіксується дуже чітко.

Форми уривих титрування залежать від електрохімічних властивостей компонентів (табл.2.8). Амперометричне титрування можна проводити одним або двома поляризованими електродами.

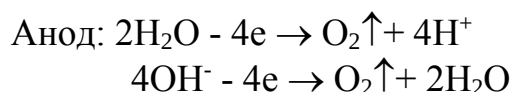
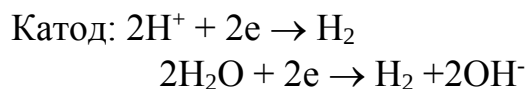
Послідовне, диференційне, амперометричне титрування

Для диференційних титрувань необхідне виконання двох умов:

1. Реакції компонентів з титрантом в розчині проходили тільки послідовно і кількісно.
2. Електрохімічні властивості компонентів (вихідних речовин, проміжних або кінцевих продуктів реакції, титранту) повинні забезпечити фіксацію точок еквівалентності.

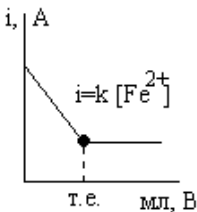
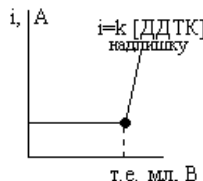
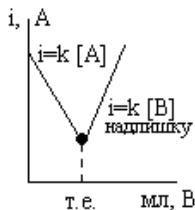
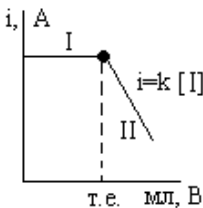
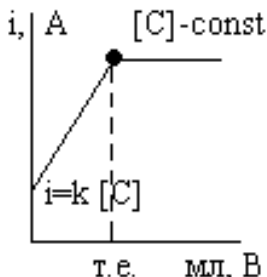
Порівняльна характеристика мікроелектродів

В полярографічному аналізі і в амперометричному титруванні як мікроелектроди використовують ртутну краплю або невеликий Pt-дротик. Поляризації цих електродів лежать у різних межах потенціалів і обмежуються значеннями "Е", при яких починається електроліз фонового електроліту або просто води:



Таблиця 2.8

Основні форми кривих амперометричного титрування

Електро- хімічно- активний іон	Форма кривої тирування	Приклади $A + B \rightarrow C$ визн. іон титрант продукт реакції	Поляриза- ція, E (нас.к.е)
іон "А"		Хімічна реакція $Fe^{2+} + VO_3^- + 4H^+ \rightarrow Fe^{3+} + VO^{2+} + 2H_2O$ Електродна реакція (мікропроцес) $Fe^{2+} - e \rightarrow Fe^{3+}$	Анодна, E=1,0 В.
Титрант "В"		Хімічна реакція $Cu^{2+} + 2ДДТК \rightarrow (CuДДТК)_2$ Електродна реакція ДДТК - $2e \rightarrow$ дисульфід або сульфонова к-та	Анодна, E=0,9 В.
"А" і "В"		Хімічна реакція $Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4 \downarrow$ Електродна реакція $Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb^0$ $CrO_4^{2-} + 3e \rightarrow Cr^{3+} + 4H_2O$	Катодна, E=-0,2 В. Hg ⁰ -мікро- електрод.
Індикатор "І"		Хімічна реакція $Al^{3+} + [H_2Tp]^{2-} = [AlTp]^- + 2H^+$ $Zn(NH_3)_4^{2+} + [H_2Tp]^{2-} = [ZnTp]^{2-} + 4NH_4^+$ Електродна реакція $Zn(NH_3)_4^{2+} + 2e \rightarrow Zn^0 + 4NH_3$ "І"	Катодна, Hg ⁰ -мікро- електрод.
Продукт реакції "С"		Хімічна реакція $AsO_4^{3-} + 2J^- + 2H^+ \rightarrow AsO_3^{3-} + J_2 + H_2O$ Електродна реакція $J_2 + 2e \rightarrow 2J^-$	Анодна, E=0,8 В.

Таблиця 2.9.

**Вплив електрохімічних властивостей компонентів на форму кривих
амперометричного титрування для двохкомпонентних систем**

Система, що аналізується	Криві диференційного титрування	Примітки
$\begin{array}{c} A \text{ I} \quad A' \\ +R \\ B \text{ II} \rightarrow B', \\ \searrow \end{array}$ де A і B - визначувані компоненти, присутні у розчині одночасно; A', B' - продукти реакції; R - титрант; * - іони електрохімічноактивні		Приклад диференційного титрування: * $\begin{array}{c} \text{Pb}^{2+} \quad \text{PbCrO}_4 \text{ I} \\ + \text{CrO}_4^{2-} \quad \downarrow \\ \text{Ba}^{2+} \quad \text{BaCrO}_4 \text{ II} \end{array}$ ↓ Мікроелектродні процеси: $\text{Pb}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pb}^0$ $\text{CrO}_4^{2-} - 3e \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ ** $\begin{array}{c} \text{Fe}^{3+} \quad \text{Fe}^{2+} + \text{D} \text{ I} \\ + \text{RSH} \quad \downarrow \\ \text{Cu}^{2+} \quad \text{Cu(RS)}_2 \text{ II} \end{array}$ ↓ RSH - 8 меркаптохінолін

Крім того, ртутний електрод при $E = 0,3 \div 0,4\text{В}$ може розчинятись, $2\text{Hg}^0 - 2e \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}$ (окислення). Всі ці процеси "блокують" електродні реакції визначасмого компонента та інших іонів. Межі поляризації електродів можна графічно зобразити таким чином:

2.3. 6. Кондуктометричний аналіз

Кондуктометричний аналіз заснований на залежності електропровідності розчину від природи речовини і її концентрації. В цілому, електропровідність розчину залежить від числа іонів в одиниці об'єму і їх рухливості (відстань, яку проходить іон за 1 сек. при градієнті потенціалу 1 В/см). Математична залежність *електропровідності* (W) від концентрації виражається рівнянням:

$$W = K \frac{S C l}{L},$$

де C - концентрація, моль/л; S - площа електродів; L - відстань між ними; l - рухливість іона.

Для конкретної пари електродів або стаціонарної комірки маємо:

$$W = K C l.$$

Якщо в розчині одночасно присутні декілька іонів, то його електропровідність буде величиною сумарною:

$$W = k \cdot (C_1 \cdot l_1 + C_2 \cdot l_2 + \dots + C_n \cdot l_n).$$

В *прямому кондуктометричному методі* вимірюють електропровідність за допомогою приладів з мостиком Кольрауша або кондуктометром. Реєструючий прилад може показувати залежно від величини - i . Будують калібровочний графік в координатах електропровідність (сила струму) – концентрація компонента. Потім визначають електропровідність розчину і за графіком знаходять його концентрацію. Пряма кондуктометрія широко застосовується з метою автоматизації контролю в різних безперервних виробництвах, аналізі розсолу та ін.

В *кондуктометричних титруваннях* слідкують за відносною зміною електропровідності в процесі титрування.

Кондуктометричне титрування перспективне для визначення кислот та лугів. Завдяки високій рухливості іонів водню та гідроксиду, метод відрізняється високою чутливістю. Часто використовують і реакції осадження.

Якщо соляну кислоту титрувати їдким натром, то спочатку електропровідність розчину велика внаслідок високої рухливості іонів водню. 82% провідності припадає на частку H^+ -іонів і лише 18% на частку хлориду. Електропровідність, зумовлена іонами хлориду, залишається постійною протягом титрування. Для іонів H^+ вона зменшується до точки еквівалентності. Іони водню замінюються іонами натрію, які мають дуже малу рухливість. Загальна електропровідність різко знижується. За точкою еквівалентності внаслідок появи іонів гідроксиду електропровідність значно збільшується.

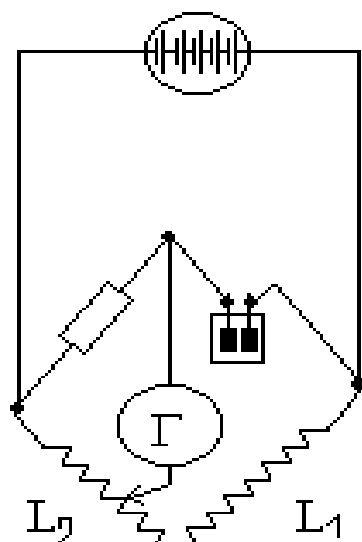


Рис.2.20 Схема приладу Кольрауша $R_x/R_{ст}=L_1/L_2$. $W=1/R_x$

Таблиця 2.10

Рухливість іонів "Г" ($C_m \cdot \text{см}^2/(\text{моль} \cdot \text{екв})$ при 25°C

Катіони	$1 \cdot 10^5$	Аніони	$1 \cdot 10^5$
H^+	362	OH^-	206
K^+	76	$1/2SO_4^{2-}$	83
NH_4^+	76	Br^-	81
$1/2Pb^{2+}$	73	J^-	80
$1/2Ba^{2+}$	66	Cl^-	79
$1/2Ca^{2+}$	62	$1/2CO_3^{2-}$	70
$1/2Mg^{2+}$	55	HCO_3^-	46
Na^+	39	$1/2C_2O_4^{2-}$	74
Ag^+	64		

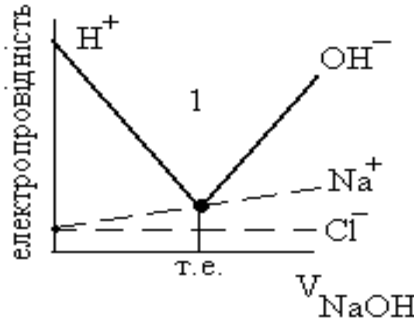
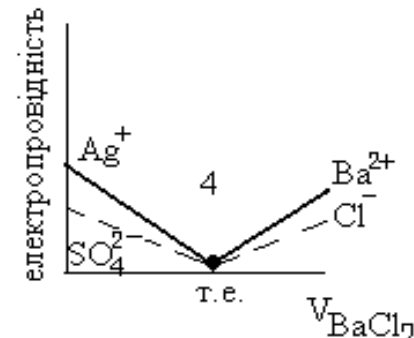
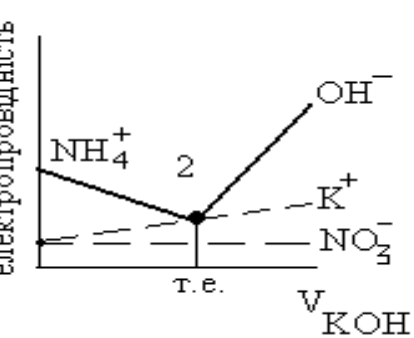
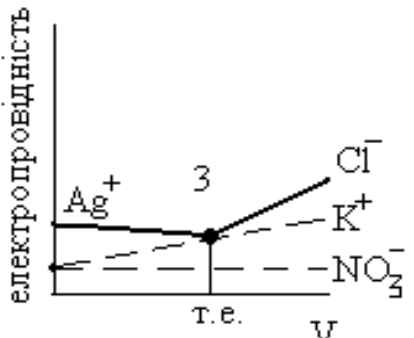
Заміливши об'єм NaOH, який витрачено на титрування, знаходять масу речовини:

$$m_A = \frac{C(1/z_B)V_B M(1/z_A)}{1000}, \text{ г}$$

До переваг метода кондуктометричного титрування можливо віднести високоточне вимірювання навіть в дуже розведених розчинах. В термостатичній комірці помилка для $1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ розчинів не перевищує 2%.

Таблиця 2.11.

Форми кривих кондуктометричних титрувань та їх складові

Реакції, що мають місце в розчині	Зміна електропровідності	Примітки
$\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$ Початкова електропровідність визначається H^+ і Cl^- $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KOH} \rightarrow \text{NH}_4\text{OH} + \text{KNO}_3$ Електропровідність після т.е. дорівнює: $W = k \cdot (\underset{3}{C_{\text{OH}^-}} \cdot \underset{3}{I_{\text{OH}^-}} + \underset{3}{C_{\text{K}^+}} \cdot \underset{3}{I_{\text{K}^+}} + \underset{3}{C_{\text{NO}_3^-}} \cdot \underset{3}{I_{\text{NO}_3^-}})$ $\text{AgNO}_3 + \text{KCl} \rightarrow \text{AgCl} \downarrow + \text{KNO}_3$ $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 \rightarrow 2\text{AgCl} \downarrow + \text{BaSO}_4 \downarrow$ утворюються дві малорозчинні сполуки	   	Чим слабша кислота, тим менша електропровідність у початковій точці. NH_4NO_3, NH_4Cl не можна відтитрувати NaOH або KOH через відсутність скачка титрування в звичайній титриметрії в присутності рН-індикаторів. Електропровідність в т.е. практично дорівнює "0".

Високочастотне кондуктометричне титрування

При накладенні на електроди напруги від джерела постійного струму (або змінного через перетворювач) метод кондуктометрії заснований на русі іонів в електричному полі. Для вимірювання електропровідності електроди занурюють в розчин. У випадку застосування високочастотних методів комірку з розчином розміщують між металевими пластинками або

всередині індукційної катушки. У випадку застосування високочастотних струмів електрохімічні процеси на електродах не проходять і залежність між силою струму та напругою визначається електрохімічними властивостями усієї хімічної системи, яка знаходиться між електродами. Хімічні зміни впливають на діелектричну проникність та питому електропровідність.

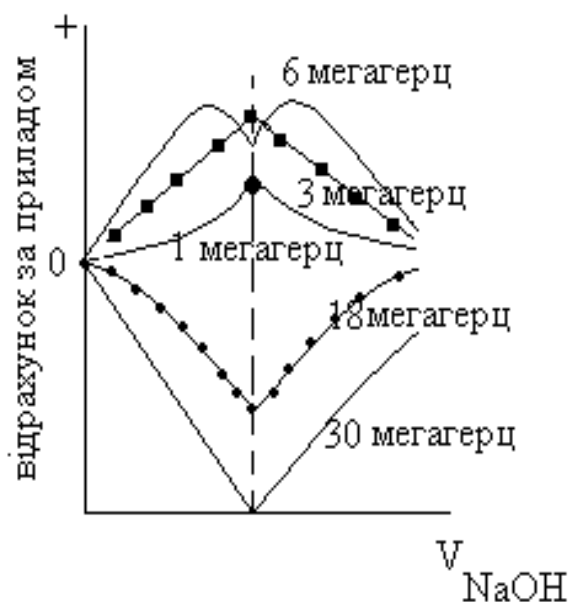


Рис.2.21. Вплив частоти на форму кривої титрування кислоти лугом

Повна провідність є сумою активної та реактивної провідностей. Високочастотне титрування водних розчинів електролітів - різновидність кондуктометрії. Точка еквівалентності при високочастотному титруванні визначається графічно. Форму кривих передбачити не можна, але вони мають різкі перегиби, які відповідають точкам еквівалентності.

Переваги високочастотного титрування:

1. Відсутність контактів металевих електродів з розчином, який досліджують.
2. Осади, що виділяються, не заважають проходженню струму (у випадку реакцій осадження у розчині).
3. Титрування можна проводити в неводних середовищах, що використовується в контролі синтезу органічних речовин.

Хроматографічний аналіз

Цей метод заснований на розподілі речовин між двома фазами, з яких одна нерухома (стаціонарна), а інша просувається щодо першої (рухома фаза). Для розподілу сумішей використовують різні фізико-хімічні властивості складових суміші та різні механізми сорбції: адсорбція і абсорбція твердою чи рідкою фазами; різна розчинність осадів; реакції іонного обміну; розподіл між двома рідинами, що не змішуються. Обов'язково беруть участь дві фази – тверда і рідка, тверда і газоподібна, або дві рідинні, що не змішуються.

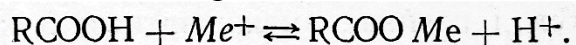
Різні варіанти хроматографії класифікують за делькома ознаками:

1. За агрегатним станом рухомих фаз – рідинна і газова. Газова хроматографія може бути розділена за агрегатним станом нерухомої фази на газотверду та газорідинну.
2. За механізмом поділу – іоннообмінна, адсорбційна, розподільна, осадова.
3. За способом проведення процесу чи апаратурного оформлення – крорнрчна, капілярна, площорнна (паперова і тонкошарова).

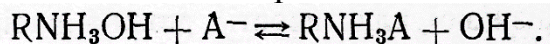
В іонообмінній хроматографії відбувається іонний обмін, тобто хімічна взаємодія активних груп твердої фази з іонами в розчині. Як сорбенти застосовують тверді речовини мінерального і органічного походження - *іоніти*.

В обмін з катіонами, називаються *катіонітами*, з аніонами – аніоніти. Найчастіше в якості катіонітів застосовуються оксиди алюмінію, лужний силікогель, природні алюмосилікати, фосфатцирконію, як аніоніти – оксид алюмінію, гідроксид цирконію та ін.

Огранічні іонообмінні сорбенти – це іонообмінні смоли. Їх одержують хімічною обробкою вугілля чи лігніну, а також шляхом конденсації чи полімеризації органічних сполук. Катіоніти зазвичай містять у своїх молекулах групи $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{PO}(\text{OH})_2$ чи $-\text{COOH}$ (фенолформальдегідні і полістирольні катіоніти). Катіоніти не розчиняються у воді. Взаємодія між катіонітом і катіонами солей виражається таким рівнянням:



Аніоніти являють собою поліаміни, які містять групи $-\text{NH}_2 = \text{NH}$ (аміноформальдегідні, поліамінові і полістирольні аніоніти). Аніоніти приєднують воду і поглинають аніони за рівнянням:



Процеси іонного обміну, виражені рівнянням (1) і (2), є оборотними.

При промиванні катіоніту, в якому іони водню заміщені катіонами металів, розчином кислоти, катіони вимиваються і переходять у фільтрат.

У катіонітах і аніонітах основою є матриця (R), що складається з нерозчинної хімічно інертної високомолекулярної речовини. З матрицею з'єднані іоногенні групи, здатні до обміну з іонами розчину. Частку фенолформальдегідного катіону можна представити у вигляді тіла неправильної форми, в якому сульфогрупи асоціоновані з однозарядним катіоном $[\text{R}(\text{SO}_3)_2]\text{H}_2$. Іонний обмін проходить за схемою:



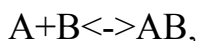
За ступенем іонізації іонообмінні смоли зазвичай підрозділяють на сильнокислотні чи слабкокислотні катіоніти і сильноосновні чи слабкоосновні аніоніти. Особливий інтерес становлять біполярні іонообмінні смоли -- амфоліти. Ці смоли проявляють властивості і катіоніту, і аніоніту. Такі іоніти дозволяють одержувати ультрачисту воду.

Іоніти, які застосовуються в аналітичній хімії, повинні бути високооднорідними за гранулометричним складом. Діаметр зерен від 0.15 до 1,0 мм. Для тонкошарової хроматографії та оснащення мікростовпчиків використовують порошкоподібні іоніти. Якість іонообмінних смол характеризується їх сорбційною місткістю та хімічною стійкістю. Активність сорбенту (чи його місткість) умовно характеризують кількістю електроліту, що поглинається одиницею маси чи об'єму сорбенту.

Молекулярно-адсорбційна хроматографія базується на здатності поверхні твердих тіл адсорбувати, тобто поглинати гази, пари чи розчинені речовини. Характер поглинання залежить від способу обробки адсорбенту і структури його активної поверхні, але більше за все - від структури речовини, що адсорбується. Найкращими сорбентами є вугілля і силікагель. Хоча питома поверхня цих адсорбентів однакова, за характером адсорбції вони істотно розрізняються. Вугілля поглинає з водяних розчинів органічні речовини набагато краще, ніж неорганічні, кислоту більшою мірою, ніж луги, а силікагель, навпаки, добре поглинає воду, неорганічні речовини і луги.

Відповідно до теорії Ленгмюра, на поверхні твердого тіла (адсорбенту) є силове поле, що здатне притягати молекули сторонніх речовин, причому на межі фаз утворюється насичений мономолекулярний адсорбційний шар. Адсорбовані молекули можуть відірватися від поверхні і переходити в рідку фазу і навпаки.

В результаті одночасного перебігу процесів адсорбції і десорбції встановлюється адсорбційна рівновага:



де А - молекула, що адсорбується; В - адсорбент; АВ - адсорбційна сполука.

Процес, що відбувається праворуч - адсорбція; процес, що відбувається ліворуч десорбція.

Молекулярно-адсорбційна хроматографія широко використовується для аналізу складних газових сумішей у нафтовій, газовій і коксохімічній промисловості, а також при аналізі продуктів харчової, парфумерної і фармацевтичної промисловості. Метод дає можливість визначати мікродомішки в межах концентрацій 10^{-4} - 10^{-8} %. В якості адсорбентів можна використовувати багато твердих речовин після їх здрібнювання та активації: сахароза, молочний цукор, целюлоза, крохмаль, оксид алюмінію, карбонат кальцію, оксид кальцію, силікагель, оксид цинку, оксид магнію, активований вуглець, синтетичні цеоліти, а також деякі природні матеріали, такі як різні сорти глини.

Розподільна хроматографія як вид аналізу засновується на різних величинах коефіцієнтів розподілу окремих компонентів між двома розчинниками, що не змішуються. Твердий носій просочується розчинником «нерухомий розчинник». Наприклад, просочують силікагель чи папір водою. Як нерухомий розчинник найчастіше беруть воду чи інші полярні рідини: сірчану кислоту, метиловий спирт. Другий розчинник, наприклад, хлороформ, пропускають через стовпчик носія - «рухомий розчинник». В якості рухомого розчинника використовують менш полярні рідини, що не змішуються з першими в будь-яких співвідношеннях. Спочатку обидва розчинники насичують один одним. Поділювану суміш речовин, розчинену в рухомому розчиннику, вводять у колонку і після того як розчин усмоктується у верхній частині колонки, починають промивання колонки чистим рухомим розчинником. При промиванні речовини суміші безупинно перерозподіляються між двома фазами, що не змішуються. Через те, що коефіцієнти розподілу різних компонентів суміші різні, швидкість пересування окремих компонентів неоднакова. Найбільшу швидкість має компонент суміші, у якого найбільший коефіцієнт розподілу (K):

$$K = C_{\text{рух}} / C_{\text{нерух}},$$

де $C_{\text{рух}}$ - концентрація розчиненої речовини в рухомій фазі; $C_{\text{нерух}}$ - її концентрації в нерухомій фазі.

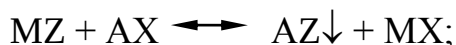
Якщо коефіцієнти розподілу окремих компонентів суміші розрізняються між собою достатньою мірою, то при промиванні стовпчика з'являються окремі зони чистих речовин, відбувається поділ суміші.

Зараз розподільну хроматографію широко використовують для аналізу газів. Такий вид хроматографії одержав назву рідинної хроматографії. В газорідинній хроматографії розподіл компонентів аналізованої суміші відбувається між газоподібною і рідкою фазами.

Тонкошарова хроматографія - різновид розподільної хроматографії, Поділ проводять на пластинах, які покривають тонким шаром оксиду алюмінію, силікагелю чи іншого сорбенту, що утримує нерухомий розчинник, У залежності від складу і властивостей рухомої і нерухомої фаз і механізму процесу в тонкошаровій і в паперовій хроматографії здійснюються практично усі види хроматографії.

В *осадовій хроматографії* для розподілу речовин використовують різну розчинність осадів. Колонки осадової хроматографії містять суміші носія і осаджувана. У якості носія застосовують високодисперсні речовини, що забезпечують добру фільтруємість розчину, але індиферентні до осаджувана і розчину, який хроматографується, Осаджувачами слугують речовини, здатні реагувати з аналізованим розчином з утворенням осадів різної розчинності, Носій механічно розтирають з осаджувачем, потім просочують розчином і висушують, чи просочують розчином осаджувана, не висушуючи.

Якщо через колонку пропускати суміш двох речовин AX і BX, які реагують з осаджувачем MZ, утворюючи осадки AZ і BZ, то процес схематично можна виразити таким чином:





Відношення концентрації іонів A^+ і B^+ у розчині дорівнює відношенню добутків розчинності осадів, що утворюються $[A^+]/[B^+] = \text{ПР}_{AZ}/\text{ПР}_{BZ}$.

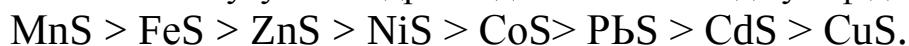
Якщо сіль BZ менш розчинна, ніж сіль AZ , то вона буде випадати в осад доки, поки відношення концентрації іонів A^+ і B^+ у розчині не стане рівним відношенню добутків розчинності обох солей. У верхній зоні відкладається менш розчинний осад, у нижній зоні знаходиться більш розчинний осад.

Носії для осадової хроматографії - силікагель, оксид алюмінію, гідроксид алюмінію, сульфат барію, крохмаль, пісок та ін. У якості осаджувача застосовують реагенти, що утворюють малорозчинні осадки. Наприклад, для поділу аніонів можна використовувати як осаджувач сіль срібла, наприклад, Ag_2SO_4 . Якщо Ag_2SO_4 пропускати через стовпчик розчину, що містить іони Cl^- і CrO_4^{2-} , то випадуть осадки: у верхній зоні - білий $AgCl$ і у нижній зоні жовтогарячий Ag_2CrO_4 .

За розчинністю малорозчинні осадки можна розташувати в ряд, що дозволяє вибрати осаджувач для поділу катіонів. Наприклад, ряд гідроксидів має такий вигляд:



Осаджувачем може слугувати гідроксид алюмінію. Ряд сульфідів такий:



Осаджувач - сульфід амонію чи натрію.

Осадову хроматографію використовують для маркірування сплавів. Розчиняють стружку аналізованого сплаву, розчин пропускають через колонку. Отриману хроматограму сплаву порівнюють з хроматограмами стандартних сплавів. Кожен сплав дає свою характерну хроматограму.

Існують і інші види хроматографії: адсорбційно-комплексуюча, окиснювально-відновна і електрохроматографія, які використовуються набагато рідше.

Розділ 3. ТЕХНІЧНИЙ АНАЛІЗ

3.1. Контроль виробництва пластмас

Для аналізу сировини, проміжних продуктів і товарної продукції на всіх підприємствах виробництва і переробки пластмас організується служба технічного аналізу і контролю. Найчастіше вона включає відділ технічного контролю (ВТК), центральну заводську лабораторію (ЦЗЛ) і цехові лабораторії.

Продукція, що випускається, повинна відповідати визначеним нормам. На Україні ці норми встановлюються державними стандартами - ДСТУ.

За призначенням видів і методів аналізу вони поділяються на маркіровочні і швидкісні (експрес методи). Маркіровочні аналізи повинні відрізнятися високою точністю. До них відноситься і арбітражний аналіз, який виконується для підтвердження кваліфікації товарної продукції. Швидкісні аналізи призначені переважно для спостереження за ходом технологічних процесів. Виконуються вони цеховими лабораторіями.

У технічному аналізі використовують хімічні, фізичні і фізико-хімічні методи. Найбільше застосовують титриметричний аналіз, який характеризується значною точністю і експресністю.

З розвитком нових галузей промисловості, автоматизацією виробничих процесів зростає значення прямого аналітичного контролю фізичними і фізико-хімічними методами, які виконуються за допомогою автоматичних приладів реєстраторів.

Фізико-хімічні методи складаються з електрохімічних і оптичних методів. До електрохімічних методів відносяться потенціометрія, полярографія, вольт-амперометричне титрування, кулонометрія, кондуктометрія та ін., основа яких розглянута раніше. До оптичних методів відносяться спектрометрія, фотометрія, рефрактометрія, нефелометрія. Особливе місце займає хроматографічний вид аналізу.

З фізичних методів варто назвати такі: визначення щільності, в'язкості, температури краплепадіння, кипіння, плавлення, затвердіння.

Добір і приготування проб для аналізу. Технічні продукти, як правило, не бувають однорідними. Тому добір проби і правильна її підготовка для аналізу мають винятково важливе значення. Невелика кількість речовини, узятої для аналізу із загальної маси, що відповідає середньому складу випробовуваного продукту називається *середньою пробою*.

Метод добору проби залежить від агрегатного стану і ступеня однорідності речовини. Підготовка речовини для аналізу включає добір первинної і лабораторної проб. При доборі первинної проби твердої, сипучої речовини беруть для аналізу приблизно в рівних кількостях цю речовину з різних місць (знизу, зверху, із середини і з боків) за допомогою спеціального пристосування - щупа. Первинна середня проба твердих матеріалів може важити кілька кілограмів.

У лабораторії проба подрібнюється, перемішується і зменшується. Найбільш надійними способами зменшення є спосіб "кільця" і "конуса" з подальшим квартуванням. Середню пробу рідини беруть спеціальним пробовідбірником, конструкція якого залежить від виду аналізованої рідини. Щоб правильно розрахувати вміст основного компонента аналізованого продукту, насамперед визначають вміст у ньому води.

У речовинах стійких до підвищеної температури вологу визначають висушуванням до постійної маси. Швидко і точно визначити будь-які кількості H_2O у різних неорганічних і органічних речовинах дозволяє метод Фішера. Задовільні результати визначення води в смолах і прес порошків, а також у багатьох органічних сполуках забезпечує метод Діна і Старка.

3.1.1. Особливості розрахунків у титриметричних методах, застосовуваних у технічному аналізі

Оскільки в титриметрії вміст речовини, що визначається, розраховують за об'ємом титранту, концентрація титранту повинна бути визначена з максимальною точністю. У випадку "приготованих" розчинів титр або нормальність яких встановлювалась за вихідними речовинами, вводиться поправочний коефіцієнт K . Поправочний коефіцієнт виражає відношення фактичної концентрації розчину до заданої:

$$K = \frac{C\left(\frac{1}{Z} A\right)_{\text{факт}}}{C\left(\frac{1}{Z} A\right)_{\text{заданої}}}$$

Поправочний коефіцієнт може мати значення в межах: $1 \geq K \geq 1$. Бажано щоб поправочний коефіцієнт відрізнявся від одиниці не більше ніж на $\pm 10\%$.

