

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
МИКОЛАЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АГРАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет агротехнологій

Кафедра ґрунтознавства та агрохімії

Кафедра ґрунтознавства та агрохімії

КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

**методичні рекомендації щодо виконання лабораторних робіт для
студентів другого курсу денної форми навчання напряму підготовки
6.051401 – ”Біотехнологія ”**

Миколаїв

2015

УДК 546

ББК 24.1

К 39

Друкується за рішенням науково-методичної комісії факультету агротехнологій Миколаївського національного аграрного університету від 2015р., протокол № .

Укладач:

Л. М. Гирля – канд. хім. наук, доцент, доцент кафедри ґрунтознавства та агрохімії Миколаївського національного аграрного університету;

Рецензенти:

Г. М. Ющишина – канд. хім. наук, доцент, доцент кафедри хімії та біохімії Миколаївського національного університету ім. В. О. Сухомлинського;

Т. Г. Самойленко – канд. біол. наук, доцент, доцент кафедри рослинництва та садово-паркового господарства, Миколаївського національного аграрного університету

©Миколаївський національний
аграрний університет, 2015

ЗМІСТ

стор

Передмова.....	4
Техніка безпеки і порядок роботи в лабораторії аналітичної хімії.....	6
Основні положення титриметричного аналізу	7
Характеристика мірного посуду.....	12
Порядок титрування.....	17
Лабораторна робота №1. Визначення вмісту лугу в розчині за ацидиметрією.....	18
Лабораторна робота №2. Визначення загальної твердості води комплексонометричним методом.....	22
Лабораторна робота № 3. Визначення вмісту Феруму в розчині солі Мора за перманганатометрією.....	26
Лабораторна робота №4. Визначення вмісту Купруму в розчині за йодометрією.....	31
Лабораторна робота № 5. Визначення вмісту гумусу в ґрунті за дихроматометрією.....	34
Питання до колоквиуму з модуля «Кількісний аналіз».....	39
Тестові та контрольні питання з модуля «Кількісний аналіз».....	40
Рекомендована література	43

ПЕРЕДМОВА

Запропоновані методичні рекомендації розроблені відповідно до робочої програми з навчальної дисципліни «Аналітична хімія» для студентів напряму підготовки 6.051401 – «Біотехнологія». Аналітична хімія відіграє суттєву роль у професійній підготовці біотехнолога, тому що дає знання та вміння, необхідні для засвоєння спеціальних дисциплін. Крім того, аналітична хімія є основою методів технологічного контролю виробництва, контролю якості продукції, інструментом подальшого вдосконалення технологічних процесів, створення нових продуктів біотехнології та засобом екологічного виховання майбутніх фахівців. Це відповідає вимогам до якості знань та вмінь особи, яка здобуває освітній рівень бакалавра і спеціаліста. Аналітична хімія об'єднує якісний та кількісний аналіз. Значення кількісного аналізу обумовлено аналізом рослинного матеріалу, мінеральних і органічних добрив, ґрунтів, отрутохімікатів, контролем якості продукції тваринництва та рослинництва тощо. Кількісне визначення вологості ґрунтів, рН водної та сольової витяжки, суми увібраних основ, ступеня солонцюватості, вмісту гумусу використовується для оцінки фізико-хімічних властивостей ґрунтів. Виходячи з результатів аналізу, визначають потребу ґрунтів у вапнуванні та гіпсуванні. Ґрунти також аналізують на ступінь забезпечення рослин рухомими формами Нітрогену, Фосфору та Калію. На основі рослинної діагностики визначають вміст окремих макро- та мікроелементів, їх вплив на розвиток і продуктивність рослин. Не менше значення мають показники якості продукції рослинництва – вміст білкового азоту в рослинах, загальна кислотність плодів і овочів, вміст у плодах і овочах летких кислот, сульфїтної та бензенової кислот, кислотність меду, вміст цукру і вітамінів у рослинах, кислотне, йодне число жирів (олії) тощо.

Готуючись до лабораторних занять, необхідно: а) засвоїти теоретичний матеріал за конспектами лекцій, підручниками, довідковою літературою.

Продумати наведені контрольні питання, за результатами відповідей на ці питання викладач оцінює знання студента і допускає (чи не допускає) студента до виконання роботи;

б) оформити протокол проведення роботи в лабораторному журналі за наведеним зразком.

Розділ «Кількісний аналіз» є невід’ємною складовою частиною при вивченні дисципліни «неорганічна та аналітична хімія» і являє собою окремий модуль у кредитно-модульній схемі вивчення дисципліни. Для засвоєння матеріалу модуля студенту необхідно оволодіти теоретичними основами кількісного аналізу, виконати лабораторні роботи згідно з навчальним планом, розв’язати задачі, пройти тестування, здати колоквіум. Рейтингова оцінка знань з модуля «Кількісний аналіз» узгоджена з викладанням дисципліни «аналітична хімія».

Схема модуля «Кількісний аналіз»

Лекції	8 годин
Лабораторні заняття	10 годин
Колоквіум	2 години
Тестові та контрольні завдання	40 завдань
Розв’язання розрахункових задач	10 задач

Рейтингова оцінка знань з модуля «Кількісний аналіз»