У виробничій лабораторній практиці концентрацію розчину титранту виражають у грамах речовини, що відповідає 1 мл титранту, тобто у вигляді складних титрів.

Якщо, наприклад $T_{A/B} = 0,0012$ г/мл, то це означає, що $1,2 \cdot 10^{-3}$ г визначеної речовини "В" реагує з 1 мл титранту "А". Складний титр розраховується відносно заданої концентрації розчину, який титрує.

Таким чином, для 0,1н $KMnO_4$ робочі титри за щавлевою кислотою і залізом (II) відповідно дорівнюють:

$$T_{\frac{KMnO_4}{H_2C_2O_4}} = \frac{C\left(\frac{1}{5} KMnO_4\right)M\left(\frac{1}{2} H_2C_2O_4\right)}{1000} = \frac{0,1 \cdot 90}{1000} = 9,00 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл};$$

$$T_{\frac{KMnO_4}{Fe}} = \frac{C(\frac{1}{5} KMnO_4)M(Fe)}{1000} = \frac{0,1 \cdot 55,8}{1000} = 5,58 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл};$$

Ці цифрові значення і вводяться у формули для розрахунку масової частки щавлевої кислоти, так у першому випадку:

$$\omega_{H_2C_2O_4} = \frac{9,0 \cdot 10^{-3} \cdot K \cdot V_{KMnO_4} \cdot 100}{m_{нав}},$$

де K - поправочний коефіцієнт до 0,1н розчину $KMnO_4$.

При виконанні аналізів крім основних титрувань розчинів досліджуваних об'єктів завжди проводиться контрольне чи "холосте" титрування, для якого замість визначаємої речовини в розчинник додається H_2O і цю пробу проводять через усі стадії аналізу. У методах, до яких входять елементи зворотного титрування, отримані результати контрольного дослідження практично показують який об'єм титранту витрачається на реакцію із загальним (сумарним) об'ємом допоміжного реагенту, залишок якого потім і визначається. Тому замість розрахункової формули, яка зустрічалась найчастіше, а саме:

$$\omega_A = \left(\frac{C_1 \cdot V_1}{1000} - \frac{C_2 \cdot V_2}{1000} \right) \cdot \frac{M\left(\frac{1}{Z} A\right) \cdot 100}{m_{нав}},$$

застосовують таку формулу:

$$\omega_A = \frac{(V_3 - V_2) \cdot K \cdot T_{сл} \cdot 100}{m_{нав}},$$

де V_3 – об'єм титранта, який витрачається на контрольний дослід;

V_2 - об'єм того ж титранта, який пішов на титрування залишку допоміжного реагенту;

K – виправлення коефіцієнт титранту чітко заданої концентрації.

$T_{сл}$ – складний титр розчину титранту, який відповідає масі визначаємої речовини, що реагує з 1 мл титранту заданої концентрації.

3.1.2 Аналіз окремих видів сировини

У виробництві синтетичних смол і пластичних мас аналізу піддаються:

1. Багатоатомні спирти (табл. 3.1, №1,2);
2. Альдегіди (№3-5);

3. Карбонові кислоти, їх ангідриди і складні ефіри (№7-9);
4. Похідні бензолу (№10-13);
5. Азотутримуючі компоненти (№14-16);
6. Ініціатори (№17-20);
7. Пластифікатори (№21);
8. Технічна вода (№22 а, б, у, г)

У багатьох випадках проведення аналізу вимагає значних витрат часу, тому що окислювально-відновне розкладання, омилення, естерифікація та ін. процеси, які проводять перед титруванням (у методі зворотного титрування чи заміщення) тривають протягом від 15 хв до 2-3 годин.

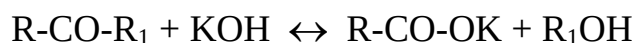
В аналізі карбонових кислот, їх ангідридів і ефірів визначають умовні хімічні показники: кислотне та ефірне число і число омилення.

Кислотним числом називається кількість мг гідроксиду калію, необхідної для нейтралізації вільних кислот, які містяться в 1 г аналізованої речовини. Кислотне число зазвичай визначають для смол, складних ефірів і воно часто служить характеристикою якості готової продукції.

Відтитрувавши кислоти, після розчинення наважки зразка, спиртовим розчином 0,1м КОН розрахунок кислотного числа проводять за формулою:

$$K.Ч. = \frac{5,6 \cdot K \cdot V_{KOH}}{m_{нав}}$$

Число омилення відповідає кількості мг КОН, необхідної для нейтралізації вільних кислот і омилення ефірів:



які містяться в 1 грамі аналізованої речовини. Швидкість реакції омилення залежить від температури.

Ефірне число (Ч.О.) відповідає кількості мг КОН, необхідної для омилення складних ефірів, що містяться в 1 грамі вихідної речовини:

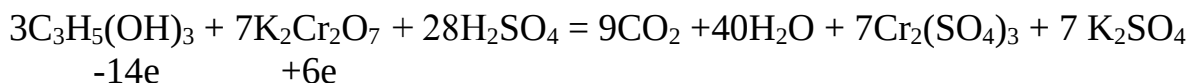
$$E.Ч. = Ч.О. - K.Ч.$$

Для визначення цих трьох величин титрування проводять поступово. Спочатку на холоді відтитровують вільні кислоти, потім проводять омилення при високій температурі, додаючи надлишок спиртового розчину гідроксиду калію (при цьому підключають зворотний холодильник). Після охолодження надлишок лугу відтитровують HCl у присутності фенолфталеїна.

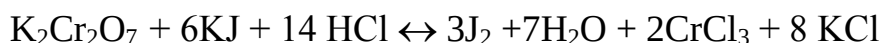
Згідно з даними, наведеним у табл. 3.1, найбільш поширені в технічному аналізі пластмас методи з використанням біхромату калію, як окислювача, із наступним визначенням надлишку $K_2Cr_2O_7$ йодометричним методом; а також різні варіанти броматометрії.

Схема аналізу з застосуванням $K_2Cr_2O_7$ має наступний вигляд:

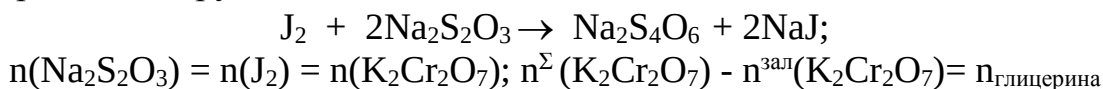
1. Наважку аналізованої речовини, наприклад - гліцерину, переносять у конічну колбу, додають точно обмірюваний об'єм $K_2Cr_2O_7$ і H_2SO_4 (1:4). Суміш нагрівають на водяній бані на протязі 2-х годин.



2. Після охолодження вміст колби переносять у мірну колбу на 500 мл, акіквотний об'єм переносять у конічну колбу, додають 10% KJ і HCl.



3. Через три - п'ять хвилин отриману суміш відтитровують 0,1н розчином тіосульфату натрію в присутності крохмалю, що додається наприкінці титрування.



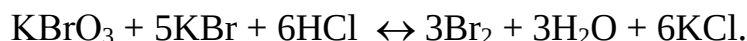
4. Одночасно в тих же умовах проводять контрольний дослід (операції 1-3), додаючи замість досліджуваного розчину 20 мл води.

5. Вміст гліцерину розраховують за формулою:

$$\omega_{\text{глиц}} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0,006578 \cdot V_K \cdot 100}{V_n \cdot m_{\text{нав}}},$$

де V_1 і V_2 - об'єми 0,1н тіосульфату натрію, витраченого в контрольному досліді і основному відповідно; K - поправочний коефіцієнт для 0,1н розчину тіосульфату натрію; m - наважка гліцерину; 0,006578 - складний титр тіосульфату натрію, тобто кількість гліцерину, яка відповідає 1 мл точно 0,1н розчину тіосульфату натрію. Наведена схема включає фрагменти зворотного титрування і методу заміщення.

У бромометричних визначеннях використовується як окислювач і як бромуючий реагент бромід-броматна суміш, яка є стійкою в нейтральних середовищах і вивільняє вільний бром при підкисленні розчинів:



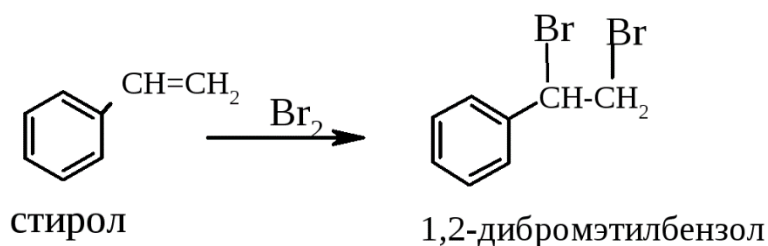
Таблиця 3.1

Аналіз окремих видів сировини виробництва пластмас

№ п/п	Найменування продукту	Метод Аналізу	Процеси lim швидкість аналізу	Робочі розчини, прилади	Примітки
1	2	3	4	5	6
1 2	Етиленгліколь Гліцерин №1,2	Окисно-відновне титрування Окисн-від тит-ва Рефрактометрія	Відновлення продукту біхроматом калію, τ=2ч. — // —	K ₂ Cr ₂ O ₇ , KJ, Na ₂ S ₂ O ₃ — // —	Сполучення методів "залишку і заміщення" Z _{етиленгл.} = 10 Z _{глицерина} = 14
3 4	Формальдегід Фурфурол	Кислотно-основне Окис.-відновне титрування	Швидкі методи визначення	Na ₂ S ₂ O ₃ і HCl	Сульфітний метод
				Na ₂ S ₂ O ₃ і J ₂	Йодометрія, методи заміщ-ня
5	Метиловий спирт в формальдегіді	Окисно-відновне титрування	Відновлення спирта K ₂ Cr ₂ O ₇	K ₂ Cr ₂ O ₇ , KJ, Na ₂ S ₂ O ₃	Z _{CH₃O} = 10
6	H ₂ C ₂ O ₄ и HNO ₃ в адіпіновій кислоті	Red-Ox титрування Кислотно-основне титрування	Пряме титрування Відновлення азота (HNO ₃) в аміак	KMnO ₄ Плав Девара, NaOH, HCl	HNO ₃ → NH ₃ NH ₃ + HCl → NH ₄ Cl NaOH+HCl →
7	Фталевий альдегід	Кислотно-основне титрування	Реакція етерифікації	NaOH, C ₂ H ₅ OH	Титрують продукт етерифікації - фталеву кислоту
8	Акрилова кислота, її альдегіди та ефіри	Кислотно-основне титрування	Швидке Реакція омилення	Спирт, КОН Спирт, КОН	Титрують надлишок КОН
		Red-Ox, бромовання	Бромовання, τ = 30 хв	KBr, KBrO ₃ , HCl, Na ₂ S ₂ O ₃	Продукт Br ₂ переводять в J ₂ і відтитровують тіосульфатом
9	Вінілацетат	Red-Ox, бромовання	— // —	Бромна вода, HCl, Na ₂ S ₂ O ₃	16г Br ₂ в 1 літрі
10	Аром. аміни, анілін	Red-Ox, йодометрія	Диазотування t, ↓	NaNO ₂ , KJ	Образование соли диазония
11 12 13	Фенол Резорцин Стирол N II - 13	Red-Ox, бромовання — // — — // — Спектрофотометрія	Бромовання, τ = 30 хв В близькій УФ області фенол, резорцин і стирол поглинають світло	KBr, KBrO ₃ , HCl, Na ₂ S ₂ O ₃	Надлишок Br ₂ визначають йодометричним титруванням λ = 313 нм l = 5 мм

1	2	3	4	5	6
14	Мочевина	Кислотно-основне титрування	Гідроліз мочевины в сірчаній кислоті	Формалін, H ₂ SO ₄ , NaOH	CO(NH ₂) ₂ → (NH ₄) ₂ SO ₄ → H ₂ SO ₄ → Na ₂ SO ₄
	Fe ²⁺ в мочевині	Фотометрія		NH ₄ SCN	Fe ²⁺ → Fe ³⁺ → Fe(CNS) ³⁻ ₆
15	Меламін	Гравіметрія	Тривалість аналізу 3-4 години	Пікринова кислота	Пікрат меламіна висушують при t –110 ⁰
16	Уротропін	Кислотно-основне титрування	Кислотний гідроліз, τ = 2 ч	H ₂ SO ₄ , NaOH	Залишок H ₂ SO ₄ , титрують NaOH
17	Акрілонітріл	Кислотно-основне титрування	Переведення азота (CH ₂ =CH-CN) в NH ₃	H ₂ SO ₄ , NaOH CuSO ₄	Залишок HCl не зв'язаним в NH ₄ Cl титрують NaOH
		Потенціометрія	Взаємодія с Na ₂ SO ₃ , τ=30 хв.	Na ₂ SO ₃ , HCl	Титрують продукт реакції NaOH HCl
18	Перекис бензола	Окислювально-відновне титрування	Окислювально-відновні реакції τ=25 хв.	KJ, Na ₂ S ₂ O ₃ — // — соль Мора, KMnO ₄	Метод заміщення, індикатор крахмал..
19	Перекис водню				Відтитровують надлишок Fe ²⁺
20	Пірсульфат амонію				
21	Визначення кислотного числа і числа омилення в пластифікаторах	Кислотно-основне титрування	Швидке	Етиловий спирт, КОН	$K.Ч. = \frac{5,6 \cdot K \cdot V_{\text{KOH}}}{m_{\text{нав}}}$
			Реакція омилення		Зі зворотнім холодильником
22.	При аналізі технічної води знаходять:				
	А. Масу сухого залишку	Гравіметрія	Швидке визначення	V(H ₂ O) = 20мл	Випарювання на водяній бані
	Б. Окислюваність	Red-OX титрування		KMnO ₄ , H ₂ SO ₄ , H ₂ C ₂ O ₄	Залишок KMnO ₄ титрують H ₂ C ₂ O ₄
	В. Жорсткість: Загальну, Карбонатну, Некарбонатну	Комплексометрія		Na ₂ [H ₂ Tp], ЕХЧ. Т	На фоні аміачного буферного розчину
		Кислотно-основний метод		HCl, метилоранж	В мілімольеквівалентах
	Вміст Fe	Фотометричний метод		NH ₄ SCN	[Fe(CNS) ₆] ³⁻ , метод розрахунку по каліброваному графіку

©5terka.com



По витіканню зазначеного часу в колбу швидко вливають 10% розчин калій йодиду і залишають на 10 -15 хв у темному місці. Залишок Br_2 , який не вступив у реакцію зі стиолом, реагує з йодистоводневою кислотою з виділенням вільного йоду:



Розрахункова формула має вигляд:

$$\omega_{\text{фенола}} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0,001568 \cdot V_K \cdot 100}{V_n \cdot m_{\text{нав}}},$$

Для приготування 0,1н бромід-броматного розчину потрібно 2,8 г бромата калію і 12 г броміду калію розчинити у воді в мірній колбі місткістю 1000,0 мл і довести до мітки дистильованою водою.

Для визначення азоту в азотовмісних органічних реагентах, азотній кислоті та ін. речовинах застосовують широко розповсюджений метод

К'ельдаля. У цьому методі проводять відновлення азоту будь-якого ступеня окислювання до аміаку, останній уловлюється розчином хлористоводневої кислоти, залишок кислоти відтитровують стандартним розчином лугу. Для проведення аналізу використовують прилад К'ельдаля (рис. 3.1)

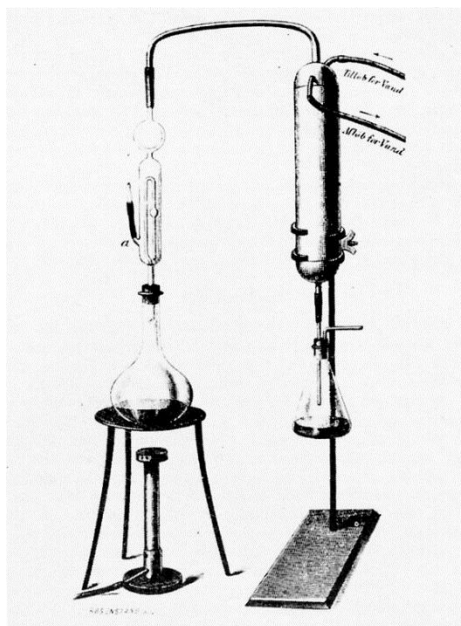
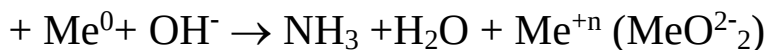


Рис 3.1. Прилад К'ельдаля. (колба К'ельдаля, лійка для додавання NaOH, газовий пальник, зворотний холодильник, конусна колба з HCl, для поглинання аміаку).

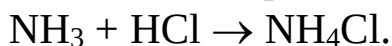
При проведенні аналізу в круглодонну колбу переносять навішення обумовленої речовини, додають етанол чи інший розчинник і вносять сплав Девара. Колбу закривають пробкою з лійкою для додатка 6н NaOH і з відводом для зворотного холодильника. У приймач наливають 25 мл 0,1н хлороводневої кислоти.

Через лійку додають гідроксид натрію. Відгонку ведуть на протязі 30 хвилин.

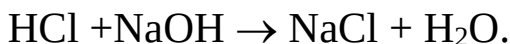
76



Виймають трубку холодильника (4) із приймача (5) у який пройшла реакція:



Припиняють нагрівання реакційної суміші (1) і відтитровують залишок хлористоводневої кислоти 0,1м розчином гідроокису натрію:



Одночасно ставлять контрольний досвід. Вміст азоту розраховують за формулою:

$$\omega_N = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0,0063 \cdot V_K \cdot 100}{m_{нав}}$$

3.1.3. Аналіз окремих видів целюлози і сировини для їх виробництва

Целюлоза високомолекулярна речовина, склад якої виражається формулою $(C_6H_{10}O_5)_n$, вона є головною складовою частиною рослинних кліток. В органічних розчинниках і у воді нерозчинна, а розчиняється в реактиві Швейцера (аміачний розчин окису міді). Важливою характеристикою целюлози являється її в'язкість.

При взаємодії водно-лужних розчинів найбільш деструктивна частина її розчиняється. Однією з основних характеристик целюлози є вміст у ній α -целюлози, нерозчинної при 20° у 17,5% розчині NaOH.

Ланцюг целюлози закінчується альдегідною групою, що володіє відновними властивостями. Чим більше деструктований ланцюг, тим сильніше відновна дія. Відновна здатність целюлози визначається умовним показником - *мідним числом*, а також йодним числом.

При аналізі целюлози визначають:

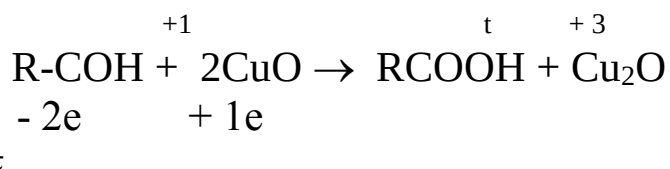
1. Вміст вологи гравіметричним методом;
2. Вміст α -целюлози - гравіметричне визначення після обробки навішення 17,5% розчином NaOH;
3. Масові частки β - і γ -целюлози. Метод заснований на окислюванні проби біхроматом калію, після визначення α -форми:



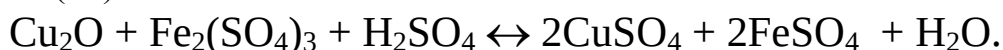
і відтитруванні надлишку $K_2Cr_2O_7$ йодометричним методом;

4. Вміст альдегідних груп за значеннями мідного і йодного числа.

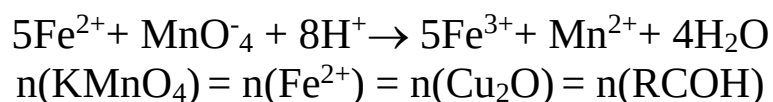
Мідне число - кількість міді в 1 гр., відновленої з Cu(II) у Cu(I) при взаємодії з 100 г целюлози.



Осад целюлози і Cu_2O відфільтровують, промивають і обробляють розчином Fe(III):



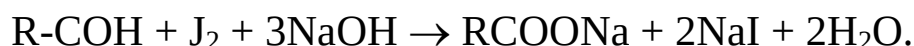
Сіль, що утвориться, $FeSO_4$, титрують розчином $KMnO_4$.



$$M.Ч. = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0,0063 \cdot 100 \cdot 100}{(100 - W) \cdot m_{нав}}$$

де W - вологість целюлози; 0,0063 - кількість міді відповідна 1 мл точно 0,1н KMnO_4 .

Йодне число - відповідає кількості мл 0,1н J_2 витраченої на окислювання альдегідних груп у 1 гр. целюлози. Йод у лужному середовищі окисляє альдегідні групи:



Залишок йоду титрують 0,1н розчином тіосульфату.

У випадку аналізу ефірів целюлози визначають вологу, кількість зв'язаної і незв'язаної оцтової кислоти, зольність і кількість зв'язаної сірчаної кислоти, застосовуючи гравіметрію і кислотно-основне титрування відповідно.

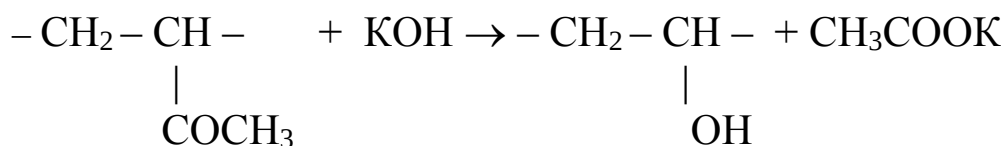
3.1.4. Аналіз окремих видів полімерів синтетичних смол і пластичних мас

Однією з основних характеристик лінійних полімерів являється їх молекулярна маса. Класичні методи визначення молекулярної маси полімерів - хімічний, ебуліоскопічний, осмометричний та інші вимагають спеціальної апаратури і дуже трудомісткі. У практиці широко розглянутий віскозиметричний метод.

При аналізі *поліолефінів* визначають щільність, показник плинності розплаву, масову частку летучих речовин, температуру крижкості і діелектричні показники. Для *стиролу* - щільність, плинність, ударну в'язкість.

У полівінілацетаті, спирті та ефірах крім загальних показників знаходять зміст деяких функціональних груп. (таблиця 3.2)

Для визначення ацетатних груп здійснюють омилення продукту спиртовим розчином гідроксиду калію:



Надлишок KOH титрують хлористоводневою кислотою. Паралельно проводять і контрольний дослід.

Таблиця 3.2

Аналіз окремих видів полімерів, синтетичних смол і пластичних мас.

№ п/п	Найменування продукту	Обумовлені функціональні групи	Метод аналізу	Процеси lim швидкість аналізу	Примітки
1	Полівінілацетат	Ацетатні	Кислотно-основне титрування	Омилення продукту. $\tau = 3$ год.	Метод зворотного титрування залишку KOH+HCl
2	Полівініловий спирт	Ацетатні	Кислотно-основне титрування	Омилення	У присутності фталевого ангідриду і піридину (фталірування)
		Гідроксильні		Етерифікація $\tau = 3$ год.	
3	Полівінілацеталь	Ацетатні	Кислотно-основне титрування	Омилення	Метод "залишку"
		Гідроксильні		Етерифікація	Метод заміщення
		Ацетальні		Гідроліз продукту окисдуванням карбонільної групи солянокислим гідроксиламіном	Хлористоводневу кислоту, що виділяється, титрують 0,5м розчином NaOH.
	*Кількість ацетальних груп, які відповідають 0,5м розчину NaOH в полівінілбутералі — 0,044 в полівінілетиралі — 0,030 в полівінілформалі — 0,023				

Вміст ацетатних груп, їх масову частку

Вміст ацетатних груп, їх масову частку, обчислюють за формулою:

79

$$\omega_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0,0295 \cdot 100}{m_{\text{нав}}}, \%$$

де V_1 і V_2 об'єми HCl , які пішли на титрування контрольного досвіду і основної проби; K - поправочний коефіцієнт для 0,5н розчину хлористоводневої кислоти; 0,0295 - масова кількість ацетатних груп, що відповідають 1мл 0,5н розчину HCl .

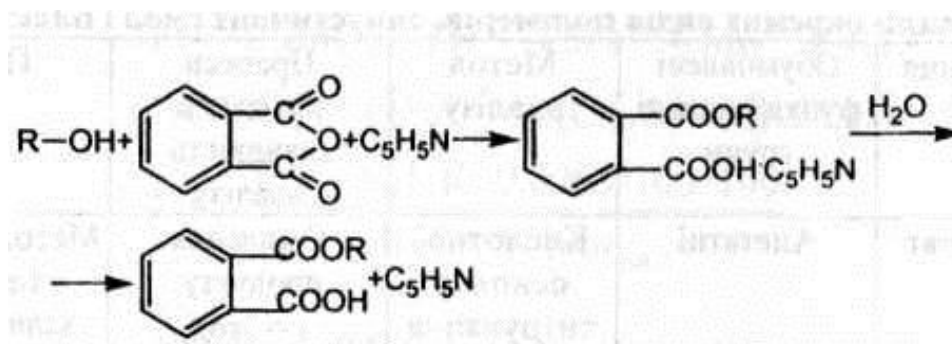
Складний титр HCl , що дорівнює 0,0295, розраховується таким чином:

$$T_{\frac{\text{HCl}}{\text{CH}_3-\text{COO}^-}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot M_{(\text{CH}_3\text{COO}^-)}}{1000} = \frac{0,5 \cdot 59}{1000} = 2,95 \cdot 10^{-3} = 0,0295, \text{ г/мл}$$

У полівініловому спирті ідентифікують не тільки ацетатні групи, але і гідроксильні - основної функціональної групи спиртів. Найбільш

розповсюджений метод етерифікації гідроксильних груп полівінілового спирту фталевим ангідридом у присутності піридину.

Реакція проходить за схемою:



Кислоту, що виділилася, титрують 0,5н розчином гідроксиду натрію в присутності фенолфталеїну.

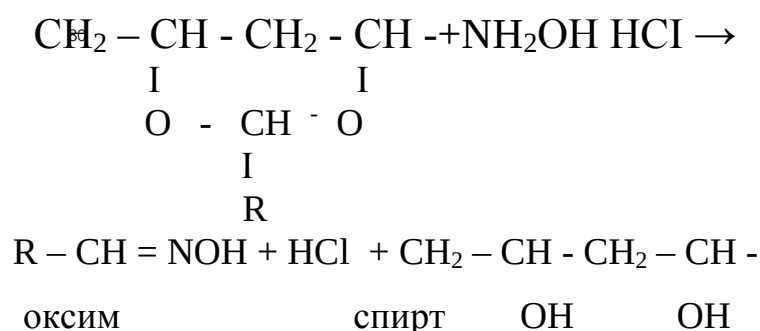
Вміст гідроксильних груп (%) знаходять за формулою:

$$\omega_{OH^-} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0,0085 \cdot 100}{m_{нав}},$$

де 0,0085 - масова кількість гідроксильних груп відповідне 1мл точно 0,5м розчину NaOH.

$$T_{\frac{NaOH}{OH^-}} = \frac{C_{NaOH} \cdot M_{(OH^-)}}{1000} = \frac{0,5 \cdot 17}{1000} = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл}$$

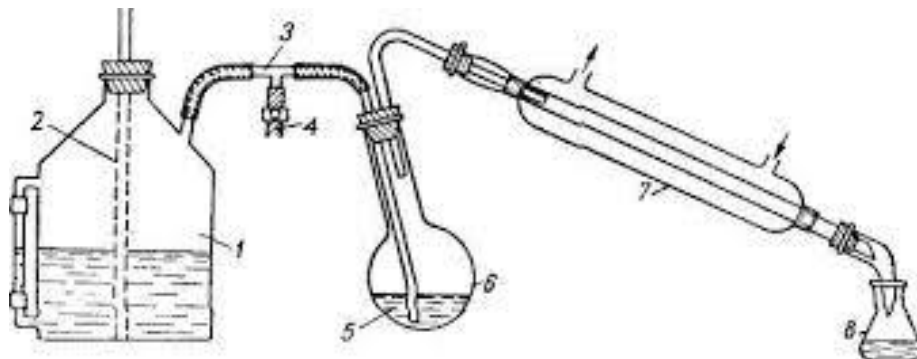
У полівінілацетатах для визначення кількості ацетатних груп використовують гідроліз продукту з одночасним окисдуванням карбонільної групи солянокислим гідрозіном.



Продукт реакції - хлористоводневу кислоту відтитровують лугом.

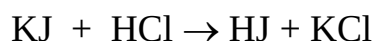
У випадку аналізу фенольно-альдегідних смол визначають вміст вільного фенолу, формальдегіду, бромного числа і кількість метилових груп у резольній смолі, в'язкість, температуру краплепадіння, час отвердіння.

При визначенні *вільного фенолу* і формальдегіду наважку здрібненої смоли розчиняють у спирті. Емульсію переганяють з водяною парою (рис3.2) в іншу мірну колбу (2).

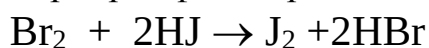


При цьому відгонюється вільний фенол і формальдегід. По закінченню відгону розчин у мірній колбі розбавляють водою до мітки. Відбирають аліквотний об'єм дистилату в конічну колбу з притертою пробкою, додають бромід-броматний розчин і соляну кислоту. Швидко закривають пробкою і витримують 20 хвилин.

При наявності надлишку бром у бромирование йде до утворення трибромфенолброму. Далі додають розчин КІ (10%), який в кислому середовищі перетворюється НІ:

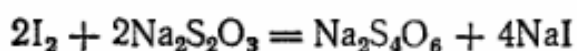
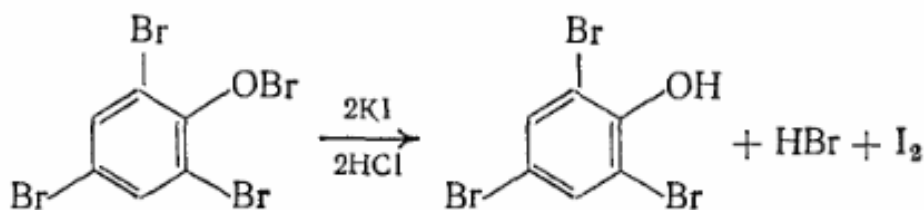
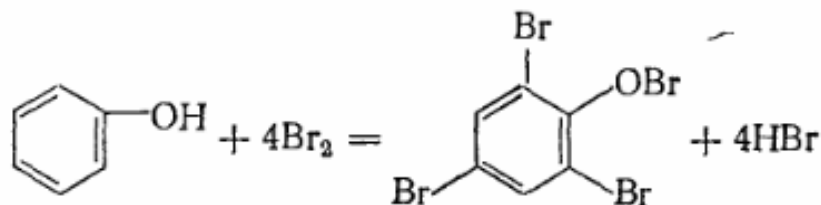
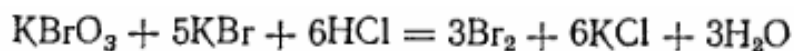


Йодиста кислота реагує з трибромфенолбромом і надлишком бром у:



залишок

У реакційному об'ємі проходять процеси:



Вільний *формальдегід* теж визначають з отриманого дистиляту. Його окислюють у лужній середі реактивом Несслера:

$$\overset{0}{\text{CH}_2\text{O}} + \text{K}_2\text{HgI}_4 + 3\text{KOH} \rightarrow \overset{+2}{\text{HCOOK}} + \overset{-2\text{e}}{\text{Hg}} + \overset{+2\text{e}}{\text{Hg}} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{KJ}$$
$$\text{Hg}^0 + \text{J}_2 + 2\text{KJ} \rightarrow \text{K}_2\text{HgI}_4.$$

Визначення *бромного числа* по методу Петрова містить у собі розчинення смоли у водяному розчині луку протягом 24 год., осадження її розчином кислоти і визначення кількості бром у приєднуючого до низькомолекулярних продуктів, що знаходиться у фільтраті.

$$B.U. = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0,0799 \cdot 100}{m_{vae}},$$

Аналіз на вміст метилольних груп заснований на конденсації фенолоспиртів з великим надлишком фенолу в присутності HCl з утворенням похідних дифенілметана. Надлишок не прореагувавшего фенолу відганяють з водяною парою і визначають бромід-броматним методом з йодометричним закінченням. Для *фенолпластов* аналіз містить у собі визначення щільності, теплової кінети, міцності і діелектричних показників, плинності і усадки. За допомогою хімічних методів передбачається визначення вмісту вільного фенолу, уротропіну і вологи.

У мочевиноформальдегідних смолах крім "життєздатності" знаходять вміст сечовини, вільного формальдегіду і метилольних груп.

3.2. Аналітичний контроль у виробництві неорганічних речовин

Аналітичний контроль у виробництві неорганічних речовин характеризується рядом специфічних особливостей:

- різноманітністю джерел сировини;
- значним числом стадій виробництва;
- точною фіксацією хімічного складу кінцевого продукту для забезпечення його відповідності до державних стандартів та ін.

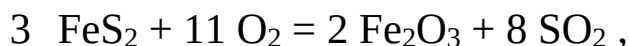
Завданням контролю виробництва є одержання точної інформації про всі основні показники, які визначають хід виробничого процесу. Отриману інформацію використовують для управління процесом. Істотно впливає на показники виробництва якість вихідної сировини. Тому всю сировину, яка надходить, аналізують, визначаючи в ній вміст основної речовини і домішок, головним чином тих, які небажані для даного процесу. Результати аналізу використовують для технологічних розрахунків.

Контроль виробництва здійснюють методами технологічного аналізу. При виборі методів аналізу враховують вимоги, які пред'являються виробництвом до точності результатів та експресності аналізу. Звичайно при контролі технологічного процесу інколи не прагнуть до одержання максимальної точності результатів, якщо це пов'язано з ускладненням методу аналізу, тому що в даному випадку вирішальне значення має швидкість одержання результатів. Вчасно отримана інформація про хід виробничого процесу дає можливість оперативно вжити заходів у разі відхилення від норм технологічного регламенту.

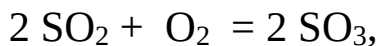
Серед великої кількості виробничих процесів одержання неорганічних речовин значну роль відіграють процеси виробництва кислот, луг, солей, мінеральних добрив.

3.2.1. Аналітичний⁸³ контроль виробництва сірчаної кислоти

Процес одержання сульфатної кислоти складається з трьох стадій:
- одержання SO₂ випалом сірчаного колчедану в спеціальних печах:



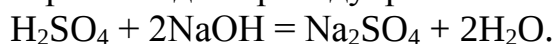
- окислювання SO₂ в SO₃ на поверхні каталізатора (платина, оксид ванадію V₂O₅ чи сульфат ванадію VOSO₄) при високій температурі:



- одержання сульфатної кислоти поглинанням SO₃ концентрованою сульфатною кислотою.

У ході технологічного процесу важливим є визначення вмісту сірки у вихідній сировині, вмісту SO_2 і SO_3 у газах і встановлення концентрації отриманої сульфатної кислоти.

Визначення сірки в колчедані. Визначення сірки в колчедані полягає в тім, що наважку колчедану близько 0,5 г обпалюють у тоці повітря в трубчастій печі, а сірчистий газ, який при цьому виділяється, поглинають і окислюють розчином перекису водню, $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4$, сульфатну кислоту, що утворюється, титрують стандартним розчином лугу з індикатором метиловим червоним до переходу рожевого забарвлення в жовте:



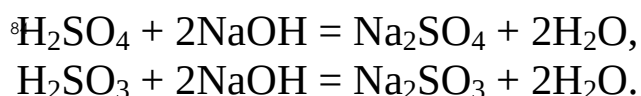
Масову частку сірки в колчедані розраховують за формулою:

формулою:

$$\omega_s (\%) = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot M\left(\frac{1}{2} S\right) \cdot 100}{1000 m_{\text{нав}}}.$$

Визначення SO_2 і SO_3 у газах сульфатнокислого виробництва. Для визначення SO_2 і SO_3 певну кількість газової суміші поглинають водою. Добір газу здійснюють за допомогою колби, заповненої водою. Кількість газу, узятото для аналізу, визначають за кількістю витиснутої з колби води. Невелику кількість води, що залишилася в колбі для відбору проб, використовують для поглинання SO_2 і SO_3 ; у результаті в колбі утворюється розчин сульфатної і сульфітної кислот.

Отриманий розчин титрують спочатку розчином лугу з індикатором фенолфталеїном до появи рожевого забарвлення і визначають об'єм лугу, який пішов на титрування суми H_2SO_4 і H_2SO_3 :



Сульфіт натрію, що утворюється, відтитровують розчином йоду з індикатором крохмалем до появи синього забарвлення:



Кількість SO_2 і SO_3 (г) у перерахуванні на SO_3 знаходять за формулою:

$$m_{\text{SO}_2+\text{SO}_3} = \frac{C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot M\left(\frac{1}{2} \text{SO}_3\right)}{1000}$$

Кількість SO₂ (г) розраховують за рівнянням:

$$m_{SO_2} = \frac{C\left(\frac{1}{2}I_2\right) \cdot V_{I_2} \cdot M\left(\frac{1}{2}SO_2\right)}{1000}$$

Знайдену кількість SO₂ перераховують на SO₃:

$$m'_{SO_3} = \frac{m_{SO_2} \cdot M(SO_3)}{M(SO_2)}$$

А вміст SO₃ визначають за різницею:

$$M(SO_2 + SO_3) - m'(SO_3) = m(SO_3).$$

Для визначення складу газу в об'ємних частках (%) спочатку розраховують вміст SO₂ і SO₃ в об'ємних одиницях:

$$V_{SO_2} = \frac{m_{SO_2} \cdot 22,4 \cdot 1000}{M(SO_2)}, \quad V_{SO_3} = \frac{m_{SO_3} \cdot 22,4 \cdot 1000}{M(SO_3)}$$

Знаючи загальний об'єм газової суміші узятій для аналізу:

$$V_{\text{заг}} = V_0 + V_{SO_2} + V_{SO_3},$$

де V₀ - об'єм газу, що залишився в колбі, дорівнює об'єму витиснутої води, визначають склад газу в об'ємних %:

$$\omega_{SO_2} = \frac{V_{SO_2} \cdot 100}{V_{\text{заг}}}; \quad \omega_{SO_3} = \frac{V_{SO_3} \cdot 100}{V_{\text{заг}}}.$$

Аналіз сульфатної кислоти. Визначення вмісту сульфатної кислоти здійснюють титруванням проби кислоти стандартним розчином лугу. Для цього наважку кислоти зважують у бюксі, кількісно переносять у вимірювальну колбу місткістю 250 мл і розбавляють дистильованою водою до мітки. Відбирають піпеткою 50 мл і переносять у колбу для титрування. Титрують розчин стандартним розчином лугу з індикатором метиловим жовтогогарчим.

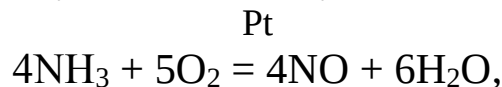
Масову частку H₂SO₄ розраховують за формулою:

$$\omega_{H_2SO_4} (\%) = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot M\left(\frac{1}{2} H_2SO_4\right) V_K \cdot 100}{1000 \cdot m_{нав} \cdot V_n}$$

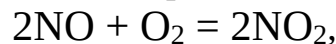
3.2.2. Контроль виробництва нітратної кислоти

Процес одержання нітратної кислоти можна розбити на три основних етапи:

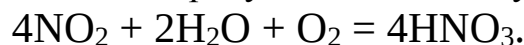
- окислювання аміаку на платиновому каталізаторі до NO:



- окислювання NO киснем повітря до NO₂:



- поглинання NO₂ водою в присутності надлишку кисню:



У ході технологічного процесу одержання нітратної кислоти визначають вміст аміаку, NO і NO₂ у нітрозних газах і концентрацію отриманого продукту.

Визначення аміаку в повітряно-аміачній суміші. Визначення аміаку в газі полягає в пропусненні аналізованого газу через поглинальну склянку, у яку налитий відміряний об'єм титрованого розчину соляної кислоти. Об'єм повітря у відібраній для аналізу аміачно-повітряній суміші визначають за кількістю води, витиснутої з поглинальної колби. Після закінчення добору газу і виміру об'єму повітря, що надходить, вміст поглинальної колби зливають у колбу для титрування і титрують надлишок кислоти 0,1 М розчином NaOH з індикатором метиловим жовтогарячим⁸⁶ до переходу рожевого забарвлення в жовте.

Вміст NH₃ (г) розраховують таким чином:

$$m_{NH_3} = \left(\frac{C_{HCl} \cdot V_{HCl}}{1000} - \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH}}{1000} \right) M(NH_3)$$

В об'ємних одиницях вміст NH₃ складає:

$$V_{NH_3} = \frac{m_{NH_3} \cdot 22,4 \cdot 1000}{M(NH_3)}.$$

Загальний об'єм газової суміші, узятої для аналізу: $V_{заг} = V_0 + V_{NH_3}$,

де V_0 – об'єм газу, що залишився в колбі, дорівнює об'єму витиснутої води.
Вміст NH_3 (в об'ємних %):

$$\omega_{\text{NH}_3} = \frac{V_{\text{NH}_3} \cdot 100}{V_{\text{газ}}} .$$

Визначення NO і NO₂ у нітрозних газах. Хімічні методи визначення NO і NO₂ у газах засновані на тривалому пропусканні газу через реактиви, що поглинають окис і двоокис азоту. Як поглинаючі рідини, можуть застосовуватися розчини їдких лугів, сульфатна кислота і розчин сульфату заліза. При аналізі відбір проби роблять у колбі, обладнаній капілярною трубкою, що доходить майже до дна і закінчується пористим фільтром. Попередньо в колбу заливають точно відмірений об'єм титрованого розчину поглинача так, щоб кінець трубки з фільтром був занурений у рідину і газ при відборі проби барботував через шар рідини.

При поглинанні окислів азоту розчином NaOH за реакціями:



утворюється розчин нітрату і нітриту натрію. Загальний їх вміст визначають, відтитровуючи надлишок лугу титрованим розчином кислоти з індикатором метиловим жовтогарячим до переходу жовтого забарвлення в абрикосове.

Вміст нітриту визначають перманганатометричним методом, титруючи досліджуваний розчин титрованим розчином KMnO_4 у кислому середовищі до появи слабкого рожевого забарвлення розчину:



За результатами аналізу обчислюють вміст NO і NO₂ у газі.

3.2.3. Аналітичний контроль виробництва мінеральних добрив і солей

Виробництво мінеральних солей нараховує кілька тисяч найменувань. Деякі солі використовуються дуже обмежено, масштаби застосування інших досягають десятки тисяч тонн на рік. До останніх відносяться мінеральні солі, що служать як добрива: фосфорні, азотні, калійні, а також солі, що знаходять застосування в текстильній промисловості, у виробництві фарб і в деяких

галузях техніки.

Виробництво фосфорних добрив. До фосфорних добрив відносяться фосфорнокислі солі, розчинні в воді чи ґрунтових кислотах. Такими є однозаміщений фосфат кальцію $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (головна складова частина простого і подвійного суперфосфату), двозаміщений фосфат кальцію $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (преципітат), фосфати амонію чи амофоси $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ і $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ та інші.

Для аналізу фосфор, що міститься в природних фосфатах, переводять у розчинний стан розкладанням їх кислотами. Так, наприклад, суперфосфат одержують розкладанням апатиту сульфатною кислотою.

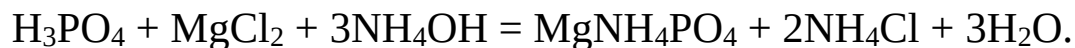


У фосфорних добривах визначають загальний вміст фосфору в перерахуванні на фосфорний ангідрид.

Для визначення вмісту фосфору застосовують різні методи: гравіметричний, титриметричний, фотометричний.

У гравіметричному методі осаджують іони PO_4^{3-} у вигляді фосфату магнію і амонію чи у вигляді фосфоромолібдату амонію.

При гравіметричному визначенні фосфору у вигляді фосфату магнію точну наважку аналізованої речовини обробляють сумішшю концентрованих хлороводневої та нітратної кислот при кип'ятінні, охолоджений розчин нейтралізують аміаком і повільно проводять осадження, додаючи магnezіальну суміш:



Для запобігання осадження домішок кальцію, заліза, амонію в розчин перед осадженням додають цитрат амонію. Отриманий осад фосфату магнію промивають, озольють і прожарюють у муфельній печі до постійної ваги. Осад фосфату магнію при прожарюванні переходить у пірофосфат магнію:



Масову частку P_2O_5 обчислюють за формулою:

$$\omega_{\text{P}_2\text{O}_5} (\%) = \frac{m_{\text{вес ф.}} \cdot F}{m_{\text{нав}}} \cdot 100,$$

де F – фактор перерахування $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ на P_2O_5 .

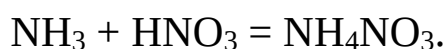
Для визначення невеликих кількостей фосфору запропонований фотометричний метод аналізу заснований на утворенні фосфорно-

молібденового комплексу $(\text{MoO}_2 \cdot 4\text{MoO}_3)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, забарвленого в синій колір. Для одержання комплексної сполуки в розчин, що вміщує фосфати, вводять молібдат амонію і розчин відновлювача, що складається з метолу (п-метил-амінофенол сульфат) і бісульфіту натрію.

Роботу починають з побудови каліброваної кривої. Для цього у вимірювальні колби додають різну кількість стандартного розчину KH_2PO_4 , що містить визначену кількість P_2O_5 (мг), потім вводять у кожну колбу розчини відновлювача і розчин $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, залишають на 10 хвилин, доводять об'єм розчину до мітки, перемішують і вимірюють оптичні густини на фотоколориметрі на червоному світлофільтрі. За отриманими даними будують графік залежності оптична густина – вміст P_2O_5 (мг/л).

При виконанні аналізу точну наважку суперфосфату розчиняють у 20% хлороводневої кислоти при кип'ятінні. Розчин переносять у вимірювальну колбу і додають розчини відновлювача і $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$. Вимірюють оптичну густину отриманого розчину, і за графіком визначають концентрацію P_2O_5 у мг/л у досліджуваному розчині.

Аналітичний контроль виробництва азотних добрив. До мінеральних азотних добрив відносяться різні солі, що містять азот в аміачній, нітратній, нітритній і амідній формах. Так, наприклад, аміачну селітру одержують при взаємодії аміаку та нітратної кислоти:



Якість всіх азотних добрив оцінюється за вмістом в них азоту й азотвміщуючих сполук.

Найбільш розповсюдженим методом визначення вмісту азоту в амонійних солях є формальдегідний і метод відгону аміаку з лужного розчину. Ці методи застосовують при аналізі сульфату, хлориду і нітрату амонію.

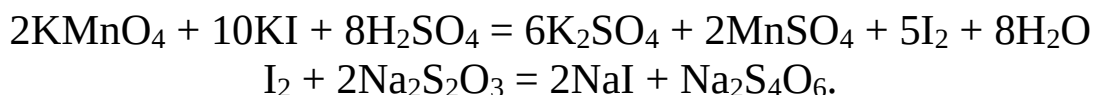
Однак, крім визначення амонійного азоту необхідно визначати азот у сполуках які не містять амонію, наприклад NaNO_3 , NaNO_2 та ін. Так, наприклад, нітрит визначають перманганатометрично, об'єднуючи метод зворотного титрування і метод заміщення, тому що окислювання нітриту натрію в кислому середовищі перманганатом калію:



проходить з уповільненою швидкістю.

Для аналізу точну наважку солі розчиняють у воді в вимірювальній колбі, розчин розбавляють дистильованою водою до мітки. У колбу для титрування відбирають точно відмірений об'єм досліджуваного розчину, додають сульфатну кислоту і надлишок стандартного розчину перманганату калію. Залишок перманганату калію, що не вступив у реакцію з NaNO_2 , визначають йодометрично. Для цього в отриману реакційну суміш додають йодид калію і

титрують йод, що виділився, стандартним розчином тіосульфату натрію в присутності крохмалю до знебарвлення досліджуваного розчину:



Масову частку NaNO_2 розраховують за формулою:

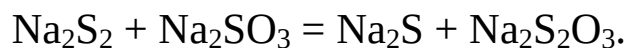
$$\omega\%_{\text{NaNO}_2} = \left(\frac{C(1/5 \text{ KMnO}_4) \cdot V_{\text{KMnO}_4}}{1000} - \frac{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{1000} \right) \cdot \frac{M(1/2 \text{ NaNO}_2) V_K \cdot 100}{V_n \cdot m_{\text{нав}}}$$

Виробництво та аналіз калійних добрив. Калійні добрива в основному представлені хлористим калієм. Сировиною для виробництва хлористого калію є сильвініт.

Сильвініт – руда, що складається із сильвіну (KCl) і галіту (NaCl) з невеликими домішками солей магнію, кальцію та ін. Сильвініт обробляють гарячим розчином, насиченим хлоридом натрію і хлоридом калію. Оскільки розчинність KCl , особливо в гарячих розчинах, більша за розчинність NaCl (48 і 37,8 г у 100 г розчину), то хлорид калію, що міститься в сильвініті, переходить у розчин, а в осаді залишається хлорид натрію. Якість сильвініту оцінюється за вмістом в ньому хлориду калію.

Вміст хлориду калію визначають методом полум'яної фотометрії двома способами: емісійним і атомно-абсорбційним. Принцип останнього полягає в наступному: аналізований розчин стисненим повітрям у вигляді аерозолу розпилюється в полум'ї пальника, що працює на горючому газі – ацетилені, водні і вимірюється поглинання світла. Емісійний спосіб заснований на фотометруванні випромінювання калію в полум'ї. У цьому випадку полум'я пальника служить джерелом світла для одержання спектру. За допомогою оптичного пристрою виділяють спектральну лінію обумовленого елемента. Інтенсивність лінії пропорційна концентрації і вимірюється за допомогою полум'яного фотометра. При визначенні концентрації за допомогою градуїровочної кривої, готують серію стандартних розчинів KCl , послідовно вводячи їх у полум'я пальника, і записують показання мікроамперметру ($I_{\text{фот}} = KI_0$). Будують калібрований графік у координатах показання мікроамперметру – концентрація стандартної речовини. Потім у полум'я пальника вводять аналізовану речовину і записують нові показання приладу. За графіком знаходять концентрацію досліджуваного розчину.

Одержання тіосульфату натрію. Одним із способів одержання тіосульфату натрію є полісульфідний, сутність якого може бути представлена наступним рівнянням:



При такому виробництві розчин тіосульфату натрію містить домішки сульфідіду і сульфїту натрію. Аналіз зазначеного сполучення відноситься до складних аналітичних задач. Найбільш надійні результати можна одержати, використовуючи потенціометричний метод. Метод включає послідовні некомпенсаційні титрування іонів S^{2-} ; $S_2O_3^{2-}$ і SO_3^{2-} з біметалічними електродними системами.

Сульфід титрують розчином $AgNO_3$ з індикаторним електродом Ag/Ag_2S , а тіосульфат і сульфїт титрують розчином йоду з платиновим індикаторним електродом.

Як електрод порівняння, застосовується графітовий електрод, потенціал якого не реагує на зміну концентрації іонів у розчині. У ході аналізу некомпенсаційним методом мілівольтметром вимірюється сила струму - величина спряжена з ЕРС.

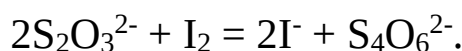
Аналіз іонів S^{2-} ; $S_2O_3^{2-}$ і SO_3^{2-} здійснюється таким чином. Точну наважку отриманого технічного тіосульфату натрію розчиняють у воді, переносять у електролізер для титрування і занурюють у розчин два електроди: індикаторний Ag / Ag_2S і графітовий. Індикаторний електрод Ag/Ag_2S являє собою срібну смужку шириною близько 1,5 см, протравлену концентрованою азотною кислотою, витриману протягом доби в підкисленому розчині сульфідіду натрію і промиту водою. Розчин титрують стандартним розчином $AgNO_3$, вимірюючи силу струму в процесі титрування, різке збільшення якого вказує на кінець титрування. За графіком залежності $E_{mv} - V_{мл} AgNO_3$ знаходять точку еквівалентності та об'єм розчину $AgNO_3$, який пішов на титрування сульфідіду.

Після закінчення титрування осад швидко відфільтровують через пористий скляний фільтр, промивають водою, і фільтрат разом із промивними водами поміщають у склянку для подальшого титрування суміші розчином йоду. Індикаторний електрод Ag / Ag_2S заміняють платиновим електродом.

Оскільки потенціали іонів $S_2O_3^{2-}$ і SO_3^{2-} близькі:

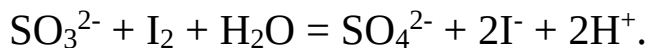
$$\varepsilon^0_{\frac{S_4O_6^{2-}}{2S_2O_3^{2-}}} = + 0,09 B ; \quad \varepsilon^0_{\frac{SO_3^{2-}}{SO_4^{2-}}} = + 0,17 B ,$$

спочатку сульфїт-іон зв'язують додаванням бензальдегідіду в альдегід-бісульфїтну сполуку, яка не окисляється йодом у кислому середовищі, що дає можливість визначити витрати йоду тільки на окислювання $S_2O_3^{2-}$:



При титруванні розчину тіосульфату стандартним розчином I_2 після досягнення точки еквівалентності має місце різке підвищення концентрації йоду, що викликає різку зміну потенціалу платинового електрода і струму.

Після визначення об'єму розчину йоду, який пішов на реакцію з тіосульфатом, альдегід-бісульфітну сполуку руйнують введенням невеликого надлишку бікарбонату натрію і продовжують титрування досліджуваного розчину розчином йоду до точки еквівалентності, що дає можливість визначити об'єм йоду, який пішов на реакцію із сульфідом натрію:



Графічна зміна потенціалу в розчині при потенціометричному титруванні аналізованого розчину представлено на рис. Крива має незвичайний вигляд у зв'язку з тим, що використовуються два титранти.

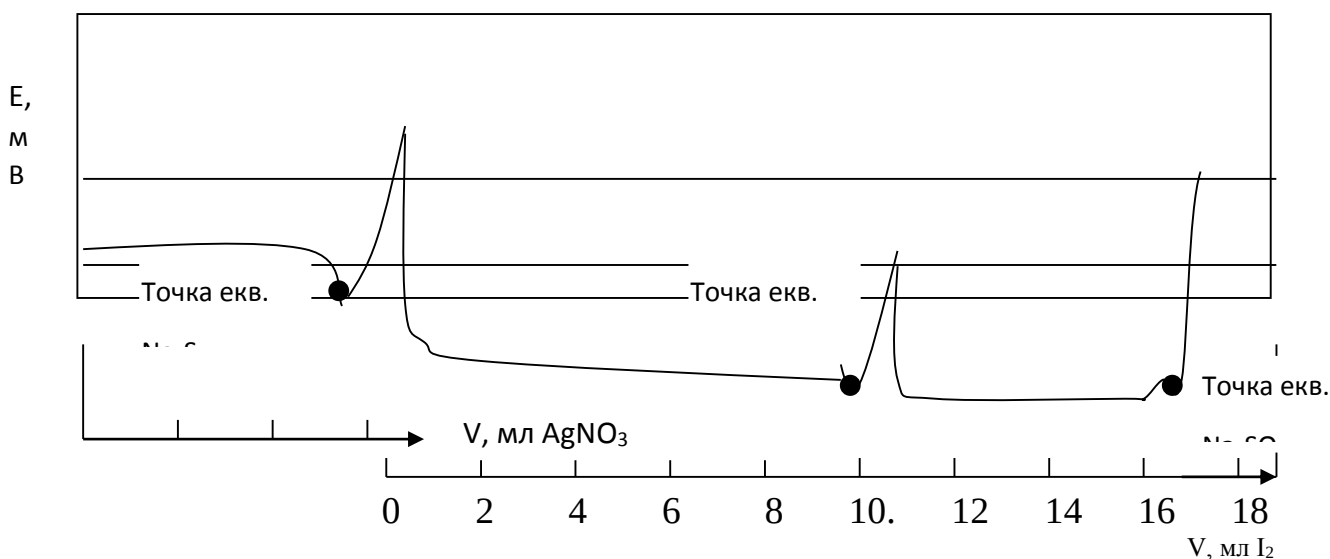


Рис.3.4. Крива потенціометричного титрування розчину сульфідів, тіосульфату та

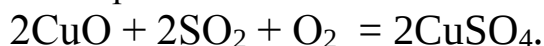
Масові частки компонентів обчислюють таким чином:

$$\omega_{\text{Na}_2\text{S}}(\%) = \frac{C_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3} \cdot M\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}\right)}{1000 \cdot m_{\text{нав}}} \cdot 100$$

$$\omega_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}(\%) = \frac{C_{\text{I}_2} \cdot V_{\text{I}_2} \cdot M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{1000 \cdot m_{\text{нав}}}$$

$$\omega_{Na_2S_2O_3} (\%) = \frac{C_{I_2} \cdot V_{I_2} \cdot M\left(\frac{1}{2} Na_2SO_3\right)}{1000 \cdot m_{нав}}$$

Виробництво та аналіз мідного купоросу. Одержання мідного купоросу засновано на розчиненні окису міді (чи металеві міді) у сульфатній кислоті. Процес може бути виражений рівнянням:



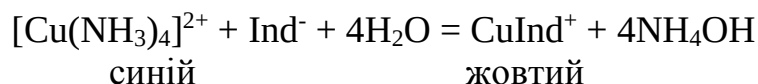
Існує і використовується велика кількість хімічних і фізико-хімічних методик визначення міді. Найчастіше в аналітичних лабораторіях вміст міді визначають комплексонометричним методом із застосуванням двозаміщеної натрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти $Na_2[H_2Tp]$ (трилон Б).

Для аналізу точну наважку отриманого продукту розчиняють у воді і титрують в аміачному середовищі (pH = 8) трилоном Б в присутності металохромного індикатора мурексиду.

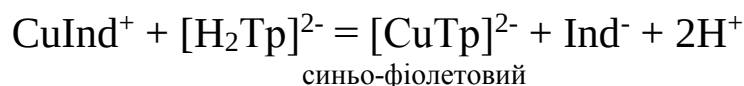
Мурексид це амонійна сіль пурпурової кислоти. Аніон індикатора при pH > 8 має синьо-фіолетовий колір. В аміачному середовищі мідь знаходиться в розчині у вигляді аміаката міді яскраво-синього кольору:



При додаванні мурексиду частина іонів міді зв'язується в комплекс $CuInd^+$ жовтого кольору і розчин здобуває синьо-зелене забарвлення (накладення кольорів синього і жовтого).



У процесі титрування відбувається взаємодія міді (зв'язаної в аміакат) із трилоном Б; синьо-зелене забарвлення переходить у зелене. Після того, як аміакат міді в основному відтитрований, трилон Б взаємодіє з комплексом $CuInd^+$. Сполука міді, що утворюється, із трилоном Б більш міцна, ніж сполука міді з індикатором. Комплекс $CuInd^+$ руйнується і виділяються іони Ind^- , що мають синьо-фіолетовий колір:



Масову частку $CuSO_4$ обчислюють за формулою:

$$\omega_{CuSO_4} (\%) = \frac{C_{\left(\frac{1}{2}Na_2[H_2Tp]\right)} \cdot V_{Na_2[H_2Tp]} \cdot M\left(\frac{1}{2}CuSO_4\right) \cdot 100}{1000 \cdot m_{нав}}$$

Мікродобрива з використанням комплексонатів металів

Для збалансованого забезпечення рослин усіма необхідними елементами раціонально використовувати біометали (мікроелементи). До біометалів (металів життя) відносять іони п'яти металів із заповненими електронними оболонками (іони натрію, калію, магнію, кальцію і цинку), чотирьох – з недобудованою 3d-електронною оболонкою (іони марганцю, заліза, кобальту і міді) і одного – молібдену, у іона якого можуть з'являтися електрони на 4d-оболонці. Перераховані метали можна вводити з неорганічними добривами та в органічні, зокрема, у вигляді різних комплексонатів.

Комплексиони - це органічні молекули, до складу яких входить велике число основних і кислотних донорних центрів, розташованих таким чином, щоб при їх взаємодії з катіонами металів замикалися не менше двох циклів, що забезпечують утворення високостійких комплексних сполук. Комплексиони відносяться до хелатоутворюючих лігандів, а їх комплексні сполуки з іонами металів – до хелатів. Особливий інтерес представляє введення до складу мінеральних добрив комплексонів, що взаємодіють з мікроелементами, які знаходяться у добриві, підвищуючи їхню біологічну активність.

В даний час для введення в ґрунт необхідних мікроелементів з успіхом застосовують їх комплексонати, що містять азот чи фосфор, і мають ряд цінних властивостей: комплексонати біометалів практично нетоксичні, досить розчинні у воді, мають високу стійкість у широкому діапазоні значень рН, адсорбуються ґрунтом і не руйнуються мікроорганізмами, тривалий час утримуються в ґрунтового розчині, добре сполучаються з різними ядохімікатами, у зв'язку з чим є цінними мікродобривами, ефективність дії яких значно вища, ніж відповідних неорганічних солей.

Комплексиони утворюють з більшістю іонів металів у водних розчинах комплексні сполуки, стійкість яких, як правило, настільки висока, що відповідний катіон важко знайти за допомогою класичних аналітичних методів. Для аналізу комплексонатів найчастіше застосовуються методи абсорбційної спектроскопії, що дозволяють визначати кількість мікроелементів у добривах.

3.3. Аналіз електролітів і розчинів гальванічних цехів і лабораторій

Якість гальванічних і хімічних покриттів значною мірою залежить від складу електролітів, у зв'язку з чим виникає необхідність швидкого і точного аналітичного контролю.

Електроліти для покриттів і розчини для висвітлення, пасивування і полірування поверхні, а також знежирювання і травлення, можна розбити на такі основні групи:

- електроліти міднення і латунування;
- електроліти цинкування і кадміювання;
- електроліти оловування;
- електроліти нікелювання;
- електроліти хромування;
- електроліти для осадження благородних металів (сріблення, золочення, паладіювання, родіювання та ін.).
- електроліти для анодування алюмінію, оксидування (цинку, срібла, сталей, міді та її сплавів) і фосфатування (алюмінію);
- розчини для висвітлення і пасивування кадмію, алюмінію і цинку;
- електроліти для полірування сталей і алюмінію;
- електроліти знежирювання і травлення.

Практично всі електроліти складні за змістом і включають крім основного компонента (метало-іона, який виділяється на поверхні оброблюваного виробу) різні солі, ліганди, які утворюють комплекси, кислоти або луги та ін.

При проведенні аналітичного контролю визначають *всі* складові компоненти електроліту, включаючи і домішки, що з'являються в процесі електролізу. Аналізи проводяться різноманітними хімічними і фізико-хімічними методами, вибір яких зумовлений складом електроліту та специфічністю використовуваних реакцій в умовах проведення експерименту. При необхідності вдаються до розділення елементів з наступним їх визначенням.

Індивідуальні особливості проведення аналізу електролітів можна розглянути на прикладі основних положень аналітичного контролю електролітів нікелювання, типи і склад яких наведений у табл.3.6.

Таблиця 3.6.

Електроліти нікелювання та їх склад

Тип	Звичайний електроліт	Блискучий електроліт	Оксидні сплави
Вміст	г/л	г/л	г/л
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	140-120	200-220	140-160
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	50-30	-	-
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-	-	100-108
H_3BO_3	25-30	25-30	26-30
KCl	-	-	13-15
$\text{NaSO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	50-70	-	-
NaCl	3-5	-	-
NaF	-	4-6	-
Дисульфонафталінова кислота $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6\text{S}_2$	1-4	-	-
Мідь (II)	домішки	домішки	домішки
Ферум (II) і (III)	домішки	домішки	домішки

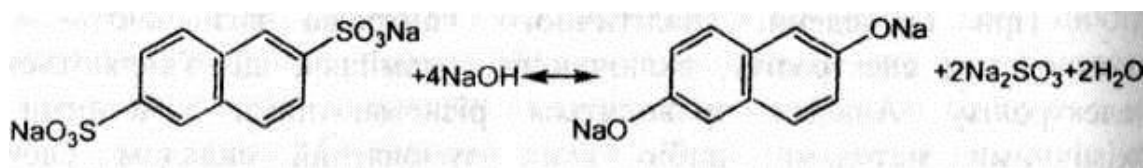
Відповідно до наведених даних у всіх електролітах є сульфат нікелю і борна кислота. Сульфат- і хлорид-іони можуть вводитися у вигляді різноманітних сполук.

Загальний хід аналізу цих електролітів, основні етапи аналізу, включити такі операції:

1. Визначення нікелю з перерахунком у $\text{Ni SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
2. Визначення борної кислоти.
3. Визначення магнію або кобальту з перерахунком у відповідні сульфати.
4. Визначення хлоридів або фторидів з перерахунком в залежності від складу в KCl , NaCl або NaF .
5. Визначення сумарної кількості сульфат-іонів з подальшими більш складними перерахунками:

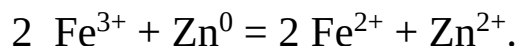
$$M(\text{SO}_4^{2-}) - m(\text{SO}_4^{2-} \text{ пов'язаних з Mg, Ni, Co}) = m(\text{SO}_4^{2-} \text{ з Na}_2\text{SO}_4).$$

6. Визначення дисульфонафталінової кислоти базується на розщепленні ароматичних сульфокислот лугом і виділенні еквівалентної кількості H_2SO_3 , що визначають йодометричним методом:



7. Визначення слідів заліза проводять таким чином: Fe(III) відокремлюють NH_4OH , гідроксид Fe(OH)_3 відфільтровують і розчиняють у HCl . Потім тривалентне залізо перетворюють у солянокислому середовищі у двовалентне:

96



8. Визначення домішкової міді найчастіше здійснюють методом внутрішнього електролізу. В якості анода вибирають метал, потенціал якого менше за $E \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$, але більше за $E \text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0$, це, наприклад, свинець.

Для аналізу кожного компонентів основного складу беруть невеличкі об'єми електроліту – 1-2- мл, іноді проводять аліквотування. У той час як для аналізу домішок відбирають 15-20 мл досліджуваного розчину.

3.3.1. Узагальнені дані з розрахунків при аналізі електролітів

Вміст компонентів в вигляді відповідних їх молекулярних формах (наприклад, $\text{SiSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) знаходять у грамах на літр електроліту. Тому літальну формулу для розрахунків можна записати так:

$$H_A = \frac{m_A 1000}{V_{ал.}}$$

де H_A - маса речовини А, що знаходиться в літрі електроліту, г; $V_{ал.}$ - аліквотний об'єм електроліту, взятого для аналізу, мл; m_A - знайдена маса речовини у молекулярній формі, що знаходиться в аналізованому об'ємі, г.

В залежності від методу аналізу або засобу титрування масу речовини •находять за різними рівняннями. У випадку гравіметричного аналізу:

$$Ш_A = \text{масса ваг.ф.} \cdot F,$$

де F - фактор перерахунку, який показує скільки грамів аналізованої речовини відповідає 1 г вагової форми.

Для електрогравіметрії формула має такий вигляд:

$$m'_A = m_{\text{електоду після електролізу}} - m_{\text{електоду до електролізу}}$$

$$m_A = \frac{m'_A M \left(\frac{1}{z} \text{аналіз.реч.} \right)}{M \left(\frac{1}{z} \text{елемента} \right)}$$

В титриметричних методах аналізу у випадку прямого титрування:

$$Ш_A = T_{в/А}^* \cdot K \cdot V_B \text{ (або } m_A) = T'_{в/А} \cdot K \cdot V_B \cdot \frac{M_{(\text{аналіз.реч.})}}{M_{(\text{елемента})}},$$

де A^* - аналізована речовина; $T_{в/А}^*$ - теоретичний складний титр, який показує скільки грамів аналізованої речовини (у молекулярній формі) відповідає 1 мл титруючого розчину «В» з заданою концентрацією. Наприклад $T(K_4\text{Fe}(\text{CN})_6/5\text{H}_2\text{O})$. $T'_{в/А}$ - складний титр, який показує скільки грамів елемента (Cu^{2+}) еквівалентне 1 мл титруючого розчину з заданою концентрацією. При використанні цього титру необхідно зробити ще один перерахунок переходячи від грамів міді до грамів $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; 249,69/63,54

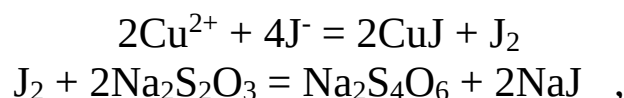
У зв'язку з цим у багатьох методичних вказівках і посібниках для прямих титрувань розчинів електролітів, які містять мідь, можна зустріти типу розрахункову формулу:

$$H_{CuSO_4 \cdot 5H_2O} = \frac{T_{B/Cu} V_B \cdot 3,93 \cdot 1000}{V_{ал}}$$

де В - титрант; 3,93 - коефіцієнт перерахунку з міді на мідь сірчаної кислоти;
 $T_{B/Cu}$ - практично знайдений складний титр.

При проведенні серії аналізу простіше відразу розраховувати теоретичний титр за аналізованою речовиною, яка знаходиться в молекулярній формі.

Так у випадку йодометричного визначення міді для 0,1н розчину тиосульфату, яким відтитровують I_2 , що виділився відповідно до реакцій



титр елемента дорівнює:

$$T'_{Na_2S_2O_3 / Cu} = \frac{C(Na_2S_2O_3) \cdot 1 \cdot 63,54}{1000} = 0,1 \cdot 1 \cdot 63,54 \cdot 10^{-3} = 0,006354 \text{ г/мл}$$

титр за речовиною:

$$T'_{Na_2S_2O_3 / CuSO_4 \cdot 5H_2O} = \frac{C(Na_2S_2O_3) \cdot 1 \cdot 249,69}{1000} = 0,1 \cdot 1 \cdot 249,69 \cdot 10^{-3} = 0,02497 \text{ , г/мл}$$

де 63,54 і 249,69 - атомна і молекулярна маси Cu і $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, відповідно. Z_{Cu} для наведеного прикладу дорівнює 1.

Для титрування за методом залишку розрахункову формулу для маси аналізованої речовини в аліквотному об'ємі проби в загальному вигляді МОЖНА надати таким:

$$m_A^* = (V_B^{хол} - V_B^{анал}) \cdot T_{B/A} \cdot K \quad ,$$

$V_B^{хол}$ - витрата титранту на холосту пробу, мл.

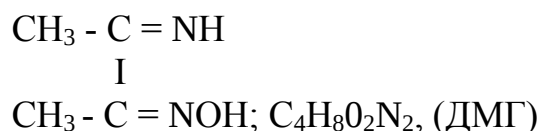
Розчини для титрування після готування і найчастіше перед аналізом (якщо приготовлений розчин стояв більше доби) стандартизують, визначають

Точне значення складного титру і знаходять поправочний коефіцієнт «К», яким користуються в подальших розрахунках:

$$K = \frac{T_{B/A \text{ прак. знайд.}}^*}{T_{B/A \text{ задан за методикою}}}$$

3.3.2. Принципи та особливості визначення всіх складових для електролітів нікелювання

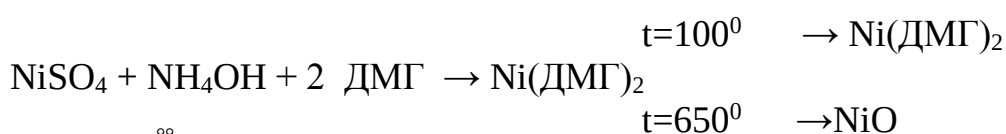
Визначення нікелю. У якості аналітичних реагентів для визначення нікелю використовують специфічний реагент на Ni^{2+} - диметилгліоксим (реагент Чугаєва):



і трилон Б. Причому, останній можна застосовувати тільки для блискучого електроліту, тому що Mg^{2+} і Co^{2+} теж утворюють комплексні сполуки з цим титрантом і заважають визначенню нікелю.

Аналіз з ДМГ проводять гравіметричним або титриметричним методом. У першому випадку нікель осаджують з аміачних середовищ диметилгліоксимом. Отриманий малорозчинний продукт промивають, відфільтровують і висушують у сушильній шафі або прожарюють в муфельній печі. При цьому склад вагової форми виходить різним.

Схема аналізу:



99

Вагову форму після охолодження зважують.

Масу нікелю знаходять за однією з формул:

$$H_{\text{NiSO}_4 7\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{ваг. форми}} \cdot 0,972 \cdot 1000}{V_{\text{ал}}} \quad \text{при висушуванні}$$

$$H_{\text{NiSO}_4 7\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{ваг. форми}} \cdot 3,76 \cdot 1000}{V_{\text{ал}}} \quad \text{при прожарюванні,}$$

де 0,972 та 3,76 - коефіцієнти перерахунку з закису нікелю або диметилгліоксимату нікелю відповідно в кристалогідрат нікелю сульфату.

Титриметричне визначення засноване на титруванні Ni^{2+} лужним розчином диметилгліоксиму з застосуванням у якості зовнішнього індикатора індикаторного паперу, просоченого спиртовим розчином ДМГ. Одержанню правильних результатів заважає наявність у розчині Fe^{2+} , що теж утворює з ДМГ розчинну кольорову комплексну сполуку. У зв'язку з чим, відібравши 1 мл електроліту і розбавивши його 100 мл води до осадження, до суміші додані і декілька крапель HNO_3 (Fe^{2+} , Fe^{3+}) і 0,2 г NaF, який утворює з Fe^{3+} безбарвну стійку комплексну сполуку. Потім додають фоновий електроліт-розчин NH_3 до слабого запаху. Після чого гарячий слабоаміачний розчин титрують 0,1М лужним розчином диметилгліоксиму доти, поки від краплі титруючого розчину на індикаторному папері не перестане з'являтися червона пляма. Розчин, який титрується, наносять на індикаторний папір скляною паличкою.

Теоретичний титр 0,1М розчину $\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Tr}]$ за Ni^{2+} дорівнює 0,002411 г/мл; коефіцієнт перерахунку Ni^{2+} у $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 4,784. Таким чином зручний для роботи титр 0,1М трилону Б за кристалогідратом нікелю сульфату дорівнює:

$$T([\text{H}_2\text{Tr}]^{2-}/\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 0,002936 \cdot 4,784 = 0,014046 \text{ г/мл, тоді}$$

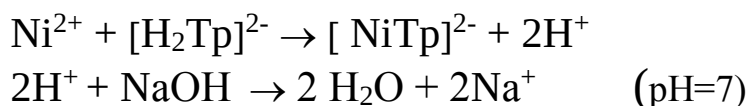
$$H_{\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = \frac{14,046 \cdot 10^{-3} \cdot V_{\text{Tr}} \cdot 1000}{V_{\text{ал}}}, \text{ г/мл}$$

Визначення борної кислоти. Відомі методики визначення борної кислоти ($K_{\text{д}}=2,6 \cdot 10^{-10}$) засновані на здатності H_3BO_3 реагувати з багатоатомними спиртами з утворенням більш сильних комплексних кислот, які титрують лугом у присутності фенолфталеїну. Аналізу заважають катіони металів, МІІ утворюють малорозчинні гідроксиди (Fe^{3+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} та ін.).

У зв'язку з чим для визначення вмісту борної кислоти в електроліній необхідне попереднє¹⁰⁰ відділення металів, яке проводять різноманітними засобами:

- зв'язуванням катіонів на катіоніті (хроматографічний розподіл);
- осадження катіонів їдким натром з наступним фільтруванням гідроксидів;
- зв'язуванням катіонів у комплексні сполуки з трилоном Б.

Для кількісного зв'язування заважаючих метало-іонів, проводки, попереднє титрування проби в аміачному середовищі трилоном Б в присутності мурексиду - визначаючи необхідний об'єм трилону для реакцій з Ni^{2+} і Mg^{2+} (Co^{2+}). Потім відбирають такий же аліквотний об'єм «чистого» електроліту, додають потрібну кількість $\text{Na}_2[\text{H}_2\text{Tr}]$. Кислоту, що виділилася, нейтралізують розчином NaOH з бромкрезоловим пурпуром:

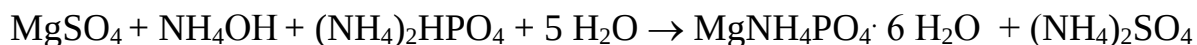


До нейтралізованого розчину доливають гліцерин або інвертний цукор і відтитровують комплексну кислоту бору, яка утворилася, 0,1М розчином NaOH:

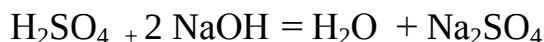
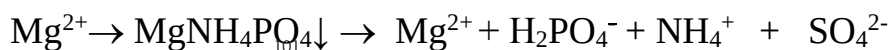
$$H_{\text{H}_3\text{BO}_3} = \frac{T_{\text{NaOH} / \text{H}_3\text{BO}_3} \cdot K \cdot V_{\text{NaOH}} \cdot 1000}{V_{\text{ал}}}, \text{ г/л}$$

Визначення сірчаноокислого магнію. Специфічних реакцій для магнію (II) практично немає. Для проведення його визначення необхідно видалити з розчину нікель, залізо і мідь. Відділення проводять натрієм вуглекислим, при додаванні якого перераховані метали осаджуються у вигляді основних карбонатів.

Після відділення, магній осаджують у вигляді подвійної солі магнію амонію фосфату:



Для кількісного закінчення аналізу використовують або гравіметричний метод, або титриметрію. У першому випадку осад, що виділився, промивають, відфільтровують і прожарюють у муфельній печі до $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Вагову форму зважують. В другому, осад обробляють 0,1н H_2SO_4 . Залишок останньої титрують 0,1н розчином лугу в присутності індикатора метилового жовтогарячого. Процеси, які мають місце, можна надати такою схемою:



Індикатор метиловий жовтогарячий змінює забарвлення при pH 3.5. При такій кислотності гідроксид магнію не утвориться і H_2PO_4^- ще не реагує з титрантом.

Кількість еквівалентів дорівнює кількості еквівалентів H_2SO_4 , які витрачені на розчинення осаду, тому можна записати:

$$n(\text{Mg}) = n(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{на розч.}} = n(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\Sigma} - n(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{зал.}}, \text{ а } n(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\text{зал.}} = n(\text{NaOH})$$

Для однакових концентрацій лугу і кислоти, об'єм H_2SO_4 , який витрачений на розчинення MgNH_4PO_4 дорівнює: $V(\text{H}_2\text{SO}_4)_{\Sigma} - V(\text{NaOH})$.

Тоді кількість кристалогідрату сульфату магнію знаходять за формулою:

$$H_{Mg_2SO_4 \cdot 7H_2O} = \frac{T_{H_2SO_4 / H_3BO_3} \cdot (V_{H_2SO_4, \Sigma} - V_{NaOH}) \cdot 1000}{V_{ал}}$$

$T(H_2SO_4/Mg) = 0,001216$ г/л, для 0,1 н H_2SO_4 ; коефіцієнт перерахунку магнію на сірчаноокислий магній складає 10,137.

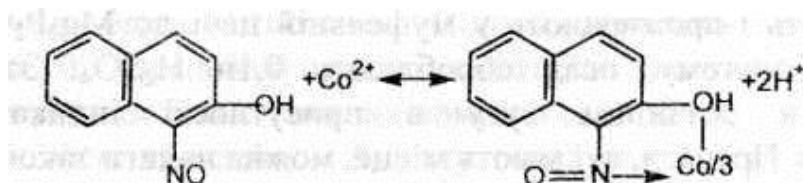
Звідси складний титр 0,1н розчину H_2SO_4 за $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ дорівнює $0,001216 \cdot 10,137 = 0,012326$.

Таким чином:

$$H_{Mg_2SO_4 \cdot 7H_2O} = \frac{0,012326(V_{H_2SO_4, \Sigma} - V_{NaOH}) \cdot 1000}{V_{ал}}$$

Визначення кобальту. Вміст кобальту сірчаноокислого в електроліті знаходять гравіметричним методом, який базується на осадженні кобальту специфічним органічним реагентом - α -нітрозо- β -нафтолом у солянокислому середовищі.

Реагент Ільїнського: $C_{10}H_6(NO)(OH)$:



102

окиснює кобальт до тривалентного та утворює місткий, великий червоно-бурий осад внутрішньокмплесної солі: $[C_{10}H_6(NO)O]_3Co$, який прожарюють до оксидів і зважують.

Визначення хлористого натрію або калію полягає у взаємодії хлоридів з нітратом срібла. Кінцеву точку титрування фіксують візуально або потенціометрично зі срібним індикаторним електродом.

Теоретичні титри 0,1н $AgNO_3$ відповідно дорівнюють:

$T(AgNO_3/NaCl) = 0,0058$ г/л та $T(AgNO_3/KCl) = 0,00746$ г/л.

3.3.3. Методи визначення міді в різноманітних електролітах

Складність цієї аналітичної задачі пов'язана з тим, що мідь в електролітах шаходиться у вигляді різноманітних комплексних сполук, які необхідно зруйнувати до проведення аналізу. Вибір методу визначення диктується як різноманітним вмістом міді, так і високим сольовим і комплексоутворюючим фоном, а також присутністю великих концентрацій іонів, що заважають аналізу.

Для визначення міді в електролітах широко використовуються гитриметричні (особливо комплексометричні) методи з візуальною та електрохімічною індикацією кінця титрування.

Для великих концентрацій Cu(II) її іноді відновлюють до Cu(I) , осаджують у виді роданіду і титрують надлишок осаджувана розчином KMnO_4 .

Амперометричне титрування міді в електролітах латунування здійснюють пиридин-роданідним методом, а в електролітах цианідного міднення за допомогою фериціаніду калію.

При невисоких концентраціях міді (домішки) у нікелевих електролітах іапропоноване пряме потенціометричне титрування аскорбіновою кислотою.

У залізосиньородистому електроліті міднення залізо відокремлюють І екстракцією розчином піро-2-етилгексилфосфорної кислоти в гептані, а мідь І перетворюють в аміачний комплекс і фотометрують.

У випадку визначення слідів міді в цинковому електроліті розроблена фотометрична методика з застосуванням діетилдитіокарбамінату свинцю або дитизону.

Для відділення Cu від Cd , Cr і Ni використовують паперову хроматографію.

Огляд основних методик визначень Cu в електролітах наведений у монографії Подчайнової В.М. «Аналітична хімія елементів. Мідь».

Для визначення міді в електролітах міднення поширений і звичайний йодометричний аналіз.

3.3.2. Методи визначення окремих сполук в електролітах міднення і латунування

Як уже відзначалося, в електролітах міднення і латунування мідь (знаходиться у вигляді різноманітних комплексних сполук (табл. 3.4).

У найпоширенішому і простому йодометричному методі визначення міді для кожного з електролітів існують свої індивідуальні особливості. Так як в електролітах міднення практично завжди з'являється домішка - залізо, то при проведенні аналізу йодометричним методом використовують розчин Брунса ($130\text{г KCNS} + 20\text{г KI}$ в л H_2O). При цьому роданід іони зв'язують Fe(III) у комплексну сполуку та усувають їх вплив.

Таблиця 3.4

Склад електролітів міднення і латунування

№	Електроліт	Містить міді, г/л	Інші компоненти	Примітки
1	Кисле міднення	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 200-250	H_2SO_4	Домішка - Fe, визначають зіхроматометричним методом
2	Міднення ціаністе	CuCN , 20-30	NaCN	Домішки - вуглекислі солі, осаджують солями барію й відтитровують, BaCO_3 з HCl
3	Міднення ціаністе (прискорени й метод)	CuCN , 70-75	NaCN , NaOH , $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot$ $4\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3	Калій-натрій винокислий титрують перманганатом в йо визначають йодометрично
4	Міднення Борофтори сте	Мідь Боро- фториста в перерахунку на метал, 52-62	HBF_4 , H_3BO_3	Для визначення H_3BO_3 і HBF_4 мідь відокремлюють електролізом
5	Міднення Пірофосфа тне	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 30-35	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ Na_2HPO_4 $12\text{H}_2\text{O}$	Для визначення пірофосфату електроліт катіонують. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ обробляють $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, що виділилася, титрують лугом.
6	Хімічне міднення діелектриків	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 20	Гліцерин, NaOH , NH_4OH , формальдегід	Формаліном зв'язують вільний NH_3 . Розчин електролізу тит- рують HCl до зникнення рожевого забарвлення фенол- фталеїну над осадом гідроксиду міді. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ відфільтровують, розчиняють у H_2SO_4 і визначають Cu йодометричним методом
7	Лутунуван ня	CuCN , 8 -14	ZnO -4,6 г/л NaCN , Na_2SO_3	Na_2SO_3 окислюють I_2 , залишок якого титрують тіосульфатом в присутності крохмалю

104

I_2 який виділився, титрують 0,1н розчином тіосульфату В присутності крохмалю, який додають наприкінці титрування.

Вміст міді сірчаноокислої в електроліті розраховують за формулою:

$$H_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = \frac{T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 / \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} \cdot (V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}) \cdot 1000}{V_{\text{ал}}}$$

$T(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ для 0,1 н розчину дорівнює 0,02497 г/мл.

Ціаністий комплекс міді (електроліти 2, 3, 7 табл. 3.4) руйнують нагріванням у H_2SO_4 . Потім мідь окиснюють з кип'ятінням перекисом водню.

Окиснення супроводжується розчиненням осаду CuCN. Надлишок перекису видаляють додаванням декількох крапель 0,1н KMnO₄ (до появи слаборожевого забарвлення). Після цього доливають H₂O, 0,1 г NaF і розчин Брунса. I₂, який виділився, зазвичай титрують Na₂S₂O₃.

T(Na₂S₂O₃/CuCN) для 0,1 н розчину Na₂S₂O₃ дорівнює 0,008953 г/мл.

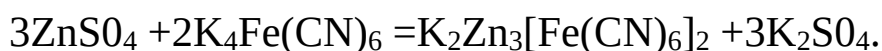
Борофтористоводневий комплекс міді (електроліт 4, табл. 3.4) теж руйнують H₂SO₄.

Принцип визначення міді в електролітах для хімічного міднення діелектриків наведеним в табл. 3.4, пункт 6.

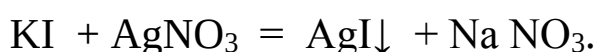
У електролітах латунування (7) крім ціаніду міді присутній цинк, який не заважає аналізу міді йодометричним методом, але заважає у випадку використання в якості титранту трилону Б.

Для визначення вмісту цинку необхідно його відділення, яке проводиться розчином натрію сірчистого.

Промитий ZnS розчиняють у HCl і кип'ятять до зникнення запаху сірководню. Мідь, яка пов'язана в дуже стійкий ціанистий комплекс, не осаджується сульфід-іонами. Отриманий розчин цинку титрують фероціанідом в присутності дифеніламіну і фериціаніду:



Вільні ціанід-іони титрують з окремого аліквотного об'єму в аміачному середовищі нітратом срібла в присутності йодистого калію, який виступає як індикатор. Коли весь NaCN буде відтитрований, почнеться осадження йодиду і розчин скаламучується:



Наведені приклади¹⁰⁵ наочно ілюструють складність аналітичного контролю електролітів. Для проведення аналізів необхідно не тільки володіти технікою експерименту і вміти математично правильно оцінювати результати аналізу, але і знати хіміко-аналітичні властивості багатьох сполук і суворо стежити за специфічністю обраних методів визначення і правильного проведення операцій розділення і маскування.

Особливості більшості з наведених методів аналізу розглянуті в першій частині навчального посібника.

Методи визначення сполук в електролітах цинкування надані в табл. 3.5.

Таблиця 3.5

Методи визначення компонентів в і кадмування

Типи	Склад електролітів		Узагальнені дані за методами визначення і реагентам, які використовуються	Примітки
	Кислотного	г/л		
Цинкування кисле	ZnSO ₄ 7H ₂ O	200-300	Визначення Al³⁺ гравіметрично або трилонометрично. При осадженні Al ³⁺ аміаком важливо старанно відділити Zn ²⁺ у вигляді аміачного комплексу. Тоді результат відповідає вмісту ∑Fe і Al. Тому після визначення Fe ³⁺ проводять перерахування. SO₄²⁻ іони знаходять гравіметрично з BaC ₂ чи звичайним бензидиновим методом. Для визначення ціанідів відокремлюють S ²⁻ у вигляді PbS і титрують фільтрат AgNO ₃ у присутності KI як індикатора. Визначенню NaOH передуює відділення сульфідів, зв'язування CN ⁻ Азотнокислим сріблом, цинку- K ₄ Fe(CN) ₆ , карбонатів – BaCl ₂ , після чого вільний NaOH титрують кислотою. Cd визначають трилонометрично за реакціями: Na ₂ [Cd(CN) ₄]+Na ₂ S→CdS+ 4NaCN CdS + I ₂ → S + CdI ₂ I ₂ + 2 Na ₂ S ₂ O ₃ +Na ₂ S ₄ O ₆ + KI	Fe ³⁺ зв'язують пірофосфатом чи фторидом. Домішки міді визначають електрографіметрично, перманганатом або хроматометрично.
Цинкування ціаністе	Al ₂ (SO ₃) ₃ ·18 H ₂ O	20-30		Na ₂ S титрують нітратом свинцю з зовнішнім індикатором папіром змоченим AgNO ₃ .
	NaSO ₄ 10H ₂ O декстрин	50-100 10-20		Бромистوفтористий комплекс цинку теж руйнують H ₂ SO ₄
	Цинкування ціаністе			
Цинкування борофтористе	ZnO	25-45		Борофтористий амоній обробляють NaOH, NH ₃ , що виділився, поглинають HCl, залишок якої титрують NaOH
	NaCN (загальний)	90-120		
	NaOH	80-100		
	Na ₂ S	0,5-5		
Цинкування пірофосфорнокисле	Цинкування ціаністе			
	CdO	35-40		
	NaCN	100-120		
Цинкування пірофосфорнокисле	NaOH	20-30		
	Na ₂ SO ₄ 10H ₂ O	40-50		
	NiSO ₄ 7 H ₂ O	1-2		

106

3.4. Аналіз силікатів

Усі силікатні породи і штучні силікати можна розділити на дві групи |і які розкладаються кислотами і які не розкладаються. Властивості силікатів розкладатися кислотами залежить, головним чином від процентного вмісту кремнекислоти і від розчинності зв'язаних з нею окисів металів. За Ніцци рівних умов, чим більшим буде відношення SiO_2 до окисів металів, тим суужніше буде розкладатися кислотами цей силікат.

Величезна більшість мінералів і гірських порід знаходяться в природі, вигляді силікатів, тобто солей кремнієвої кислоти. Кремнієва кислота зустрічається в природі у вигляді гідратів з коливальним вмістом води $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ і у формі кремнієвого ангідриду SiO_2 (кварц чи гірський криштал, триділіт, кристобаліт). Часто зустрічаються також суміші аморфне кремнекислоти з кристалічним ангідридом (креміль, агат, халцедон, яшма).

Більшість силікатів, що зустрічаються в природі, і більшість штучних силікатів (скло, кераміка та ін.) не розкладаються кислотами. На такий силікат, як AlSiO_3 кислоти практично не діють. Тому аналіз силікатних порід, а зими їх мінеральної сировини і промислових продуктів скла, кераміки є одним найбільш важких розділів аналітичної хімії.

У складі силікатів виділяють головні і другорядні компоненти. До головних відносять: SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , H_2O , P_2O_5 .

До другорядних: CO_2 , ZrO_2 , Ce_2O_3 , Cr_2O_3 , V_2O_3 , NiO , BaO , S_2O , CuO , F , Cl , SO_3 , S , B_2O_3 .

У сумі головні компоненти дають величину близьку до 100%. Вміст другорядних компонентів складає десятки, соті та тисячні відсотки.

Результати аналізів силікатів прийнято виражати у вигляді окислів аналізованих елементів, але це не означає, що вони присутні у вільному стані, Такий спосіб надання результатів аналізу використовується з таких причин:

1. Вміст кисню через відсутність прямого методу не визначається і тому його розподіляють між елементами, у сполуках з якими він може знаходитися. До того ж визначення вмісту оксидів є необхідним етапом аналізу.

2. Сума вмісту всіх кислих і основних окислів включаючи воду, який подається відсотках, повинна дорівнювати 100. Це дає можливість контролювати правильність виконання аналізу і, крім того, робити висновок про вміст кисню. Якщо кислотні елементи (хлор, фтор, сірка та ін.) не зв'язані з киснем, тоді їх надають в елементарному вигляді (F , Cl , S та ін.). Сума всіх даних аналізу в цьому випадку буде більше 100%. Віднімаючи з отриманого числа кількість кисню, еквівалентну цим елементам, одержують суму рівну 100%.

3. При зазначеному способі надання результатів аналізу виявляється ступінь окиснювання елементів, наприклад співвідношення Fe_2O_3 і FeO .

3.4.1. Розкладання силікатів плавленням

Викладена нижче схема (рис. 3.6) аналізу силікатів може бути іастосована до гірських порід,¹⁰⁷ силікатних мінералів, штучних мінералів, штучних силікатів (кераміка, скло) з високим вмістом SiO_2 і які не розкладаються мінеральними кислотами. Для того щоб перевести силікат, який не розкладається кислотою, в розчинний стан, його необхідно попередньо сплавити. Na_2CO_3 є одним з найважливіших сплавів при аналізах більшості силікатних мінералів і гірських порід, а також і багатьох інших об'єктів мінеральної сировини:



Для виконання достатньо повного силікатного аналізу, як правило, потрібно 4-7 г досліджуваного матеріалу. В основній наважці, що рекомендується брати, у кількості не більш 1г, визначають SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , загальний вміст заліза у вигляді Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO (іноді Cr_2O_3 і V_2O_3). З окремих наважок визначаються: FeO , Na_2O , K_2O , H_2O , P_2O_5 , CO_2 , Cr_2O_3 , V_2O_3 , F , Cl , S та ін.

Аналіз силікатів складається з таких операцій:

1. Взятую для аналізу наважку досліджуваного матеріалу розкладають сплавленням з карбонатом натрію.

2. Для виділення кремнієвої кислоти і визначення SiO_2 отриманий плав обробляють водою і соляною кислотою. Виділену випарюванням до сухого залишку кремнієву кислоту відфільтровують, прожарюють і зважують у вигляді SiO_2 , обробляють плавиковою і сірчаною кислотами, знову прожарюють і зважують. Різниця мас складає вміст SiO_2 . Невелика кількість кремнієвої кислоти, що залишилася в розчині, надалі захоплюється осадом при осадженні гідролізом заліза, алюмінію та ін. і враховується на відповідній стадії аналізу.

3. Після відділення кремнієвої кислоти у фільтраті осаджують аміаком Fe, Al, Ti, Zr і P. Осад переосаджують, тобто розчиняють у HCl, і знову осаджують аміаком. Це необхідно для того, щоб звести співосадження Ca, Mg і Na до мінімуму. Осад гідроксидів фільтрують, прожарюють і зважують. Маса його становить сумарну кількість оксидів: $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ та ін. Прожарений і зважений осад сплавають з піросульфатом калію. Плав розчиняють у розведений сірчаній кислоті. Якщо при цьому виділяється невеликий осад $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (кремнієва кислота, що залишилася в розчині після виділення основної її частини і захоплена осадом), його відфільтровують, прожарюють і зважують. У розчині визначають загальний вміст заліза відновлюючи його до двовалентного і потім титрують перманганатом чи біхроматом калію. Після визначення заліза в розчині визначають титан. Алюміній обчислюють як залишок, визначивши з окремих наважок вміст фосфору, цирконію та інших компонентів, що могли входити до складу осаду після обробки розчином аміаку.

4. У фільтраті, після осадження аміаком заліза, алюмінію і деяких інших компонентів визначають кальцій, осаджуючи його у вигляді CaC_2O_4 . Осад переосаджують, фільтрують, прожарюють і зважують у вигляді CaO або осад CaC_2O_4 розчиняють у сірчаній кислоті і визначення кальцію проводять об'ємним методом.

5. У фільтраті після осадження кальцію визначають магній. Магній осаджують у вигляді ¹⁰⁸ MgNH_4PO_4 . Осад переосаджують, прожарюють і зважують у вигляді $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

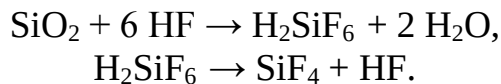
6. Інші компоненти, що входять до складу досліджуваного силікату, визначають з окремих наважок.

3.4.2. Розкладання силікатів кислотами

Деякі силікати порівняно добре розкладаються кислотами: цеоліти, нефелін, серпентин та ін., а з штучних силікатів – це портландський цемент, доменні шлаки. Для розкладання мінералу користуються, як правило, соляною кислотою. Азотна чи сірчана кислоти вживаються рідше, тому що при випарюванні розчину для переведення кремнієвої кислоти в нерозчинний стан, вживання HNO_3 легко призводить до утворення важкорозчинних основних солей. При вживанні H_2SO_4 утворюються малорозчинні чи майже нерозчинні сульфати лужноземельних металів. Хоча для деяких мінералів і окремих

визначень H_2SO_4 , HNO_3 або HClO_4 може виявитися, навпаки, більш раціональним чи навіть єдино можливим, як наприклад, H_2SO_4 і HClO_4 – для деяких титаносилікатів, HNO_3 чи HClO_4 – для силікатів свинцю.

Розкладання силікатів плавиковою кислотою уперше застосував у 1823 р. Берцеліус. Реакція, яка лежить в основі цього розкладання, базується на утворенні леткої сполуки SiF_4 :



Розкладання силікату плавиковою кислотою зазвичай проводиться в присутності H_2SO_4 , що зменшує гідролітичну дію на SiF_4 ($3 \text{SiF}_4 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{H}_2\text{SiO}_3$). Присутність H_2SO_4 необхідна також для того, щоб запобігти частковій втраті летких сполук: фторидів титану, цирконію, танталу та ніобію.

У результаті розкладання силікату кислотами HF і H_2SO_4 , кремній, цілком відокремлюється у вигляді SiF_4 , а метали передовяться в сульфати і залишаються в розчині.

3.4.3. Аналіз силікатів з низьким вмістом SiO_2 відносно окислів металів

Виділення і визначення кремнієвої кислоти.

Силікати лужних і лужноземельних металів розкладаються кислотами з виділенням колоїдної кремнієвої кислоти. Для кількісного виділення останньої в осад, необхідно її зневоднити, що досягається випарюванням з кислотою

Для переведення кремнієвої кислоти в нерозчинний стан кислий розчин випарюють до сухих солей, помірно нагріваючи та закритій плитці, щоб уникнути перегріву і розбризкування. Підсушування чашки з залишком роблять у сушильній шафі при 110°C . При більш високі температурі можливі помилки ¹⁰⁹ аналізу за рахунок часткового утворення розчинних силікатів, а також важкорозчинних основних солей, що утворилися в результаті гідролізу.

У сухому залишку після просушування залишається суміш гелю кремнієвої кислоти з хлоридами металів. При наступній обробці сухого залишку соляною кислотою і водою, хлориди розчиняються, а гель кремнієвої кислоти залишається в осаді. Відмитий осад кремнієвої кислоти переносять у зважений тигель і прожарюють при температурі $900-1000^\circ\text{C}$ протягом години у муфельній печі. Прожарений осад охолоджують в ексікаторі, зважують і розраховують масову частку SiO_2 за формулою:

$$\omega(\text{SiO}_2) = \frac{a \cdot 100}{m},$$

де a – вагова форма, г; m – наважка проби, г.

Визначення суми оксидів (Fe₂O₃, Al₂O₃, TiO₂)

Наступною стадією аналізу є виділення елементів, що осаджують»» аміаком. Виділення засноване на тому, що гідроксиди алюмінію, заліза, титан» осаджуються при рН 5-6, а інші метали залишаються в розчині (рис. 3.5). Таким чином вони відокремлюються від кальцію і магнію. Придатним індикатором є метиловий червоний для регулювання реакції середовищ» Дрібний осад гідроксидів забиває пори фільтру, тому розчин варто фільтруй» ін гарячим. Щоб уникнути пептизації осаду, промивання проводять гарячим розчином амонійної солі, наприклад, NH₄NO₃.

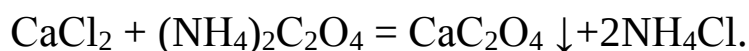
Фільтрат збирають для подальших визначень. Промитий осад переносять у зважений тигель, озолують і прожарюють у муфельній печі при температурі 800-900°C протягом 40-50 хв. Прожарений осад охолоджують, зважують і розраховують масову частку суми оксидів за формулою:

$$\varpi(\sum R_2O_3) = \frac{a \cdot 100}{m}$$

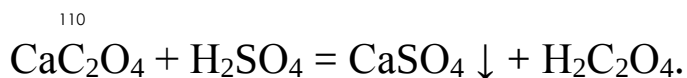
де а - вагова форма в грамах; m - наважка проби в грамах.

Визначення кальцію

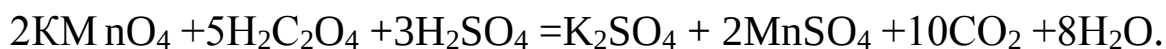
Визначення кальцію проводиться осадженням його оксалатом амонію:



Промитий осад CaC₂O₄ обробляють на фільтрі 25 мл гарячого розчину сірчаної кислоти (1:4), доливаючи його по паличці:



Потім фільтр пробивають паличкою і добре промивають гарячою водою, змиваючи осад CaSO₄. Щавлева кислота, що виділилася з осаду оксалату кальцію, повинна бути кількісно переведена в розчин. Отриманий розчин нагрівають до 80-90°C, ретельно перемішуючи, титрують перманганатом калію відомої концентрації до появи незникаючого рожевого забарвлення:



pH	Метал
10,5	Mg
10,0	
9,5	
9,0	Ag, Hg(II)
8,5	Mn(II)
8,0	La
7,5	Ce(III), Pr, Nd
7,0	Sm, Co, Gd, Eu, Er
6,5	Cd, Ni, Tu, Lu, Yb
6,0	Pb
5,5	Be, Fe(II)
5,0	Cu, Cr, Zn
4,5	Sc, U(IV)
4,0	Al
3,5	Th, In, Ga
3,0	Sn(II), Ce(IV)
2,5	
2,0	Fe(III), Zc

Рис. 3.5. pH виділення різних гідроксидів

До кінця титрування розчин повинен мати температуру не нижче 60°C. Розраховують масову частку CaO за формулою:

$$\varpi(\text{CaO}) = \frac{C(1/z\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M(1/z\text{CaO}) \cdot V_k \cdot 100}{1000 \cdot V_n \cdot m}$$

де $C(1/z\text{KMnO}_4)$ нормальність KMnO_4 ; $M(1/z\text{CaO})$ - молярна маса еквівалента, рівна 28,04 г; V - об'єм KMnO_4 , який пішов на титрування, мл; m - наважка зразка, г; V_k - об'єм колби, у якій знаходиться досліджуваний розчин, мл; V_n - об'єм розчину, взятого для визначення, мл.

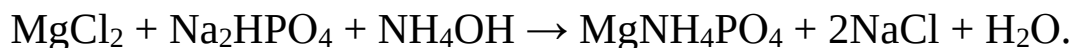
Найбільш складним завданням являється розділення кальцію і магнію. Магній утворює з оксалатом амонію розчинний у воді комплекс $[\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{-2}$. Кількість осаджувана повинна бути достатньою, щоб не тільки цілком осадити кальцій, але і зв'язати весь магній у комплекс. Оксалат магнію адсорбується осадом CaC_2O_4 . Для попередження цього оксалат кальцію виділяють з

розведеного солянокислого розчину з наступною нейтралізацією розчину аміаком.

Визначення магнію у вигляді пірофосфату

До фільтрату після відділення кальцію (об'єм фільтрату 100-150 мл) додають 2-3 краплі індикатора метилового жовтогарячого і додають краплями HCl (1:1) до переходу забарвлення індикатора від жовтого в червоний. Додають розчин солі Na₂HPO₄. Якщо при цьому спостерігається випадання осаду, його розчиняють кількома краплями соляної кислоти. Суміш нагрівають до 50⁰ C і повільно краплями при постійному перемішуванні паличкою доданим, розведеним 5 %-ний розчин NH₄OH до переходу забарвлення індикатора в жовте. Потім доливають ще 5-10 мл концентрованого розчину аміаку.

Повільний додаток гідроксиду амонію і ретельне перемішування і суттєвим фактором для одержання крупнокристалічного осаду:



Внаслідок відносно високої розчинності MgNH₄PO₄ (10⁵ моль/л) і співосадження різних за складом фосфатів - Mg(H₂PO₄)₂, MgHPO₄, Mg₃(PO₄)₂ необхідно ретельно дотримуватись умов осадження і промивання осаду. Найбільш придатним середовищем для осадження і промивання осаду є розчин аміаку. Подвійна фосфорнокисла сіль магнію і амонію дуже легко утворим пересичені розчини, у результаті чого осад випадає через кілька годин, тому фільтрування проводять через 2-5 год після осадження.

Осад відокремлюють фільтруванням, промивають і nereводять прожарюванням при 1000-1100⁰C у пірофосфат магнію, який і зважують:



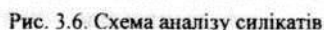
112

Масову частку MgO розраховують за формулою:

$$\omega_{\text{MgO}} = \frac{a \cdot F \cdot 100 \cdot V_k}{m \cdot V_n},$$

де а – вагова форма, г; m - наважка проби, г, - фактор перерахунку, який дорівнює співвідношенню 2M(MgO)/M(Mg₂P₂O₇).

Розглянута схема аналізу наведена на рис. 3.6.



Потенціометричне визначення марганцю

Потенціометричний метод базується на титруванні $Mn(II)$ розчином перманганатом калію до $Mn(III)$ в пірофосфатному розчині (рН 5-7). Метод дозволяє визначити як малі, так і великі кількості марганцю. Марганець визначають використовуючи в якості титранту 0,001н розчин $KMnO_4$ з допомогою потенціометра з обертовим платиновим і насиченим каломельним електродами. Мала стійкість 0,001 н розчину $KMnO_4$ вимагає щоденної перевірки титру.

Спектрофотометричне визначення TiO_2

Визначення двооксиду титану проводять як правило з прожареного осаду $Al_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2$ та ін., але в деяких випадках для визначення може знадобитися і окреме взяття наважки. Спектрофотометричне визначення титана проводять за допомогою аскорбінової кислоти, яка утворює з титаном забарвлену в жовтий колір комплексну сполуку ($\alpha=360$ нм). Найбільшою інтенсивності забарвлення комплексу набуває при 50-кратному надлишку аскорбінової кислоти і кислотності в межах рН 3,5. Визначенню заважають фториди, ванадати, молібдати та фосфати. Методика дозволяє визначити титан в межах концентрацій 3-60 тмкг в 50 мл.

Поляррографічний метод визначення суми K_2O і Na_2O

Роздільне поляррографічне визначення калію і натрію у присутності кальцію і магнію неможливе, через те що потенціали напівхвиль цих металів дуже близькі. Ферум і титан мають більш позитивні потенціали відновлення в присутності невеликих кількостей Fe, Ti, Ca і Mg, якщо їх осадити з нейтрального чи слабкокислого розчинів з невеликою кількістю фосфатної кислоти і надлишком гідроксиду тетраетіламонію, що має властивості сильних основ.

Алюміній не заважає визначенню, тому що в лужному розчині переходить в алюмінат, що не відновлюється на ртутному крапельному електроді. Калібрувальний графік для визначення натрію і калію залишається прямолінійним до концентрацій металів 5 мг/л. для силікатів, що містять до 2% натрію і калію, точність методу – 5%. Визначення здійснюють методом добавок.

Розглядаючи поляррографічне визначення калію і натрію потрібно мати на увазі, що при відновленні цих металів на ртутному електроді в наслідок утворення амальгам здійснюються за окисно-відновні потенціали і потенціали напівхвиль. Вони становляться менш негативними. В довідниках можна зустріти такі дані: ¹¹⁴

$$E^0_{Na^+/Na^0} = -2,72 \text{ В}; \quad E^0_{K^+/K^0} = -2,72 \text{ В};$$

$$E^0_{Na^+/Na^0(Hg)} = -2,72 \text{ В}; \quad E^0_{K^+/K^0(Hg)} = -2,72 \text{ В};$$

4. АНАЛІЗ ОБ'ЄКТІВ ДОВКІЛЛЯ

4.1. Хімічний склад об'єктів природного середовища

Основним джерелом інформації про стан об'єктів природного середовища (води, повітря, ґрунти) є аналіз, тому велике значення має правильність визначення великої кількості хімічних інгредієнтів цих об'єктів, особливо якщо мова йдеться про токсиканти та забруднювачі. Перелік речовин-забруднювачів в об'єктах природного середовища може бути надзвичайно різноманітним. До них належать як неорганічні, так і органічні речовини природного і техногенного походження. Велика кількість інгредієнтів приводить до неабияких труднощів на різних стадіях проведення аналітичного контролю за їх вмістом, включаючи ще й інколи досить складну пробопідготовку.

Природні води зазвичай є розчинами складними за змістом, їх склад формується в результаті вилужування ґрунтів, конденсації, поглинання та виділення газів, життєдіяльності організмів. Їх хімічний склад визначається для вирішення багатьох важливих завдань оцінки якості води питного, лікувального, технічного призначення, використання води як хімічної сировини для одержання йоду, бромиду, бору та ін., властивостей води як критерію наявності родовищ корисних копалин (нафти, газу тощо). Кількісний склад матриці природних вод характеризується сумою сольових компонентів, так званою мінералізацією води, яка позначається через г/кг. В залежності від мінералізації природні води поділяють на чотири групи: прісні (<1 г/кг), солонуваті води (1-25 г/кг), морські (25-50 г/л) та розсоли (>50 г/кг).

Якісний склад матриці природних вод можна характеризувати співвідношенням шести головних іонів: Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- та CO_3^{2-} . До головних іонів океанських вод належать також іони Br^- , F^- , Sr^{2+} та H_3BO_3 . В залежності від складу розрізняють карбонатні, сульфатні та хлоридні води, а враховуючи переважну кількість катіонів - кальцієву, магнієву та натрієву. Так, поверхневі води України є в основному гідрокарбонатно-кальцієві, морські води - хлоридно-натрієві, а деякі колодязні води - сульфатно-магнієві („жорстка вода”). Дуже різноманітними за хімічним складом матриці є мінеральні і стічні води.

Хімічні інгредієнти природних вод поділяють на п'ять основних груп:

1. Розчинені гази - CO_2 , H_2S , Cl_2 , O_2 тощо.
2. Сольові компоненти - HCO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} .
3. Біогенні елементи - NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , азот органічний, фосфор органічний, залізо (II, III).
4. Мікроелементи - Mn, Cu, Zn, Co, Mo (біометали), Ni, Cr, Cd, Pb, Hg, F⁻ (промислові забруднювачі).
5. Органічні речовини - вуглець органічний, білки, аміни, амінокислоти, карбонові кислоти, ефіри, жири, гумусові кислоти, пестициди, спирти, нафтопродукти, ПАР та ін.

Склад *стічних вод*, навіть якісний, найчастіше важко передбачити. В першу чергу це стосується стічних вод після хімічної або біохімічної очистки,

тому що в результаті хімічних реакцій в процесі очистки утворюються нові неорганічні і органічні речовини. Тому перед проведенням аналізу потрібно перевірити на модельних розчинах придатність навіть достатньо добре відпрацьованих методик визначення окремих компонентів та схем аналізу. З трьох основних вимог до аналітичних методів – чутливості, точності, селективності, найважливішою в аналізі води є селективність. Саме селективність методу – запорука відсутності систематичних помилок в аналізі. Якщо метод недостатньо чутливий, вдаються до концентрування компонентів, які визначаються.

Основний хімічний склад чистого сухого *повітря* такий: N_2 (78%), O_2 (21%), Ar (0,9%), CO_2 (0,03%), N_2O ($5 \cdot 10^{-5}$), H_2 ($5 \cdot 10^{-5}$), O_3 ($2 \cdot 10^{-6}$), інертні гази (10^{-3} - 10^{-6}). У повітряному басейні промислових зон містяться неорганічні домішки природного (SO_2 , NH_3 , HCl , H_2S , CO , HF , CH_4) та антропогенного (NO_2 , SO_2 , NH_3 , H_2S , Cl_2 , Br_2 , HF , HCl , AsH_3 , PH_3) походження, а також органічні кислоти, ефіри, спирти, кетони, аміно- та нітросполуки, галоген- та сірковмісні сполуки, пестициди, вуглеводні тощо.

Мінеральну частину *грунтів* становлять силікати та алюмосилікати, домінуючими компонентами яких є сполуки силіцію, алюмінію, заліза та кальцію, сумарний вміст яких становить 80-85%. До складу ґрунтів входять також в значних кількостях сполуки магнію, натрію, титану, марганцю, фосфору (фосфати), сірки (сульфати), неорганічного вуглецю (карбонати), а з органічних компонентів - органічний вуглець і азот.

4.2. Пробопідготовка природних об'єктів

Відбір та концентрування проб природної та стічної води. Головні принципи відбору проб води такі:

1. Проба повинна відображати місце, де її взято і час. Відрізняють прості (одноразовий відбір) та змішані (через різний проміжок часу чи з різних місць) проби. Як правило, відбирають серію проб. На кожну пробу складається паспорт. Стічні води¹¹⁶ мають несталий склад, тому разового взяття проби недостатньо. Зазвичай проводяться відбір серійних проб за попередньо складеною програмою в залежності від характеру виробництва. Якщо кількість стічної води більш-менш стала в часі, тоді відбирають середні проби (рівну кількість води через рівні відрізки часу). Якщо скидання води проводиться нерегулярно, тоді відбирають проби пропорційно об'ємам стічної води, тобто середньопорційні проби. Як правило беруться не тільки самі стоки, а ще й воду вище та нище скидання стоків.

2. Об'єм води, яку відбирають безпосередньо у бутилі, має бути достатнім для аналізу і складає 1 - 20 л.

3. Збереження та транспортування проб не повинні призводити до змін в складі чи властивостях води, тому велику увагу приділяють чистоті посуду та ретельності пакування проби. Якщо воду аналізують пізніше ніж через 12 годин після відбору, потрібно консервувати проби для стабілізації їх складу.

Універсального консерванта немає, тому готуючи кілька склянок проб води додають в них різні консерванти: 1. H_2SO_4 при визначенні $N_{\text{загал.}}$, $N_{\text{орг.}}$, $C_{\text{орг.}}$, NH_4^+ , NO_2^- , пірідину, окислюваності; 2. HNO_3 для визначення металлоіонів; 3. Хлороформ при визначення фосфатів, ПАР, кольоровості; 4. NaOH для визначення фенолів.

Консервування також дає змогу попередити окислювально- відновні перетворення NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} -іонів в наслідок наявності в воді мікроорганізмів та планктону. Біохімічним процесам можна запобігти охолоджуючи проби до 3-4 $^{\circ}\text{C}$. Бажано визначити рН води, вміст заліза (II, III) і нітрит-іонів безпосередньо на місці відбору проби.

Попередня підготовка проб води включає концентрування. Для концентрування неорганічних і органічних компонентів, що визначаються в складі стічних вод, використовують дві групи методів. До першої належать випарювання і виморожування води, загальний недолік яких полягає в випадінні осаду і зміні в наслідок цього вмісту розчинених компонентів.

Методи концентрування другої групи ґрунтуються на екстракції, сорбції, співосажденні. Ці методи дозволяють відокремлювати мікрокомпоненти від матриці в ході концентрування.

Екстракція полягає в збовтуванні у ділильній лійці водного розчину в присутності органічного розчинника. Компоненти, які розчиняються у неводному розчиннику краще, ніж у воді, переходять до органічної фази у вигляді комплексних сполук. Коефіцієнт розподілу (D) описується відношенням рівноважних концентрацій речовини у органічній і водній фазах: $D = [C_{\text{орг.}}] / [C_{\text{вод.}}]$. Ступінь вилучення (R , %) дорівнює $R = [C_{\text{орг.}}] / [C_{\text{заг.}}] \cdot 100$. Ступінь вилучення залежить від D таким чином: $R = \frac{100D}{D + r}$, де r - відношення об'ємів водної і органічної фаз. Найчастіше вилучення проводять багаторазово.

Сорбційне концентрування проводять на молекулярних (силікагель, активоване вугілля) на іоннообмінних (катионіти, аніоніти) сорбентах. При концентруванні на молекулярних сорбентах ізотерма сорбції у більшості випадків описується¹¹⁷ рівнянням прямої: $Q_x = \Gamma C_x$, де Q - кількість речовини, сорбованої 1 г сорбенту, C_x - її концентрація у розчині, а Γ - коефіцієнт Генри. Після сорбції сорбент відокремлюють фільтруванням.

Співосаждення застосовують в основному для виділення мікрокількостей іонів металів. Це процес захоплення мікродомішок іонів певним осадом (колектором) в умовах, коли ці іони самі не утворюють малорозчинних сполук. Механізм співосаждення найчастіше полягає в адсорбції або оклюзії. Колекторами можуть бути гідроксиди заліза, магнію, діоксид мангану тощо.

Якщо компоненти, що визначаються, летючі або їх можна перетворити в такі, то їх концентрують *відгонкою*. Цей спосіб однаково зручний і для неорганічних (NH_3 , SiF_4 , HCN) і для органічних (феноли, органічні кислоти) летючих сполук. Інколи вдаються до комбінації декількох способів

Підготовка проб повітря до аналізу. Проби повітря відбирають переважно аспіраційним способом, пропускаючи його через поглинальну систему – рідкі поглиначі, тверді сорбенти або фільтруючі матеріали. Оптимальний об'єм повітря, м³, для аналізу визначають за формулою:

$$V = a V_0 / V_a C K,$$

де a – нижня межа визначення токсиканта, мг; V_0 – загальний об'єм поглинального розчину або розчину після бесорбції чи розчинення фільтра, мл; V_a – аліквота, яку взято для аналізу, мл; C – гранично допустима концентрація визначуваного токсиканта, мг/м³; K – коефіцієнт, який відповідає часткам ГДК, як правило це 1/2 ГДК.

При сорбції або хемосорбції парогазуватих речовин у рідкі поглинальні середовища (вода, кислота, луг, спирт тощо) одержують розчин, в якому сконцентровано визначувані речовини. Після аспірації повітря через тверді адсорбенти (силікагель, молекулярні сита, активоване вугілля, хромосорби, порпаки та ін.) поглинуті речовини десорбують термодесорбцією або екстракцією. За допомогою різних адсорбентів поглинають компоненти, які містяться в повітрі в газуватому або паруватому стані, а також у вигляді рідких аерозолей. Тверді сорбенти дають можливість вибірково сорбувати одні речовини в присутності других і є зручними при транспортуванні та зберіганні проб. Після аспірації повітря через спеціальні волокнисті фільтри з метою вловлювання твердих аерозолей, в основному неорганічних речовин, фільтри розчиняють у кислотах або лугах, і проводять аналіз. Для селективного вловлювання органічних сполук з різною молекулярною масою використовують спеціальні мембранні фільтри з різними розмірами пор.

Відбір та підготовка до аналізу проб ґрунтів та донних відкладів. В аналізі ґрунтів визначається і валовий вміст хімічних інгредієнтів і водні витяжки з проб ґрунтів для визначенні рухомих форм елементів, доступних для живлення рослин. Відібраний для аналізу ґрунт висушують на повітрі протягом декількох діб. Донні відклади відбирають за допомогою ґрунтовідбірників, відділяють від них воду фільтруванням під вікуумом і висушують на повітрі, як і ґрунти. Середню пробу готують до аналізу квартуванням, ділячи розміщену на папері пробу на чотирі рівні частини і об'єднуючи протилежні з них для аналізу. Щоб одержати однорідні зразки для валового аналізу, пробу просіюють через сито з діаметром дірочок 0,25 мм. Частки, які залишилися на ситі, розтирають у ступці і знову просіюють. При підготовці ґрунтів або донних відкладів для одержання витяжки досить просіяти пробу через сито з діаметром дірочок 1 мм.

4.3. Аналіз природних об'єктів

Особливість хімічних, фізико-хімічних та фізичних методів полягає в тому, що вимірюваний аналітичний сигнал, який є адекватним вмісту певного компонента або групи компонентів, не залежить від природи об'єкту аналізу і приведені нижче методики визначення окремих інгредієнтів можна застосовувати для аналізу будь-якого природного об'єкту, враховуючи індивідуальність методу та пробопідготовки зразків.

Аналіз природного об'єкту, а саме ґрунтів, води чи повітря проводиться за певною схемою:

1. ВИБІР МЕТОДУ АНАЛІЗУ
враховуючи селективність, межі визначення, точність
2. ВІДБІР ПРОБИ
консервування, транспортування
3. ПІДГОТОВКА ПРОБИ ДО АНАЛІЗУ
розчинення, в разі необхідності концентрування, розведення, виділення певного компонента, або маскування (розкладання) заважаючих компонентів
4. ВИЗНАЧЕННЯ КОМПОНЕНТА АБО ПЕВНОЇ ГРУПИ
хімічні, фізико-хімічні, фізичні методи
5. СТАТИСТИЧНА ОБРОБКА РЕЗУЛЬТАТІВ АНАЛІЗУ

4.3.1. Аналіз природних і стічних вод

Урядовими постановами передбачається безперервний контроль за хімічним складом як самих природних вод, так і вод, які зливаються у водойми численними виробничими підприємствами. Стічні води перед спуском у водойми проходять через різні очисні споруди, тому контролю за їх складом необхідний на всіх ступенях очистки. Для здійснення такого контролю хіміко-аналітики повинні мати в своєму арсеналі методи аналізу як дуже розведених розчинів, якими є поверхневі природні води, так і відносно концентрованих розчинів.

Хімічний склад і властивості води характеризуються двома групами показників – інтегральними, зумовленими наявністю в ній групи речовин у завислому, колоїдному та розчиненому стані, та індивідуальними, які характеризують вміст окремих речовин. Методики визначення індивідуальних інградієнтів є без сумніву більш інформативними, тоді як інтегральні показники мають відносний характер.

¹¹⁹Визначення інтегральних показників

До інтегральних показників відносяться прозорість і кольоровість (визначаються візуальним методом), каламутність (метод нефелометрії або турбідиметрії), смак, запах, кількість зависей, окисно-відновний потенціал, електропровідність, загальний вміст азоту, фосфору сірки, органічного вуглецю, а також хімічне споживання кисню (ХСК) та біохімічне споживання кисню (БСК).

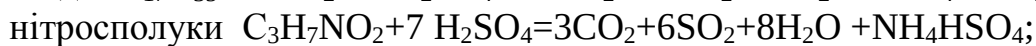
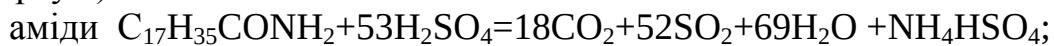
Вміст *зависей* у воді визначають фотометричним і гравіметричним методами при фільтруванні з мембранами. Визначення розчинених речовин проводять також гравіметричним методом випарюючи і прожарюючи проби води, які попередньо відфільтрували. Загальний вміст домішок можна знайти як суму зависей і розчинених речовин:

$$m_x = \frac{(m_1 - m_2)1000}{v}; m_y = \frac{(m_3 - m_4)1000}{v}; m_z = m_x - m_y$$

m_x – вміст зависей; m_y – вміст залишку при прожарюванні; m_z – вміст втрат при прожарюванні; m_1 – маса мембранного фільтра з осадом, мг; m_2 – вихідна маса мембранного фільтра, мг; m_3 – маса тигля з залишком після прожарювання, мг; m_4 – маса порожнього тигля, мг; v – об'єм проби води, мл.

Визначення органічного вуглецю здійснюють спалюванням “сухим” способом в присутності кисню після випарювання проби або “мокрим” способом – обробкою проби окислювачем ($K_2Cr_2O_7$, CrO_3 або $K_2S_2O_8$) в розчині з каталізатором Ag_2SO_4 . CO_2 , який утворюється в обох випадках, поглинають KOH або $Ba(OH)_2$ і закінчують визначення гравіметричним або титриметричним методом. Існують спеціальні прилади-аналізатори вуглецю, в яких пробу води випарюють, спалюють при 950^0 C , а кількість CO_2 вимірюють в ІЧ-аналізаторі. Такий аналіз займає 5-10 хв.

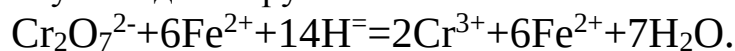
При визначенні загального азоту і органічного азоту в мг N/л методом К'ельдаля органічні речовини розкладають до сульфату амонію нагріванням в суміші концентрованих H_2SO_4 і K_2SO_4 в присутності каталізатору (солі міді або ртуті):



NH_4HSO_4 відганяють в лужному середовищі та визначають аміак у відгоні. На відміну від методики визначення загального азоту, при визначенні $N_{орг}$ іони NO_2^- та NO_3^- воднем не відновлюють.

Загальну кількість сірки, яка присутня в воді у вигляді сульфат-, тіосульфат-, роданід-іонів, білкових сполук, меркаптанів, поверхнево-активних речовин тощо, визначають окисленням сильними окислювачами (наприклад, бромною водою) в лужному середовищі до сульфат-іонів.

Хімічним споживанням кисню (ХСК) називають кількість кисню (або окислювача в розрахунку на кисень) в мг/л, яка необхідна для повного окислення всіх органічних сполук, які містяться у пробі, до простих речовин: CO_2 , H_2O , P_2O_5 , SO_3 , NH_4^+ . Кисень, який входить в склад органічних речовин, приймає участь в процесі окислення. Найчастіше користуються одним з варіантів біхроматометричного методу визначення ХСК, суть якого в окисненні органічних сполук біхроматом калію в розчині H_2SO_4 . Негативний вплив хлоридів усувають маскуванням їх сульфатом ртуті (II). Закінчити аналіз можна визначаючи надлишок $Cr_2O_7^{2-}$ -іонів титруючи розчином солі Fe^{2+} у присутності феноїну як індикатору:



Для характеристики ступеня забруднення води нестійкими органічними речовинами визначають інтенсивність біохімічного споживання кисню (БСК) мікроорганізмами за певний час, тобто періодом інкубації (одна, дві, п'ять діб і т.д.). Кількість кисню у міліграмах на 1 л, який витрачається на біохімічну

деструкцію органічних речовин за 5 днів при 20⁰ С, і є БСК. Її визначають як різницю між концентрацією кисню у воді відразу після відбору проби та після її інкубації протягом 5 діб (БСК₅). Необхідно, щоб кількість кисню у первісній пробі забезпечувала нормальні умови для протікання аеробних біохімічних процесів і залишкова концентрація після інкубації становила не менше 3 мг/л, для чого інколи проби води спочатку насичують киснем. БСК₅ нерозведених (x) та розведених (y) проб води обчислюють за формулами:

$$x = C_0 - C_5; y = \frac{C_0 - C_5}{R}$$

де C₀- концентрація розчиненого у воді кисню у день відбору проби, мг/л; C₅- концентрація кисню в пробі на п'ятий день, мг/л; R- розведення.

Визначення індивідуальних показників хімічного складу вод

Для визначення неорганічних сполук в аналізі природних та стічних вод застосовують фотометрію, атомно-адсорбційну спектрометрію, емісійну фотометрію полум'я, іонометрію, титриметрію. Гравіметричний метод використовують як арбітражний. Основним методом визначення органічних сполук є хроматографічний, в окремих випадках використовуються титриметрія або фотометрія (табл.4.1).

Визначаються рН води, загальні кислотність та лужність, жорсткість води, а також вміст розчиненого кисню, сірки, хлоридів, сульфатів, аміаку, нітритів, нітратів, натрію і калію, фосфатів, силіцію, та деяких ін. Ще визначаються сліди біометалів і токсичних металів.

1. *Концентрація іонів водню.* Величину рН визначають потенціометричним методом з допомогою скляного індикаторного електроду.

2. *Лужність.* Загальна лужність обумовлена наявністю CO₃²⁻, HCO₃⁻, HS⁻, HPO₄²⁻ аніонів. Загальну лужність в міліеквівалентах маси кислоти визначають титриметрично, титруючи пробу кислотою до рН 4 або потенціометричним методом зі скляним електродом. Речовин, що титруються соляною кислотою, дуже багато, тому загальна лужність води характеризує склад води в недостатній мірі. Бажано встановити, з яких речовин, або хоча б з яких груп речовин складається загальна лужність. Окреме визначення речовин, які обумовлюють лужність, ґрунтується на тому, що реакції з різноманітними основами закінчується при різних значеннях рН розчину. Якщо проводити потенціометричне титрування, то на кривій титрування мають бути кілька скачків. Об'ємне титрування здійснюють з двома індикаторами: з метиловим жовтогарячим (до рН 3-4) та фенол- або тимолфталейном (до рН 8,4-9,4). Комбінуючи титрування з двома індикаторами з відгонкою летючих речовин кип'ятінням, всі речовини поіляють на такі групи: -Летючі основи, наприклад NH₄OH. 2. Сума гідроксил-іонів (ідких лугів та аніонів, які в результаті гідролізу дають рН> 8,4: OH⁻, CO₃²⁻ (титруються до HCO₃⁻), S²⁻ (титруються до HS⁻), PO₄³⁻

(титруються до HPO_4^{2-}), SiO_3^{2-} та ін. 3. Сума слабких основ і аніонів, які дають у водному розчині $\text{pH} < 8,4$: HCO_3^- (титрують до H_2CO_3), HPO_4^{2-} (титрують до H_2PO_4^-), HS^- (титрують до H_2S), аніони глутамінових кислот.

Аніони 2 і 3 груп можна поділити на аніони летючих та нелетючих кислот. Для визначення деяких аніонів (PO_4^{3-} , S^{2-} та ін.) можна також користуватися специфічними методами.

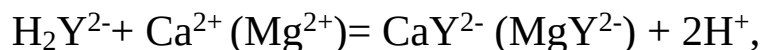
Таблиця 4.1.

Методи визначення деяких хімічних інгредієнтів у воді

Метод	Об'єкти
Гравіметричний	SO_4^{2-} , нафтопродукти
Титриметричний	O_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , Ca, Mg, $\text{N}_{\text{заг.}}$, $\text{C}_{\text{орг.}}$, O_3 , I, ХСК, БСК, органічні кислоти, аміни, гумусові речовини, ПАР
Фотометричний	Кольоровість, NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- , Cl^- , F^- , $\text{P}_{\text{заг.}}$, $\text{Si}_{\text{заг.}}$, BO_2^- , Fe, Mn, Cu, Co, Ni, Zn, Mo, Al, Cr, Pb, Cd, Hg, As, Cl_2 , H_2S , аміни, сахари, амінокислоти, білки, феноли, бензол, ацетон, піридини, ксантогенати, ПАР
Люмінісцентний	Нафтопродукти, хлорорганічні сполуки, аліфатичні кислоти, спирти, ацетон
Фотометрія полум'я	Li, Na, K, Ca
Емісійна спектроскопія	Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, Be, Mn, Cu, Co, Ni, Zn, V, W, Zr, Ti, Mo, Al, Cr, Pb, Bi, Ag, Sn, Sb, B, Cd, As, P, Si
Атомно-абсорбційний	Ca, Mg, Cu, Zn, Co, Mn, Ni, Pb, Cd, Hg, Ag, Bi, Tl
Кінетичний та хемілюмінісцентний	Mn, Cu, Ni, Co, V, Mo, Fe, Cr, білки, амінокислоти
Потенціометричний	pH, Cl^- , I, F^- , NO_3^- , Cu, K, Ca
Полярографічний	O_2 , Cu, Zn, Ni, Pb, Cd, Tl, ПАР
Хроматографічний	Na, K, NH_4^+ , Ca, Mg, Cu, Co, Ni, Hg, Cd, HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , органічні кислоти, альдегіди, феноли, кетони, жири, аміни, нафтопродукти, пестициди, хлорорганічні сполуки, ПАР
Радіометричний	^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{238}U , ^{239}Pu

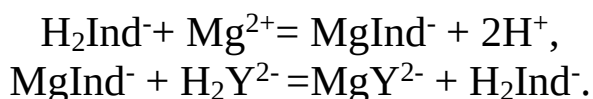
3. Кислотність. ¹²² Сумарний вміст кислот (сильні кислоти, H_2SO_3 , H_2S , H_2CO_3 , органічні кислоти) визначають титруванням стандартним розчином NaOH в присутності фенолфталеїну або потенціометричним методом. Можна виділити такі групи речовин, які обумовлюють кислотність води: 1. Летючі кислоти - це летючі органічні кислоти жирного ряду, які визначають в дистиляті після їх відгонки; 2. Сумарний вміст речовин, які містяться в водному розчині з $\text{pH} < 3$ і титруються з метиловим жовтим, жовтогарячим або бромфеноловим синім. В цих умовах титруються соляна, азотна, сірчана, фосфорна (до H_2PO_4^-) кислоти і катіони, що утворюються з OH^- слабкі основи з $\text{pK} < 12$. 3. Речовини, в присутності яких $\text{pH} > 3$: вугільна, органічні кислоти, сірководень, H_2PO_4^- (до HPO_4^{2-}) і катіони слабких основ. Вміст цих речовин знаходять, як різницю між загальною кислотністю (титрування з фенолфталеїном) і вмістом речовин 2 групи (титрування з метиловим жовтогарячим).

4. *Загальна твердість* води характеризується вмістом солей кальцію і магнію. Кількість Ca і Mg, еквівалентну вмісту карбонату та гідрокарбонату, називають карбонатною жорсткістю. Різниця між цими величинами характеризує концентрацію лужноземельних металів, які відповідають вмісту інших аніонів (хлорид, нітрат, сульфат-іони). Загальну твердість води визначають як сумарний вміст солей кальцію та магнію титруванням розчином комплексонам III у лужному середовищі з pH10 з хромогеном чорним як металохромним індикатором (скорочена формула NaH₂Ind). Комплексон III утворює з іонами кальцію і магнію безбарвні комплексні сполуки за схемою:



де H₂Y²⁻ - аніон комплексону III. Комплексонат кальцію більш міцний, ніж магнію, тому при титруванні він утворюється в першу чергу.

Хромоген чорний з іонами магнію дає забарвлену комплексну сполуку червоно-фіолетового кольору, яка при додаванні розчину комплексону III знебарвлюється внаслідок утворення більш міцного комплексонату магнію:



При цьому червоно-фіолетовий колір комплексу з металохромним індикатором MgInd⁻ зникає і розчин забарвлюється в блакитний колір внаслідок появи вільного індикатора H₂Ind⁻.

Загальну твердість води в ммоль екв/л (C_z) розраховують за формулою:

$$C_z = \frac{CV_1 1000}{V}$$

в якій C та V₁ – відповідно концентрація робочого розчину комплексону III (моль екв/л) та його об'єм, витрачений на титрування, мл; V – об'єм проби води.

Визначенню твердості води не заважають залізо (не більше 10 мг/л), кобальт, нікель (не більше 0,1 мг/л) та деякі інші елементи. Для маскуванню катіонів металів, які реагують з комплексоном III і заважають аналізу, застосовують маскеранти: ціанід калію, солянокислий гідроксиламін, сільфід натрію.

У сильнолужному середовищі pH12-13 утворюється комплексонат кальцію, а магній, комплекс якого менш стійкий, зв'язується в малорозчинний гідроксид магнію. Титрування кальцію проводять у присутності металохромного індикатору мурексиду з переходом забарвлення від рожевого до фіолетового. Визначенню кальцію заважають мідь, залізо, цинк, манган, свинець, які також утворюють забарвлений комплекс з мурексидом. Однак їх концентрація в природних водах набагато менша за концентрацію кальцію,

тому їх впливом нехтують. При високих концентраціях перелічених іонів додають маскерант – триетаноламін.

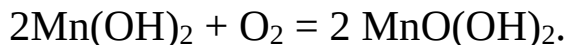
Концентрацію кальцію в ммоль екв/л (C_x) та мг/л (C_y) обчислюють таким чином:

$$C_x = \frac{V_1 1000}{V}; C_y = \frac{V_1 C_M 1000}{V},$$

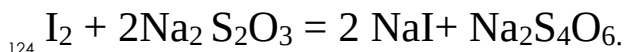
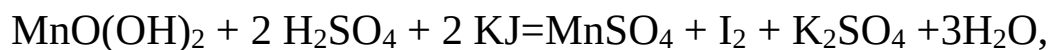
в яких C та V_1 – відповідно концентрація робочого розчину комплексону III та його об'єм, витрачений на титрування; V – об'єм проби води. M -молярна маса еквіваленту кальцію, $M(1/2Ca^{2+})=20,04$ г.

Концентрацію магнію розраховують як різницю між твердістю води і вмістом кальцію: $C_x' = C_z - C_x$, де C_x' - кількість магнію в ммольекв/л, або $C_x' = M(C_z - C_x)$, де C_x' - кількість магнію в мг/л, а M' - молярна маса еквіваленту магнію, $M'(1/2Mg^{2+})=12,16$ г.

5. *Розчинений кисень* - це кількість кисню, що витрачається на взаємодію з легкоокислюваними неорганічними речовинами, такими як сірководень, сульфід-іон, залізо (II) тощо. Визначається, наприклад, перманганатна, діхроматна окислюваність в залежності від окислювача, що використовується. Титриметричне визначення розчиненого кисню йодометричним методом за Вінклером ґрунтується на його взаємодії з гідроксидом мангану у лужному середовищі:



В кислому середовищі в присутності надлишку KJ утворюється йод, кількість якого еквівалентна вмісту кисню. Йод титрують розчином тіосульфату натрію у присутності крохмалю:



124

Для визначення неметалічних елементів: аміаку, бору, кисню, нітратів, нітритів, сульфатів, активного хлору та інших, використовують фотометричний, титриметричний методи, а також специфічні методи та реакції. Найбільш поширені з них наведені в табл. 4.2.

Таблиця 4.2

Визначення неметалічних елементів та їх іонів в стічних водах

Елемент, іон	Методи визначення		
1	2	3	4
3NH_4^+ , NH_3 (після відгону)	Титриметричний Титрант- H_2SO_4 , індикатор- метилловий червоний. $C_{\min}=10$ мг/л	Фотометричний Реагент-фенолгідроклорид, Продукт- індофенол, $\lambda_{\max}=450$ нм	Фотометричний Реагент -реактив Неслера: $\text{NH}_3+2\text{HgI}_4^{2*}+\text{OH}^*=\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{I}_3+5\text{I}^-+\text{H}_2\text{O}$, $\lambda_{\max}=425$ нм, $C_{\min}=0,05$ мкл/л
Бор	Фотометричний реагент-куркумін, продукт-розоціанін, $\lambda_{\max}=540$ нм, $\varepsilon=1,8 \cdot 10^5$, $C_{\min}=0,1$ мг/л		Фотометричний реагент-кармін, кармінова кислота, $\lambda_{\max}=585$ нм, $\varepsilon=10^4$
Розчинений кисень	Титриметричний(метод Вінклера) Реагенти- $\text{Mn}(\text{OH})_2$, NaOH , KI , H_2SO_4 . Продукт- $\text{MnO}(\text{OH})_2$ Титрант- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Титриметричний (метод Роса в присутності відновників) Реагенти- MnSO_4 , NaOH , KI ; Титрант- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Поляррографічний по електровідновленню O_2 на твердих електродах
NO_3^-	Фотометричний реагент-саліцилат натрію, Продукти-3,5- нітросаліцилові кислоти. $\lambda_{\max}=410$ нм, $C_{\min}=0,1$ мг/л	Фотометричний Відновлення до NO_2^- іонів у редукторі Джонса: NO_3^- $+\text{Cd}+2\text{H}^+=\text{NO}_2^-+\text{Cd}^{2+}+\text{H}_2\text{O}$ і далі з реактивом Гріса $C_{\min}=0,005$ мг/л	
NO_2^-	Фотометричний Реагенти-сульфаниламід, -1-N-(нафтіл) етилен- діаміндігідроклорид.Продукт- азобарвник $\lambda_{\max}=543$ нм, $\varepsilon=4,6 \cdot 10^4$, $C_{\min}=10$ мкг/л	Фотометричний з реактивом Гріса, що є сумішшю сульфанілової кислоти і α -нафтіламіну. Продукт-азобарвник, $\lambda_{\max}=530$ нм, $\varepsilon=3,3$ 10^5 , $C_{\min}=3$ мкг/л	
Si	Фотометричний У кислому середовищі утворюють жовту силіціймолібденову гетерополікислоту: $\text{H}_2\text{SiO}_3+12(\text{NH}_4)\text{MoO}_4+24 \text{HNO}_3=\text{H}_4[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]+$ $24 (\text{NH}_4\text{NO}_3 +10\text{H}_2\text{O}$, $C_{\min}=1$ мг/л.		Гравіметричний Випаровують пробу з HCl , нерозчинну силіцієву кислоту прожарюють зважують у вигляді SiO_2 , осад обробляють HF , прожарюють, при цьому видаляється SiF_4 . Розраховують за різницею мас.

1	2	3	4
SO_4^{2-}	Гравіметричний Осаджувач – BaCl_2 : $\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} = \text{Ba SO}_4$. Осад прожарюють при 700°C . У присутності сульфідів їх окислюють до SO_4^{2-} розчином йоду. $C_{\min}=2$ мг/л.	Титриметричний Титрант – $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, індикатор-дитизон, який змінює свій колір від синього до червоного-фіолетового внаслідок утворення дитизонату свинцю. $C_{\min}=40$ мкг/л	Титриметричний (комплексометрія) Осаджувач— BaCl_2 Надлишок BaCl_2 титрують комплексом III з індикатором крезолфталексоном. Заважаючі іони вилучають пропускаючи крізь катіонит КУ-2
S^{2-} , HS^- , H_2S	Титриметричний (йодометричний по залишку) Реагенти- $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, HCl , I_2 Титрант- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Фотометричний реагенти- $\text{N,N}'$ - диметилпара-фенілендіамін, FeCl_3 . Продукт- метиленова синь, $\lambda_{\max}=670\text{нм}$, $C_{\min}=0,005$ мг/л	Фотометричний Реагент – $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ Продукт – PbS . $C_{\min}=0,1$ мг H_2S /л
PO_4^{3-} , $\text{P}_{\text{заг}}$	Фотометричний При pH 0,9 проводять реакцію: $\text{PO}_4^{3-} + 12(\text{NH}_4)\text{MoO}_4 + 24\text{HNO}_3 = \text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] + 24\text{NH}_4\text{NO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$, в присутності відновника аскорбінової кислоти утворюється молібденова синь. $\alpha_{\max}=880\text{нм}$		
Cl^-	Титриметричний (метод Мора) Титрант- AgNO_3 . Індикатор- хромат калію. $C_{\min}=2$ мг/л	Титриметричний (метод Фольгарда) Надлишок AgNO_3 титрують KCNS , індикатор-залізоамонійні квасци	Фотометричний Реагенти-дифенілкарбазид, сіль ртуті (II). $\lambda_{\max}=420\text{нм}$, $C_{\min}=2$ мг/л
Хлор активний	Титриметричний (іодиметрія) В кислому середовищі активний хлор (Cl_2 , ClO^- , HClO) та хлораміни в присутності KI виділяють йод. Йод титрують тіосульфатом. Індикатор-крохмаль.	Титриметричний (визначення вільного активного хлору) Активний хлор з індикатором $\text{N,N}'$ - диетил п-фенілдіаміном утворює червону сполуку, яку титрують сіллю Мора.	

Визначення важких токсичних металів

До важких металів відносяться мідь, кадмій, цинк, свинець, хром, нікель, кобальт, марганець, залізо, ртуть. Ці метали присутні в стічних водах процесів гальванічного покриття металами та багатьох металургійних процесів, зустрічаються вони і в різноманітніших стічних водах важкої та легкої промисловості, а також в шахтних водах. Багато з них утворюють токсичні солі. Гранично допустимі концентрації (ГДК) цих металів у питній воді дуже малі величини (0,1-0,2 мкг/л), тому для їх визначення потрібні чутливі методи.

Особливістю поведінки важких металів у розчинах є їх здатність реагувати з багатьма неорганічними та органічними лігандами з утворенням стійких комплексних сполук, тому до аналізу потрібно проводити попередню обробку проби. Органічні комплекси руйнують сильними окислювачами, такими як азотна кислота, або випаровуванням проби та прожарюванням сухого залишку. Ціанідні, роданідні і тіосульфатні комплексні сполуки рекомендується розкласти обробкою гіпохлоритом в лужному середовищі.

Сумарну кількість важких металів в мекв/л визначають фотометричним методом таким чином: вилучають їх з розчину у вигляді дітізонатних комплексів, надлишок дітізону усувають, суміш дітізонатів обробляють сіллю ртуті (II). Дітізонати всіх металів перетворюються в дітізонат ртуті через його більшу стійкість в порівнянні з іншими дітізонатами. Вимірюють оптичну густину розчину $\text{Hg}(\text{HDz})_2$ при 485 нм. Молярний коефіцієнт складає $7 \cdot 10^4$.

Домішки важких токсичних металів найчастіше визначають атомно-абсорбційним методом, який базується на поглинанні ультрафіолетового або видимого випромінювання атомами газу. Щоб перевести пробу до газоподібного атомного стану її вприскують в полум'я або використовують електротермічною атомізацією. По своїй суті атомно-абсорбційна спектроскопія схожа на звичайну спектрофотометрію, апаратура в обох методах подібна. Випромінювання пропускають через пробу розчину, який його частково поглинає, а решта світла попадає на детектор.

Перед аналізом потрібно провести попередню обробку проби. Пробу гомогенізують введенням ¹²⁷незначної кількості рідкого скла та механічним перемішуванням. Потім додають концентровану азотну кислоту і випаровують майже досуха, розчиняють осад в азотній кислоті при нагріванні, фільтрують та аналізують фільтрат. Умови визначення металів методом ААС наведені в табл 4.3. Концентрацію металів визначають методом градувального графіку, для побудови якого готують і аналізують стандартні розчини з різними концентраціями досліджуваного металу.

Якщо концентрація металів менше за 100 мкг/л, вдаються до попереднього концентрування одним з методів – випаровуванням, екстракцією, співосадженням. Більш надійним і чутливим є варіант безполум'яної ААС з електротермічною атомізацією.

Таблиця 4.3

Умови визначення металів методом ААС

Метал	Довжина хвилі, нм	Горючий газ	Газ-окислювач
Ag	328,1	ацетилен	повітря
Al	309,3	ацетилен	N ₂ O
As	193,7	водень	повітря+аргон
Ba	553,6	ацетилен	N ₂ O
Be	234,9	ацетилен	N ₂ O
Ca	422,7	ацетилен	повітря
Cd	228,8	ацетилен	повітря
Co	240,7	ацетилен	повітря
Cr	357,9	ацетилен	N ₂ O
Cu	324,7	ацетилен	повітря
Fe	248,3	ацетилен	повітря
Hg	253,7	безполум'яна ААС	
Mg	285,2	ацетилен	повітря
Mn	279,5	ацетилен	повітря
Mo	313,3	ацетилен	N ₂ O
Ni	232,0	ацетилен	повітря
Pb	283,3	ацетилен	повітря
Se	196,0	водень	повітря+аргон
V	318,4	ацетилен	N ₂ O
Zn	213,9	ацетилен	повітря

Другим найбільш поширеним методом визначення важких металів є фотометричний метод з використанням сірко-, азот-, кисень-вмісних органічних реагентів. Деякі реакції є доволі селективними в строго визначених умовах (кислотність, розчинник тощо). В табл.4.4 наведені приклади таких визначень. В хіміко-аналітичних лабораторіях для аналізу стічних вод на вміст Cu, Ni, Cd, Bi, Pb, Sb, Zn використовують також метод анодної інверсійної вольтамперометрії. Метало-іони концентрують у вигляді амальгам на стаціонарному електроді і визначають виходячи з величини анодного току розчинення амальгами.

Таблиця 4. 4

Визначення важких металів фотометричним методом в стічних водах

Метал	Реагент	pH	Довжина хвилі, нм	Моляр. коефіцієнт	Іони, що заважають визначенню
1	2	3	4	5	6
Bi	Тіокарбамід,	3-5	470	9 10 ³	Платинові метали, Sb ³⁺ , Fe ³⁺ .
Fe	1,10-фенантролін	4-6	510	1,1 10 ⁴	Окислювачі, NO ₂ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , Cr, Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Co ²⁺ .
Cd	Дитизон	4-6	508	5 10 ⁴	Інші метали відокремлюються
1	2	3	4	5	6
Co	Нітрозол-Р-сіль,	5,5	520	1,5 10 ⁴	CN ⁻ , CO ₃ ²⁻ , відновники; комплекси Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Fe ²⁺ руйнують кип'ятінням
Ni	Диметилгліоксим, Ni(C ₄ H ₆ N ₂ O ₂) ₃	8-9,5	445	1,5 10 ⁴	CN ⁻ , CSN ⁻ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺ , Co ²⁺ , Cr, Mn

1	2	3	4	5	6
Sn	Пірокатехіновий фіолетовий	3,8	552		Попередня екстракція SnI ₄ толуолом
Zn	Дитизон	4,0-5,5	535	9,4 10 ⁴	Cu, Pb, Co та ін. Зв'язують в комплекс тіосульфатом
Cr	Дифенилкарбазид	9,0	540	4,2 10 ⁴	
Ag	п-диметиламіно бензилиденроданін	1,8	450	2,0 10 ⁴	Au, Pt, Pd, Hg, CN ⁻ , CSN ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , Cl ⁻
Pb	Дифенилкарбазид	2-3	540	1,8 10 ⁴	Метали видаляються осадженням ZnS
Al	Еріохромціанін	6,0	535		Fe, Mn, PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , F ⁻
Mn	По забарвленню MnO ₄ ⁻	1-2	525	2,4 10 ⁴	Cl ⁻ , Fe ³⁺ , органічні речовини
Cu	Пікрамин епсилон	4-5	550	4,45 10 ⁴	CN ⁻ , CSN ⁻ ,
Mo	Роданід-іони	2-3	470	1,4 10 ⁴	WO ₄ ²⁻ , Fe ²⁺
As	Диетилдітіокарбамат срібла	6-7	535	1,4 10 ⁴	H ₂ S, Sb ³⁺ , органічні речовини
Hg	Дитизон	4	490	7 10 ⁴	Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺ , CN ⁻ , CSN ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , Cl ⁻

Визначення органічних речовин

Органічні речовини, які містяться в промислових, каналізаційних, сільськогосподарських стічних водах, потрапляють в поверхневі води і їх концентрація може стати настільки великою, що природна вода набуває неприємного смаку чи запаху. Промислові стоки зазвичай відправляють до очисних споруд. Органічні речовини, що є в стоках, руйнуються мікроорганізмами з утворенням стійких, нешкідливих сполук, які не окислюються киснем. Зрештою вони перетворюються в неорганічні солі. Однак цей процес не завжди реалізується, і в поверхневі води можуть потрапити бензин, керосин, паливні масла, толуол, фенол, жирні кислоти, пестициди, синтетичні миючі препарати, металоорганічні сполуки та ін.

Органічні речовини в пробах води для аналізу легко змінюються за складом в результаті хімічних і біологічних процесів, тому їх потрібно аналізувати як можна швидше.

129

Труднощі у визначення органічних речовин пояснюються величезною їх кількістю навіть у природних водах, не говорячи про різноманітні стоки. Досягнення хіміків-аналітиків у цьому напрямку пов'язані з розвитком методів попереднього концентрування, яке супроводжується розділенням речовин на групи за їх хімічними і фізичними властивостями, застосуванню різних видів хроматографії (газо-жидкосної, жидкосної, тонкошарової, гель-хроматографії та ін.), конструюванню складних комбінованих приладів, в яких після хроматографічного розділення речовин, часто багаторазового, проводять ідентифікацію з допомогою мас-спектрометрії або ІЧ-спектрометрії.

В табл.4.5-4.6 наведені схеми розділення органічних речовин, які можуть міститись у стічних водах. Якщо стічна вода містить порівняно багато летких органічних речовин, перед початком аналізу рекомендується відділити їх дистиляцією. Існує два варіанти проведення дистиляції. Перший полягає в

тому, що досліджувану воду підкислюють і проводять дистиляцію, потім підлужують залишок і продовжують відгонку. За другим варіантом дистиляцію починають з лужного середовища, а закінчують з кислого після підкислення залишку.

Вибір варіанту визначається складом води, а також необхідністю розподілу летких і нелетких кислот. Якщо в досліджуваній воді переважають леткі кислоти, вдаються до першого варіанту, якщо ж леткі аміни – використовують другий (табл.4.6).

Як приклад розглянемо визначення фенолів. Ці сполуки утворюються або застосовуються в процесі переробки нафти, виробництва папіру, барвників, лікарських препаратів, фотоматеріалів та синтетичних смол. Фізичні і хімічні властивості фенолів дозволяють легко визначити їх методом газової хроматографії. Досліджувану стічну воду розводять рівним об'ємом 1 М розчину гідроксиду натрію, екстрагують сумішшю 1:1 диетилового і петролейного ефірів для відокремлення всіх інших органічних речовин, які містяться в стічній воді, від натрієвих солей фенолів, які залишаються у водній фазі. Водну фазу відокремлюють, підкислюють і вводять в газовий хроматограф. Але частіше феноли екстрагують бензолом і хроматографують бензольний екстракт. Хроматографувати можна як феноли, так і їх метилові ефіри. Розділення піків бензольного екстракту фенолів з полум'яно-іонізаційним детектором при температурі колонки - 170°C і температурі детектора – 290°C, достатньо чітко, що дозволяє проводити кількісне визначення 0- і п- хлорфенолів, фенолу та м-крезолу.

Для визначення малих концентрацій органічних сполук в очищених стічних водах необхідне попереднє концентрування, наприклад їх сорбція на активованому вуглі. Після пропускання води через спеціально очищений активований вугіль сорбовані речовини необхідно десорбувати. Для цього вугіль висушують в атмосфері чистого повітря, розміщують сухий вугіль в паперовий патрон, закритий скляною ватою, і десорбують розчинником в апараті Сокслета протягом 36 годин. Ні один розчинник не здатний вилучити всі сорбовані органічні речовини, тому вдаються до послідовної обробки декількома розчинниками¹³⁰ або використовують суміш розчинників. Найбільш задовільне вилучення сорбованих органічних речовин досягається при застосуванні суміші 47% 1,2-дихлорпропанолу і 53% метанолу. Після вилучення розчинник відганяють, залишок розчинюють у хлороформі. Якщо залишається нерозчинений залишок, його розчинюють у оцтовій кислоті, випаровують і сухий залишок (нітро- та хлорпохідні ароматичних сполук, інсектециди) зважують. Хлороформний розчин випаровують, розчиняють в ефірі і далі проводять аналіз за схемою табл 4.5.

В табл. 4.6 зведено дані про використання фотометричного методу в аналізі деяких органічних речовин.

Таблиця 4.5

**Схема розділення компонентів стічних вод з низьким вмістом
летких органічних речовин**

До проби (25-1000 мл) стічної води додають до насичення NaCl і HCl до концентрації 5%			
Екстрагують диетиловим ефіром			
Екстракт 1: нейтральні сполуки, кислоти. Тричі обробляють 5% розчином NaOH		Водна фаза 1: додають NaOH до pH>10, екстрагують кілька разів ефіром, об'єднують екстракти	
Водна фаза 2: слабкі кислоти (в основному феноли). Насичують CO ₂ до появи осаду NaHCO ₃ , обробляють декількома порціями ефіру, екстракти об'єднують	Ефірний шар: нейтральні речовини. Висушують безвод. Na ₂ SO ₄ , відганяють ефір, сухий залишок зважують, розчиняють у ефірі, переносять на колонку з силикагелем. Послідовно елюють аліфатичні сполуки ізookтаном, ароматичні – бензолом. З кожного елюата випаровують розчинник, залишок зважують.	Водна фаза 3: амфотерні нелетючі сполуки, які розчиняються у воді легше чим у ефірі (оксикислоти, сульфо- і амінокислоти, багатоосновні феноли та ін.). Нейтралізують CH ₃ COOH, екстрагують декількома порціями ефіру, об'єднують екстракти.	Ефірний шар: основні сполуки (аміни, пірідінові основи). Висушують безв. Na ₂ SO ₄ . Відганяють ефір, сухий залишок зважують.
Ефірний шар. Висушують з безвод. Na ₂ SO ₄ , відганяють ефір. Сухий залишок (дуже слабкі кислоти, в основному феноли) ₁₃ зважують.	Водна фаза. Видаляють ефір, підкислюють, обробляють декількома порціями ефіру.	Об'єднані екстракти: амфотерні речовини. Висушують з Na ₂ SO ₄ , відганяють ефір, сухий залишок зважують.	Водна фаза. Підкислюють до pH 3-4, випаровують насухо. Залишок придатний для визначення вуглецю.
	Ефірний шар. Висушують з Na ₂ SO ₄ , відганяють ефір. Залишок (кислотні сполуки) зважують.	Водна фаза. Відкидають	

Таблиця 4.6

**Схема розділення компонентів стічних вод з високим складом
летких органічних речовин**

Варіант 1	Пробу підкислюють до слабкокислої реакції, відганяють з водяною парою до одержання незначного залишку	
	Дистилат 1: леткі кислоти і нейтр. речовини. Підлучують і знову відганяють з водяною парою до одержання незначного залишку	Залишок 1: нелеткі кислоти, сульфати амінів, феноли і нейтральні речовини Аналізують за схемою в табл.4.5
	Дистилат 2: леткі нейтральні сполуки	Залишок 2: натрієві солі летких кислот, феноли. Аналізують за схемою в табл.4.5
Варіант 2	Пробу підлучують і відганяють з водяною парою до одержання незначного залишку	
	Дистилат 1: леткі основи і нейтральні речовини.	Залишок 1: солі летких і нелетких кислот. Аналізують за схемою в табл.4.5
	Пробу підкислюють до слабкокислої реакції, відганяють з водяною парою до одержання незначного залишку	
	Дистилат 2: леткі нейтральні речовини.	Залишок 2: солі летких основ. Підлучують, екстрагують ефіром (схема в табл.4.5).

Таблиця 4.7

Фотометричне визначення органічних речовин в стічних водах

Речовина	Попередні операції	Реагент	Розчинник, Забарвлення розчину	Чутливість	Іони, що заважають визначенню
1	2	3	4	5	6
Аміни, леткі з парою (алифатичні і ароматичні)	Відгонка з парою в присутності HCl	Бромбензила нільн, феноловий червоний	Хлороформ, жовтий	3-4 мкг/л	Пиперидин, хінолін та їх похідні, алкалоїди
Важкі аміни (с>10)	Видаляють леткі аміни, роблять ефірну витяжку	Пикринова кислота	Толуол, жовтий	5-14 мкг/л	
Ароматичні і вуглеводні	В присутності летких фенолів відганяють з лужного розчину, аналізують відгон	Формальдегід із H ₂ SO ₄	брунатний	2,5 мкг/л	Фенол, крезол
Ацетон	Відгонка з H ₂ SO ₄	фурфурол	Фіолетово-червоний	1 мг/л	
Ксантогени		NiSO ₄	Толуол, червоний	10 мкг/л	Дітіофосфати, цинк, свинець, мідь
Тетраетил свинець	Екстракція бензолом, обробка іодом	сульфарсазен	510 нм		

1	2	3	4	5	6
Феноли	Екстракція хлороформом	4-аміноантипиридин в присутності гексацианоферата (III)	Хлороформ, 460 нм	1 мкг/л	Вільний хлор, гіпохлорити
Хінони		Бензолсульфінатова кислота	Диізопропиловий ефір, 20 нм		Нітрили, кетони
Формальдегід	Відгонка з кислотою	Хромотропова кислота	570 нм	1 мг/л	Бензальдегід, фенол

4.4. Аналіз повітря

Компоненти, які визначають в повітрі, можна поділити на такі групи: метали та їх сполуки, неорганічні газуваті речовини та органічні речовини. Вміст токсикантів дуже індивідуальний для конкретної місцевості і залежить від розташування трас, викидів промислових підприємств тощо. Основним джерелом забруднення повітряного басейну міст є шкідливі компоненти, які містяться в продуктах горіння, а саме: зола, тверді частки палива, механічні домішки, оксиди сірки, азоту, свинцю, оксид вуглецю. Екологічно небезпечними є оксиди азоту, сірки та вуглецю, аміак, хлороводень, фтороводень, пари ртуті, токсичні сполуки свинцю та берилію, деякі органічні канцерогенні вуглеводи, такі як 3,4-бензпирен $C_{20}H_{12}$. Для проведення якісного аналізу користуються фільтровальними папірцями, які просочили відповідним реактивом. Вони змінюють свій колір у присутності деяких газів (табл.4.8). Аналіз повітря можна проводити гравіметричним, титриметричним, з допомогою рідинних чи пористих поглиначів. Фотометрія є найбільш поширеним методом, що використовується в аналізі повітря (табл.4.9-4.10).

Таблиця 4.8

Зміна кольору реактивного папірця

Папірець	Гази	Колір
Червоний лакмус	NH_3	Синіє
Червоний лакмус	$NO, HCl, H_2S, SiF_4, SO_2, CO_2$	Не змінюється
Синій лакмус	NH_3	Не змінюється
Синій лакмус	$NO_2, HCl, H_2S, SiF_4, SO_2, CO_2, NO$	Червоніє
Червоний і синій лакмус	Cl_2	Знебарвлюється
Йодкрохмальна	NO, NO_2, Cl_2	Синіє
Просочена розчином ацетату свинцю	H_2S	Чорніє

Таблиця 4.9

Визначення металів та неорганічних речовин у повітрі

Компонент	Метод, чутливість	Суть методу
Берилій	Фотометрія, 5мкг	Утворення забарвлених сполук з берилоном або алюміноном
Пари ртуті	Атомно-абсорбційний, 0,1 мкг/м ³	Металеву ртуть окиснюють дихроматом калію до двохвалентної, а потім у спеціальному приладі відновлюють до металічної SnCl ₂ і аналізують
Тетраетил свинець	Газорідинна хроматографія, 0,005 мкг	Силікагель з поглинальних трубок обробляють тетрахлоридом вуглецю, випаровують, визначають з полуменево-іонізаційним детектором
Аміак	Фотометрія, 0,005мг	Користуються реактивом Неслера: $\text{NH}_3 + 2\text{HgI}_4^- + \text{OH}^- = \text{NH}_2\text{HgI}_3 + 5\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$
Діоксид азоту	Фотометрія, 2мг/м ³	Вловлення йодидом калію: $2\text{KI} + 2\text{NO}_2 = \text{I}_2 + 2\text{KNO}_2$, діазотування сульфанілової кислоти: $\text{HO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 + \text{NO}_2^- + 2\text{H}^+ = +2\text{H}_2\text{O}$, утворення в присутності 1-нафтиламіну червоно-фіолетового барвника (метод Гріса)
Діоксид сірки	Нефелометрія, 0,002 мг в пробі	Окислення до сульфат-іонів і визначення у водно-етанольному середовищі: $3\text{SO}_2 + \text{KClO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$
Сірководень	Титриметрія, 2 мг/м ³	Сірководень є каталізатором окислення азиду натрію йодом: $\text{I}_2 + 2\text{NaN}_3 = 2\text{NaI} + 3\text{N}_2$. титрування арсенітною кислотою введеного і залишкового йоду: $\text{I}_2 + \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{I}^- + \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+$.
Сірчана кислота	Нефелометрія, 0,005 мг в пробі	Визначається у вигляді каламуті BaSO ₄ у водно-етанольному середовищі
Фторово день	Потенціометричний, 0,05 - 0,01 мг	Використовують фторселективний електрод, в якості фонового електроліту –ацетатно-цитратний буфер.
Хлороводень	Фотометричний, 5 мкг в пробі	Заміщення Cl ⁻ на SCN ⁻ -іони і утворення тіоціанатних комплексів: $2\text{Cl}^- + \text{Hg}(\text{SCN})_2 = \text{HgCl}_2 + 2\text{SCN}^-$, $n \text{ SCN}^- + \text{Fe}^{3+} = [\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$.

Таблиця 4.10

Визначення органічних сполук у повітрі фотометричним методом

Компонент	Чутливість методу	Суть методу
1	2	3
Аміни	2 мкг в пробі	Поглинають сірчаною кислотою, випаровують, визначають іони амонію реактивом Неслера.
Галогенорганічні сполуки	0,002 мг/л	Нагрівають в присутності піридину, після гідролізу утвореного глутаконового альдегіду додають ароматичний амін, в результаті чого одержують поліметиновий барвник

1	2	3
Жирні одноосновні кислоти	0,002мг в пробі	Переводять у метилові ефіри, які визначають за реакцією з гідроксиламіном і залізом (III): $\text{RCOOH} + \text{CH}_3\text{OH} = \text{RCOOCH}_3 + \text{H}_2\text{O};$ $\text{RCOOCH}_3 + \text{NH}_2\text{OH} = \text{RCO(NHOH)} + \text{CH}_3\text{OH};$ $3\text{RCO(NHOH)} + \text{FeCl}_3 = \text{Fe[RCO(NHO)]}_3 + 3\text{HCl}$
Карбонільні сполуки	2 мкг в пробі	Альдегіди, кетони реагують з 2,4-динітрофенілгідрозином, гідразини, що утворюються, в розчині луку дають забарвлені хіноїдні сполуки
Складні ефіри	0,1 мг/мл	В лужному розчині гідроксил аміну ефіри утворюють гідроксамові кислоти, які з солями заліза (III) дають забарвлені сполуки
Спирти	5 мкг в пробі	В присутності ксилолу спирти з оксихіноліновим комплексом ванадію (V) утворюють забарвлені сполуки
Фторорганічні сполуки	0,001 мг у пробі	При високій температурі проходить реакція: $\text{SiF}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SiO}_3 + 4\text{HF};$ сіліцієву кислоту визначають у вигляді синього сіліціймолібденового комплексу

4.5. Аналіз ґрунтів та відкладів

Валовий склад ґрунтів характеризують такі показники: гігроскопічна вода, втрата при прожарюванні, вміст мінеральних речовин-вуглецю та азот органічних сполук, загального азоту, діоксиду вуглецю, карбонатів та мінеральної частини (оксидів сіліцію, заліза (III), алюмінію, мангану (II), титану (IV), кальцію, магнію, калію, натрію, фосфору (V), сірки (VI)) (рис.4.1).

Гігроскопічною називають воду, яка поглинається ґрунтом із повітря і видаляється з нього при температурі 100-105 °С. Її вміст визначають ваговим методом за формулою:

$$\varpi_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(m_1 - m_2)100}{m}$$

де m_1 - маса бюкса з наважкою ґрунту до висушування, г; m_2 - маса бюкса з наважкою ґрунту після висушування, г; m -маса проби після висушування, г. В подальшому результати визначення всіх хімічних інгредієнтів у пробі повітряно-сухого ґрунту перераховують на сухий, тобто висушений при 100-105 °С ґрунт, для чого всі результати помножують на коефіцієнт $K=100/100-\varpi$.

Втрата при прожарюванні $\varpi_{\text{ВПП}}$ характеризується зменшенням маси сухого ґрунту при нагріванні до температури 900°C, коли проба втрачає органічні сполуки, гази, частково хлориди, гігроскопічну та хімічно зв'язану воду. Для ґрунтів $\varpi_{\text{ВПП}}$ визначається за формулою:

$$\varpi_{\text{ВПП}} = \frac{(m_1 - m_2)100K}{m} - \varpi_{\text{H}_2\text{O}}$$

де m_1 - маса тигля з наважкою повітряно-сухого ґрунту до прожарювання, г;
 m_2 - маса тигля з наважкою повітряно-сухого ґрунту після прожарювання, г; m -
 маса наважки повітряно-сухого ґрунту,г; К-коефіцієнт перерахунку на сухий
 ґрунт. Для донних відкладів,%, формула інша:

$$\text{ВПП} = \frac{(m_1 - m_2)100}{m}$$

де m_1 - маса тигля з наважкою повітряно-сухого ґрунту до прожарювання, г; m_2 -
 маса тигля з наважкою повітряно-сухого ґрунту після прожарювання, г; m -маса
 наважки повітряно-сухого ґрунту, г.

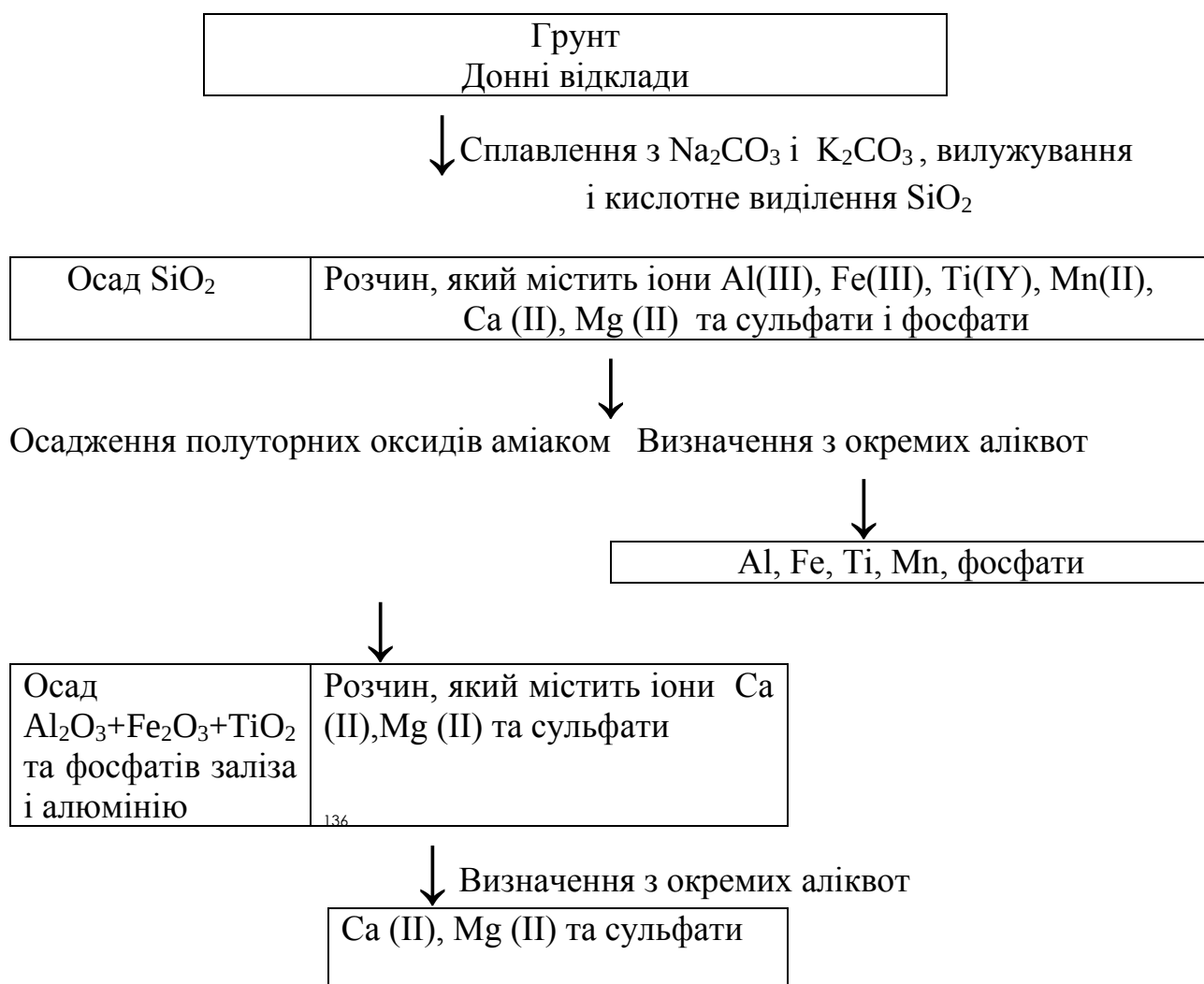
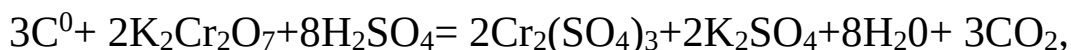


Рис.4.1. Схема визначення основних компонентів мінеральної частини ґрунтів та донних відкладів

Загальний вміст мінеральних речовин (мінеральний залишок, МЗ), розраховують як різницю між загальним вмістом усіх компонентів і ВПП.

Вміст вуглецю органічних сполук визначають газооб'ємним методом, прожарюючи пробу при температурі більше 950 °С та вимірюючи за допомогою газоаналізатора об'єму діоксиду вуглецю, що утворився внаслідок згоряння

органічних сполук. Більш простий метод заснований на розкладанні органічних сполук сумішню розчинів дихромату калію та сірчаної кислоти при нагріванні:



а залишок дихромату тирують сіллю Мора.

Вміст азоту органічних сполук у ґрунтах та донних відкладах визначають методом К'ельдаля.

Для визначення карбонатів застосовують гравіметричний метод, зважуючи масу CO_2 після обробки HCl , або титриметричний метод, який полягає в обробці твердої проби надлишком розчину соляної кислоти з наступним титруванням її залишку розчином лугу. Вміст CO_2 , %, обчислюють за формулою:

$$\omega CO_2 = \frac{(v_1 C_1 - v_2 C_2) v M K 100}{m 1000},$$

де v – об'єм розчину кислоти для розкладання проби, мл; v_1 - об'єм аліквоти, взятої для титрування, мл; v_2 - об'єм лугу, витраченого на титрування аліквоти, мл; C - концентрація лугу, моль/л; m - маса наважки повітряно-сухого ґрунту, г; M - молярна маса еквівалента CO_2 , $M(1/2 CO_2) = 22$ г; K - коефіцієнт перерахунку на суху пробу.

Основою мінеральної частини ґрунтів та донних відкладів є нерозчинні у воді силікати, тому для переведення проб у розчин їх сплавляють з сумішню карбонатів калію та натрію і розкладають плав соляною кислотою (рис.4.1).

Найбільш поширені методи визначення компонентів мінеральної частини наведена в табл. 4.11.

В ґрунтах та донних відкладах найчастіше визначають також вміст та рухомих форм мікроелементів у витяжках. Умови одержання витяжок доступних для живлення рослин форм азоту, фосфору та калію (NPK) подано в табл.4.12. Після збовтування протягом 10 хв. Розчин фільтрують і проводять аналіз фільтрату за наведеними вище методиками. Вміст доступних для живлення рослин форм азоту, фосфору та калію обчислюють за формулою:

$$X_{NPK} = \frac{a V 100}{m V_1}$$

де a – кількість визначаемого інгредієнту (мг/100г); V - загальний об'єм витяжки, мл; V_1 - об'єм аліквоти, мл; m - наважка сухої проби, г.

Таблиця 4.11

Визначення компонентів мінеральної частини

Компонент	Метод визначення	Основа методу
Силіцій	Гравіметричний	Після переведення плавня у розчин утворюється нерозчинна сполука $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Полуторні оксиди	Гравіметричний	Осаджують розчином аміаку, відфільтровують, зважують. Брутто – формула $\text{R}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$
Залізо	Комплексонометричний	Переводять Fe(II) у Fe(III) , титрують комплексом III при рН 1-1,5 з індикатором сульфосаліциловою кислотою
Алюміній	Комплексонометричний (по залишку)	При рН 4,5 надлишок комплексу III титрують солями Fe(III)
Манган	Фотометричний	Іони Mn(II) окиснюють персульфатом амонію до Mn(VII)
Титан	Фотометричний	У вигляді жовтого комплексу з пероксидом водню
Кальцій, магній	Комплексонометричний	Кальцій титрують у лужному середовищі з індикатором кислотним хром-темносиній. У відтитрованому розчині визначають магній у присутності індикатора конго при рН 10
Фосфор	Фотометричний	У вигляді фосфорномolibденової сині
Сірка	Гравіметричний	У вигляді сульфат-іонів
Калій, натрій	Фотометрія полум'я	Перед аналізом розкладають мінеральну частину плавленням з сумішшю HF та H_2SO_4

Таблиця 4.12

Умови одержання витяжок з ґрунтів та донних відкладів для визначення **НРК**

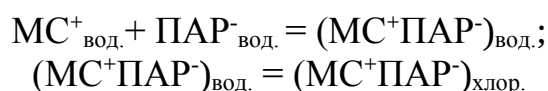
138

Інградієнт	Тип ґрунтів	Розчин для одержання витяжки
NH_4^+	Всі типи	KCl (2%)
NO_2^-	Всі типи	H_2O
NO_3^-	Всі типи	0,05% K_2SO_4 (0,05%)
N	Всі типи	H_2SO_4 (0,25 моль/л)
PO_4^{3-}	Кислі	HCl (0,2 моль/л)
PO_4^{3-}	Нейтральні	CH_3COOH (0,5 моль/л)
PO_4^{3-}	Некарбонатні чорноземи	H_2SO_4 (0,001 моль/л)
PO_4^{3-}	Карбонатні	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (1%)
K^+	Некарбонатні кислі	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (1,0 моль/л)
K^+	Карбонатні	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (0,2 моль/л)

В ґрунтах та відкладах зазвичай визначаються загальний вміст та у окремих витяжках рухомі форми мікроелементів, таких як манган, мідь, цинк, кобальт, молібден, бор. Для визначення загального вмісту мікроелементів пробу розкладають дією суміші концентрованих азотної, соляної, сірчаної кислот та пероксиду водню при нагріванні, випаровують надлишок кислот, розчиняють у воді і визначають за вище наведеними методиками. Визначаючи бор сплавляють пробу з содою, та проводять аналіз, видаляючи силіцієву кислоту сірчаною кислотою.

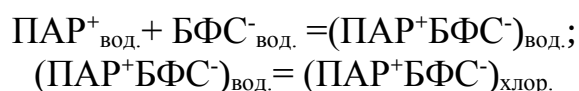
В аліквотних частинах фільтрату, одержаному з водної витяжки, NPK, визначають рН, сухий залишок, прожарений залишок, мінералізацію, вміст іонів Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , силікатів, фосфатів, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , NH_4^+ , NO_2^- , NP_3^- , та вуглецю органічних сполук. Перед визначенням рухомих форм мікроелементів у водних витяжках (в основному атомноабсорбційним методом) фільтрат випаровують з концентрованою азотною кислотою та пероксидом для розкладання органічних сполук, що заважають аналізу. Результати аналізу водної витяжки виражають у процентах або ммольах еквівалентів на 100г сухого продукту.

З органічних сполук в ґрунтах найчастіше визначають бензин, пестициди, поверхнево-активні речовини (ПАР). Вміст бензину в мг/кг контролюється за сумою $\text{C}_4\text{-C}_9$, які на хроматографі утворюють один пік, калібруючі хроматограф з використанням бензину марки А-72. Пестициди визначають методом тонкошарової хроматографії, вилучаючи перед цим їх з ґрунту екстракцією різними розчинниками. Аніонактивні ПАР утворюють з катіонами основного барвника метиленової сині (МС^+) розчинні в хлороформі іонні асоціати, які забарвлені в синій колір:



Сама метиленова сині у хлороформі не розчиняється. Молярний коефіцієнт поглинання асоціату дорівнює $2,3 \cdot 10^4$. Визначення ПАР заважають сульфіді, сульфіти, деякі відновники та катіонні ПАР.

Для визначення катіонних ПАР використовують кислотний барвник, такий як бромфеноловий синій (БФС):



Фотометричне визначення неіоногенних ПАР в санітарних та екологічних лабораторіях проводять з використанням тетратіоціанату кобальту (II). Утворений продукт синього кольору розчиняється в хлороформі на відміну від самого тетратіоціанату кобальту (II). Методика потребує попереднього концентрування, межа визначення 0,25-6,0 мг в 5 мл.

5. МЕТРОЛОГІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДІВ АНАЛІЗУ

При будь-яких вимірах завжди мають місце деякі помилки. *Оцінка помилок в аналітичних визначеннях є невід'ємною частиною аналізу, а сама помилка – його важливою характеристикою.*

Помилкою вимірювання називають відхилення результатів аналізу від дійсного значення величини, що вимірюється. Розрізняють абсолютну помилку

- Δx , та відносну помилку: $\Delta x = x_i - c_{icm}$;

$$\frac{\Delta x_i}{c_{icm}} \cdot 100 = \frac{x_i - c_{icm}}{c_{icm}} \cdot 100 = \left(\frac{x_i}{c_{icm}} - 1 \right) \cdot 100.$$

Помилки бувають *систематичними* (від них можна легко позбавитись), *випадковими*, які можна тільки зменшити, а також *грубими похибками*. Останні при розрахунках середнього значення не враховуються.

Випадкові помилки оцінюють з допомогою методів теорії ймовірності і математичної статистики (табл. 5.1.).

Результати аналізу характеризуються:

1. Правильністю (відсутність систематичної помилки);
2. Відтворенням (довірчий інтервал);
3. Точністю (відносне стандартне відхилення (S_r і γ);
4. Середнім значенням величини, яка вимірюється ($\bar{x}$ або $\bar{C}$);
5. Стандартним відхиленням (S_x).

Відтворюваністю називають якість вимірів, яка характеризує близькість результатів вимірів, які виконувались в різних умовах.

Правильністю називають якість вимірів, коли систематична помилка наближається до нуля.

Точністю називають якість вимірів, яка характеризує близькість результатів до дійсного значення величини, що вимірюється. Її характеризують S_r і γ (табл.3.1.).

Із теорії помилок витікає, що якщо розподіл помилок підкоряється закону розподілення Гауса, то найбільш ймовірним і надійним значенням вимірюваної величини є математичне очікування, або середньоарифметичне одержаних рівноточних результатів вимірювання.

В аналітичній хімії число паралельних визначень незначне і сукупість одержаних результатів називають *виборковою сукупністю* або *випадковою вибіркою*. Середнє значення результатів випадкової виборки називають *вибірковим середнім* ($\bar{x}$).

Різницю між окремим результатом (x_i) і середнім значенням ($\bar{x}$) називають випадковим або одиничним відхиленням (d): $d_i = x_i - \bar{x}$.

Вибіркові стандартні відхилення конкретного визначення (S_x) розраховуються за рівнянням:

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}.$$

В умовах аналітичного визначення знаходять, як правило, вибіркове середнє ($\bar{x}$) і вибіркове стандартне відхилення (S_x).

Для оцінки відтворюваності розраховують стандартне відхилення середнього результату, $S_{\bar{x}}$ (табл. 5.1.) в залежності від кількості проведених вимірів (n) та вибраної ймовірності (P); знаходячи в табл. 5.2. коефіцієнт Стюдента (t), обчислюють найбільш імовірну помилку аналізу (δ)

$$\delta = \frac{S_x}{\sqrt{n}} \cdot t_{p,f}$$

Значення коефіцієнта Стюдента (t) залежить від кількості проведених визначень (n), числа ступенів свободи (f), та обраного ступеня вірогідності (P). Чим більшим є число визначень, тим меншим довірний інтервал для вибраної довірчої вірогідності і тим вища точність аналізу і його відтворюваність.

Таблиця 5.1.

Розрахункові формули для статистичної обробки результатів

Символ позначення	Найменування величини	Формула для розрахунку	Примітки
$\bar{x}$, або $\bar{c}$	Середнє арифметичне значення	$\bar{x} = \frac{\sum (x_1 + x_2 + ... x_n)}{n}$	n – кількість дослідів
S^2	Дисперсія	$S^2 = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$	$x_i - \bar{x} = d_i$ одиничні відхилення
S_x	Стандартне відхилення окремого визначення	$S_x = \sqrt{S^2}$	S_r – характеризує точність аналізу; α - дійсне значення t - розподілення, (ступінь приближення) або коефіцієнт Стюдента (табл. 5.2.)
S_r	Відносне стандартне відхилення	$S_r = \frac{S_x}{\alpha}$	
$S_{\bar{x}}$	Стандартне відхилення середнього результату	$S_{\bar{x}} = \frac{S_x}{\sqrt{n}}$	
δ	Найбільш ймовірна помилка аналізу	$\delta = S_{\bar{x}} \cdot t_{P_1 f}$	Характеризує розбіг результатів
$\bar{x} \pm \delta$	Довірчий інтервал	$\bar{x} \pm \delta = \bar{x} \pm \frac{S_{\bar{x}} \cdot t}{\sqrt{n}}$	
Якщо систематична помилка відсутня, дійсний результат знаходиться в межах довірчого інтервалу			
γ	Помилка аналізу по конкретній методиці	$\gamma = \frac{\delta \cdot 100}{\alpha}$	Повинна бути < 5 %

Таблиця 5.2.

Коефіцієнти Стюдента – $t_{p,f}$

	Ступінь вірогідності - P				Примітка
	0,75	0,95	0,98	0,99	
1	2,41	12,71	31,82	63,66	Як правило проводять 5-7 визначень, оцінюють точність і ступінь відтворюваності обраного методу
2	1,60	4,30	6,97	9,92	
3	1,42	3,18	4,52	5,84	
4	1,34	2,78	3,75	4,60	
5	1,30	2,57	3,37	4,03	
6	1,27	2,5	3,14	3,71	
7	1,25	2,36	3,00	3,50	
8	1,24	2,31	2,90	3,36	
12	1,21	2,18	2,68	3,05	
20	1,18	2,09	2,53	2,85	

5.1. Статистична обробка результатів аналізу олова в бронзі (приклад розрахунків)

Визначення олова в бронзі проводили фотометричним методом шляхом переведення олова в забарвлений тіосечовинний комплекс.

В чотирьох паралельних дослідах одержано такі результати:

$$\omega_{Sn}(\%) = 4,80; 4,64; 4,82; 4,61.$$

Знаходять середньоарифметичне значення:

$$\bar{c} = \frac{4,80 + 4,64 + 4,82 + 4,61}{4} = 4,72\%$$

Розраховують дисперсію:

$$S^2 = \frac{(4,80 - 4,72)^2 + (4,64 - 4,72)^2 + (4,82 - 4,72)^2 + (4,61 - 4,72)^2}{4 - 1} = 1,32 \cdot 10^{-2}$$

Стандартне відхилення окремого результату:

$$S_x = \sqrt{1,32 \cdot 10^{-2}} = 0,115.$$

В зразку бронзи, згідно з паспортними даними, вміст олова - 4,65 % (дійсне значення). Тоді відносне стандартне відхилення, яке характеризує точність аналізу, дорівнює:

$$S_r = \frac{0,115}{4,65} = 0,0248 = 2,48\%$$

При визначенні довірчого інтервалу (оцінки відтворення результатів) знаходять стандартне відхилення середнього результату:

$$S_{\bar{x}} = \frac{0,115}{\sqrt{n}} = 0,0575$$

Користуючись даними табл 5.2. по довірчій імовірності – 0,95, і числу ступенів свободи рівному $(n - 1) : 4 - 1 = 3$, коефіцієнт Стьюдента $t_{0,95;3} = 3,18$.

Одже, імовірна помилка складає:

$$\delta = 3,18 \cdot 0,0575 = 0,182 \approx 0,18 \%$$

а довірчий інтервал знаходиться в межах:

$$4,72 \pm 0,18 \%$$

Тобто, із ймовірністю 95 % можна стверджувати, що вміст олова в бронзі знаходиться в інтервалі значень від 4,54 до 4,90 %.

Для оцінки результатів визначення олова фотометричним методом по конкретній методиці знаходимо, що імовірність відхилення (%) від дійсного вмісту складає:

$$\gamma = \frac{0,182}{4,65} \cdot 100 = 3,9\%.$$

Це значення перевищує попустиму межу 3 %, тому для більш точного визначення олова необхідно застосовувати іншу методику.

Дійсне значення 4,65 % знаходиться в межах довірчого інтервалу (4,90-4,54 %). Це означає, що систематична помилка визначення олова відсутня.

143

5.2. Виявлення похибок (промахів)

Якщо в результатах визначення знаходиться різко відмінні один від одного дані, які дуже впливають на середнє значення, знецінюючи його, то необхідно перевіряти наявність похибок і застосовувати, наприклад, Q – критерій:

$$Q = \frac{x_1 - x_2}{R},$$

де x_1 – сумнівне значення, яке різко відрізняється від інших паралельних значень; x_2 – сусідні з ним значення; R – розмах варіювання, рівний різниці між максимальним та мінімальним значенням x в ряду, що розглядається.

Розрахункову величину Q зрівнюють з табличним значенням (табл.5.3) при заданій імовірності і числі ступенів свободи. Якщо $Q_{\text{розрах.}} > Q_{\text{табл.}}$, то підозрілий результат є грубопомилковим і його слід виключити з розрахунків середньоарифметичного значення.

Наприклад, якщо при визначенні свинцю в сталі одержанні такі результати (%): 14,44; 14,52; 14,60; 14,23; 14,70; 14,10; $n = 6$; $\bar{X} = 14,43\%$; то розмістивши їх в порядку зростання: 14,10; 14,23; 14,44; 14,52; 14,60; 14,70 і припустивши, що значення 4,10 і 4,70 є грубоприпустимими (розмах варіювання $4,170 - 4,10 = 0,60$), розраховуємо Q-критерий для двох величин.

$$Q_1 = \frac{14,70 - 14,60}{0,6} = 1,66; \quad Q_2 = \frac{14,23 - 14,10}{0,6} = 0,217$$

Таблиця 5.3.

Численні значення Q-критерію

f	P			f	P		
	0,90	0,95	0,99		0,90	0,95	0,99
2	0,89	0,94	0,99	6	0,43	0,51	0,64
3	0,68	0,77	0,89	7	0,40	0,48	0,58
4	0,56	0,64	0,76	8	0,37	0,46	0,53
5	0,48	0,56	0,70	9	0,34	0,44	0,48

Для $f = 5$ і для $P = 0,95$ табличне значення $Q = 0,56$. Знайдені величини Q_1 і Q_2 дорівнюють 0,166 і 0,217, які менші за табличну величину (табл.5.3.). Це означає, що ці результати вимірів не є похибними Після проведеної математичної обробки результатів складають таблицю. (табл. 5.4.)

Таблиця 5.4.

Результати аналізу визначення олова фотометричним методом ($n = 5$, $P = 0,95$)

Вміст Sn, % по паспорту	Знайдено Sn, % $\bar{X}$	Довірчий інтервал, $\bar{X} \pm \delta$	S_r	γ , %
4,65	4,72	4,90 ÷ 4,54	0,0248	3,9

Додаток 1

Добуток розчинності та розчинність деяких малорозчинних сполук

Формула речовини	ДР	Розчинність, S, моль/л	Формула речовини	ДР	Розчинність, S, моль/л
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$1,34 \cdot 10^{-5}$	CuCO ₃	$2,5 \cdot 10^{-10}$	
AgBr	$5,0 \cdot 10^{-13}$	$7,09 \cdot 10^{-6}$	Cu C ₂ O ₄	$3,0 \cdot 10^{-8}$	$4,75 \cdot 10^{-6}$
AgJ	$8,0 \cdot 10^{-16}$	$8,92 \cdot 10^{-7}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$6,50 \cdot 10^{-5}$	Fe(OH) ₂	$1,0 \cdot 10^{-15}$	
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	$4,75 \cdot 10^{-6}$	Fe(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-38}$	$2,19 \cdot 10^{-10}$
Ag ₂ SO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	$4,75 \cdot 10^{-6}$	Hg ₂ S	$1,0 \cdot 10^{-47}$	$4,75 \cdot 10^{-6}$
Al(OH) ₃	$3,2 \cdot 10^{-34}$	$2,21 \cdot 10^{-9}$	K ₂ PtCl ₆	$1,4 \cdot 10^{-6}$	
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$	MgCO ₃	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$4,75 \cdot 10^{-6}$
BaCO ₃	$5,1 \cdot 10^{-9}$	$4,75 \cdot 10^{-6}$	MgNH ₄ PO ₄	$2,5 \cdot 10^{-13}$	$6,48 \cdot 10^{-5}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	$4,75 \cdot 10^{-6}$	Mg (OH) ₂	$6,0 \cdot 10^{-10}$	$4,75 \cdot 10^{-6}$
CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$4,75 \cdot 10^{-6}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$	
CaCrO ₄	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$4,75 \cdot 10^{-6}$	Ni (OH) ₂	$2,0 \cdot 10^{-15}$	$4,75 \cdot 10^{-6}$
Cd(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-14}$	$4,75 \cdot 10^{-6}$	Pb CrO ₄	$2,8 \cdot 10^{-14}$	
CoCO ₃	$8,0 \cdot 10^{-13}$	$4,75 \cdot 10^{-6}$	PbI ₂	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$4,75 \cdot 10^{-6}$
CuBr	$5,3 \cdot 10^{-9}_{145}$	$4,75 \cdot 10^{-6}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$1,26 \cdot 10^{-4}$
CuCN	$3,2 \cdot 10^{-20}$	$4,75 \cdot 10^{-6}$	Sn(OH) ₄	$1,0 \cdot 10^{-57}$	$4,75 \cdot 10^{-6}$
CuCNS	$4,8 \cdot 10^{-15}$	$4,75 \cdot 10^{-6}$	SrCO ₃	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$4,75 \cdot 10^{-6}$

Аналітичні множники (фактори перерахунку)

Визн. ком-понент	Осаджувач	Форма, що осаджується, $ДР < 10^{-8}$	Вагова форма	Формули для фактору перерахунку	Значення F	Форма осаду
Al	NH ₄ OH	Al(OH) ₃ ↓	Al ₂ O ₃	$\frac{2 M(\text{Al}) \cdot}{M(\text{Al}_2\text{O}_3)}$	0,5293	Ліофобна *
Ca	H ₂ C ₂ O ₄	CaC ₂ O ₄ ↓	CaO	$\frac{A.м. Ca}{M.м. CaO}$	0,7147	-"-"
Pb	K ₂ SO ₄	PbSO ₄ ↓	PbSO ₄	$\frac{A.м. Pb}{M.м. PbSO_4}$	0,6834	-"-"
Mg	Na ₂ HPO ₄ NH ₄ OH NH ₄ Cl	MgNH ₄ PO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇	$\frac{2 A.м. Mg \cdot}{M.м. Mg_2P_2O_7}$	0,2184	-"-"
Fe	NH ₄ OH	Fe(OH) ₃ ↓ 146	Fe ₂ O ₃	$\frac{A.м. Fe \cdot 2}{M.м. Fe_2O_3}$	0,6994	ліофільна **
SO ₄ ²⁻	BaCl ₂	BaSO ₄ ↓	BaSO ₄	$\frac{A.м. SO_4^{2-}}{M.м. BaSO_4}$	0,4116	ліофобна

* Ліофобні, крупнокристалічні осади, осаджують класичним методом: із гарячих, розведених розчинів, повільним додаванням осаджувача.

** Ліофільні осади осаджують по Тананаєву: із гарячих, концентрованих розчинів, швидким додаванням осаджувача ($v_{oc} > v_{сольв.}$).

Константи дисоціації кислот та лугів

Назва	Формула сполуки	K_d	pK $-lgK=pK$
Азотиста	$HN0_2$	$5,1 \cdot 10^{-4}$	3,29
Бензойна	C_6H_5COOH	$6,6 \cdot 10^{-5}$	4,18
Борна(орто)	$H_3BO_3; \alpha = 2,4 \cdot 10^{-5}\%$	$5,8 \cdot 10^{-10}$	9,24
Валер'янова	$(CH_3)_2CHCH_2COOH$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	4,78
Мурав'їна	$HCOOH$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75
Саліцилова	$C_6H_4(OH)(COOH)$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	2,97
Синильна	$HCN;$ $\alpha = \sqrt{6,2 \cdot 10^{-10}}, \alpha_{CNH}=0,0025\%$	$6,2 \cdot 10^{-10}$	9,21
Сірководнева	H_2S	$K_1=8,9 \cdot 10^{-8}$ $K_2=1,3 \cdot 10^{-13}$	7,06 12,9
Вугільна	H_2CO_3	$K_1=4,5 \cdot 10^{-7}$ $K_2=4,8 \cdot 10^{-11}$	6,35 10,32
Оцтова	CH_3COOH $\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{Ck}}; C=1M; \alpha=0,41\%$	$1,74 \cdot 10^{-5}$	4,76
Фосфорна	H_3PO_4	$K_1=7,6 \cdot 10^{-3}$ $K_2=6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_3=4,4 \cdot 10^{-13}$	2,12 7,21 12,36
Щавлева	$H_2C_2O_4$	$K_1=5,6 \cdot 10^{-2}$ $K_2=5,4 \cdot 10^{-5}$	1,25 4,27
Аміак	NH_4OH	$1,76 \cdot 10^{-5}$	4,75
Анілін	$C_6H_5NH_2$	$4,2 \cdot 10^{-10}$	9,38
Гідразин	$N_2H_4 + H_2O$	$9,8 \cdot 10^{-7}$	6,01

Стандартні окислювально-відновні потенціали (н.в.е.)

Символ елемента	Вища ступінь окислення	+e·n	Нижча ступінь окислення	E ⁰ , В
Ag	Ag ⁺	+e	Ag↓	+0,80
	AgCl↓	+e	Ag ⁰ ↓+Cl ⁻	+0,224
	AgJ↓	+e	Ag↓+J ⁻	-0,152
Al	Al ³⁺	+3e	Al↓	-1,66
Au	Au ³⁺	+3e	Au↓	+1,50
	Au ³⁺	+2e	Au ⁺	+1,41
	AuCl ₄ ⁻	+2e	AuCl ₂ ⁻ +2Cl ⁻	+0,93
Br	Br ₂	+2e	2Br ⁻	+1,09
	2BrO ₃ ⁻ +12H ⁺	+10e	Br ₂ +6H ₂ O	+1,52
	BrO ₃ ⁻ +6H ⁺	+6e	Br ⁻ +3H ₂ O	+1,45
C	2CO ₂ +2H ⁺	+2e	H ₂ C ₂ O ₄	-0,49
Cd	Cd ²⁺	+2e	Cd↓	-0,40
Cl	Cl ₂ ↑	+2e	2Cl ⁻	+1,36
Cr	Cr ³⁺	+3e	Cr↓	-0,74
	Cr ₂ O ₇ ²⁻ +14H ⁺	+6e	2Cr ³⁺ +7H ₂ O	+1,33
Cu	Cu ²⁺	+2e	Cu↓	+0,34
	Cu ²⁺	+e	Cu ⁺	+0,16
	Cu ²⁺ +Cl ⁻	+e	CuCl	+0,54
	Cu ²⁺ +J ⁻	+e	CuJ	+0,86
Fe	Fe ³⁺	+e	Fe ²⁺	+0,77
	[Fe (CN) ₆] ³⁻	+e	[Fe (CN) ₆] ⁴⁻	+0,36
H	2H ⁺	+2e	H ₂ ↑	0,00
J	J ₂ ↓	+2e	2J ⁻	+0,621
	2JO ₃ ⁻ +12H ⁺	+10e	J ₂ +6H ₂ O	+1,19
K	K ⁺	+e	K↓	-2,92
Mn	Mn ³⁺	+e	Mn ²⁺	+1,51
	MnO ₄ ⁻ +8H ⁺	+5e	Mn ²⁺ +4H ₂ O	+1,51
N	NO ₃ ⁻ +4H ⁺	+3e	NO↑+2H ₂ O	+0,96
Ni	Ni ²⁺	+2e	Ni↓	-0,23
O ₂	O ₂ ↑+4H ⁺	+4e	2H ₂ O	+1,23
	O ₂ ↑+2H ₂ O	+4e	4OH ⁻	+0,401
Pb	Pb ²⁺	+2e	Pb↓	-0,13
	PbO ₂ ↓+4H ⁺	+2e	Pb ²⁺ +2H ₂ O	+1,45
S	S↓	+2e	S ²⁻	—
Zn	Zn ²⁺	+2e	Zn↓	-0,76

ДОДАТОК 5

Типи іоноселективних електродів та їх застосування

Визн. іон або речовина	Склад скла або інтервал визначення концентрації, моль/мл	Іони, що заважають	Примітки
Скляні катіони - селективні електроди			
H^+ Li^+ K^+	$10^0\text{-}10^{-8}, *$ 15% Li_2O , 25% Al_2O_3 , 60% SiO_2 27% Na_2O , 5% Al_2O_3 , 68% SiO_2	не заваж. окислювачі і відновлен. електрод в 300 разів більш чутливий до іонів K^+ , ніж Na^+	*Склад скляного електроду 22% Na_2O або Li_2O , 6% CaO або BaO , 72% SiO_2
Електроди з рідинними мембранами			
Ca^{2+} Cl^- NO_3^- $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	$10^0\text{-}10^{-5}$ $10^{-1}\text{-}10^{-5}$ $10^{-1}\text{-}10^{-5}$ $10^0\text{-}10^{-8}$	$*K_{\text{Zn}}=3,2; K_{\text{Mg}}=0,014;$ $K_{\text{Fe}}=0,8;$ $K_{\text{Br}}=1,6; K_{\text{J}}=17;$ $K_{\text{NO}_3^-}=4,2$ $K_{\text{Cl}}=0,004; K_{\text{J}}=20;$ $K_{\text{ClO}_4^-}=1000;$ $K_{\text{Zn}}=3,5; K_{\text{Fe}}=3,5;$ $K_{\text{Na}}=0,015$	$*K$ - коефіцієнт селективності оптим. pH 3-10 -" - pH 5-8
Електроди з твердими осадочними мембранами			
F^- Br^- J^- S^{2-}	$10^0\text{-}10^{-6}$ $10^0\text{-}5 \cdot 10^{-6}$ $10^0\text{-}2 \cdot 10^{-7}$ $10^0\text{-}10^{-7}$	$[\text{OH}^-]=0,1 [\text{F}^-]$ $[\text{S}^{2-}] \text{ до } 10^{-7} \text{ моль/л}$ $[\text{S}^{2-}] \text{ до } 10^{-7} \text{ моль/л}$ $[\text{Hg}^{2+}] \text{ до } 10^{-7} \text{ моль/л}$	монокристал LaF_3 pH 2-12 pH 3-12 pH 13-14
Газочутливі електроди			
NH_3 SO_2 CO_2 HCN NO_2	Рівновага всередині розчину $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{HSO}_3^- *$ $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ $2\text{HCN} + \text{Ag}^+ = \text{Ag}(\text{CN})_2^- + 2\text{H}^+$ $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_3^- + \text{NO}_2^- + 2\text{H}^+$	Електрод чутливий до H^+ H^+ H^+ Ag^+ H^+	Для SO_2^* 1. $\text{SO}_{2(\text{водн})} = \text{SO}_{2(\text{газ})}$ зовнішн. розчин мембрана $\text{SO}_{2(\text{газ})} = \text{SO}_{2(\text{газ})}$ внутрішн розчин мембрана II. $\text{SO}_{2(\text{водн})} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$ III. $\text{SO}_{2(\text{водн})} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HSO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$

ДОДАТОК 6

Межі поляризації ртутного та платинового електродів при різних рН

рН	Електрод-Hg ⁰		Електрод-Pt	
	Катодна поляризація	Анодна поляризація	Катодна поляризація	Анодна поляризація
	lim процеси: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \uparrow$ $*O_2 + 2e + 2H^+ \rightarrow H_2O_2$ $H_2O_2 + 2e \rightarrow H_2O + 2H^+$	lim процеси $2Hg^0 - 2e \rightarrow Hg^{2+}$	lim процеси: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2 \uparrow$ $*O_2 + 2e + 2H^+ \rightarrow H_2O_2$ $H_2O_2 + 2e \rightarrow H_2O + 2H^+$	lim процеси $2H_2O - 4e \rightarrow O_2 + 4H^+$, або $2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2$
	$E_{2H^+/H_2} = 0 + 0,058 \lg[H^+]$ $\eta_{H_2}^{Hg} = -1,1B$	$E_{Hg_2^{2+}/Hg} = E_{Hg^{2+}/Hg}$ $\eta_{Hg_2^{2+}/Hg}^{Hg} = E_{Hg^{2+}/Hg}$	$E_{2H^+/H_2} = 0 + 0,058 \lg[H^+]$ $\eta_{H_2}^{Pt} = -0,1B$	$E_{O_2/H_2O} = 1,23 + 0,058 \lg[H^+]$ $\eta_{O_2}^{Pt} = +0,5B$
	$E = 0 + 0,058 \lg 10^{-1} - 1,1 =$ $= -1,158 B$	Залежить від природи фону (аніонів)	$E = 0 + 0,058 \lg 10^{-1} - 0,1 =$ $= -0,158 B$	
1		+0,4		1,55 B
3	-1,28 B	+0,4	-0,28 B	1,31 B
7	-1,52 B ¹⁵⁰	+0,4	-0,52 B	1,15 B
10	-1,68 B	+0,4	-0,68 B	
	чим рН↑, тим E _{вид} H ₂ ↓	(у присутності хлоридів)		чим рН↑, тим E _{вид} O ₂ ↓

* При катодній поляризації O₂ виділяють додаванням гідразину або продуванням інертним газом (N₂)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия.-М.: Химия. 1990. 1 и 2 кн. -846 с.
2. Основы аналитической химии./ Под ред. Ю.А.Золотова.-1999.1 и 2 кн. -351 и 492 с.
3. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии./ Пер. С англ. Под ред. Ю.А.Золотова .М.: Мир., 1979. 1 и 2 кн. -478 и 480с.
4. Лайтинен Г. Химический анализ./ Пер. с англ. Под ред. Ю.А.Клячко.М.: Химия.1966.-659с.
5. Васильев В.Н. Аналитическая химия.-М.: Высшая школа, 1989. 1 и 2 кн. -320 и 384 с.
6. Химическое разделение и измерение./ ПетерсД., Хойес Дж., Хифтье Г./Пер. С англ. под ред. П.К.Агасяна .М.: Химия, 1978. 1 и 2 т. -477 и 815 с.
7. Янсон Э.Ю. Теоретические основы аналитической химии. М.: Высшая школа, 1987.-304 с.
8. Пятницкий И.В. Теоретические основы аналитической химии. Киев.: Вища школа, 1978.-272 с.
9. Алексеев Количественный анализ. М.:Госхимиздат, 1963.-596 с.
- 10.Крешков А.И. Основы аналитической химии.М.:., 1961. 1 и 2 кн. -552 с
- 11.Шарло Г. Методы аналитической химии (количественный анализ) / Пер. С фран под ред.Лурье. М.-Л : Химия, 1965.-975 с..
- 12.Окредметрия./ Под ред. Б.П.Никольского.Л.:Химия.1979.
- 13.Коростылев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ.М.:Изд-во АН СССР, 1962.-311 с.
- 14.Лурье Ю.Б. Справочник по аналитической химии.М.: Химия, 1989.-448 с.
- 15.Коваленко П.Н., Багдасаров К.Н. Физико-химические методы анализа.Изд-во Ростовс. ун-та, 1962.-349 с.
16. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа.М.:Химия, 1974.-537 с.
- 17.Юинг Т. Инструментальные методы химического анализа./ Пер. С англ. под ред. Е.Н.Дороховой. М.: Мир, 1989.-508 с.
- 18.Агасян П.К., Николаева Е.Р. Основы электрохимических методов анализа.М.: Изд-во МГУ, 1986.-196 с.
- 19.Методы полярографического и амперометрического анализа. Виноградова Е.Н., Галлай З.А., Финогенова З.М. М.: Изд-во МГУ, 1960.-280 с.
- 20.Сонгина О.А., Захаров В.А. Амперометрическое титрование.М.: Химия, 1979.-304 с.
- 21.Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ .М.:Химия, 1968.-387 с.

22. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986.-432 с.
23. Дорохова Е.Н, Прохорова Г.В. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа.-М.: Высшая школа, 1991.-256с.
24. Посыпайко В.И., Васина Н.А. Аналитическая химия и технический анализ.-М.: Высшая школа, 1979.-384с.
25. Практическое руководство по аналитической химии редких элементов./А.И.Бусев, В.Г. Типцова, В.М. Иванов.-М.: Химия, 1966.-410с.
26. Пономарев А.И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных пород. М.: Изд-во АН СССР, 1961.-407с.
27. Технический анализ и контроль электрохимических производств неорганических веществ./Бородулина Е.К., Ильичева И.А., Шрайбман С.С.-М.: Химия, 1979.-232с.
28. Технический анализ и контроль в производстве неорганических веществ./Крашенников С.А., Кузнецова А.Г., Салтанова В.П. и др//Под ред. Н.С.Торочетникова.-М.: Высшая школа, 1986.-
29. Гурова Т.А. Технический анализ и контроль производства пластмасс.- М.: Высшая школа, 1980.-197с.
30. Технический анализ. Годовская К.И., Рядинина Л.В., Новик Е.Ю..-М.: Высшая школа, 1972.
31. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений.-Л.: Химия, 1972.
32. Инструментальные методы анализа функциональных групп органических соединений./Под ред. С.Сиггиа.-М.: Мир, 1974.-452с.
33. Лурье ю.Ю. аналитическая химия промышленных сточных вод.- М.: Химия, 1984.-448 с.
34. Моросанова С.А., Прохорова Г.В., Семеновская Е.Н. Методы анализа природных и промышленных объектов: Учебн. пособие .-М.: Изд-во МГУ, 1988.-95с.
35. Набиванец Б.Й., Сухан В.В., Калабіна Л.В. Аналітична хімія навколишнього середовища.-К.: Либідь, 1996.-304 с.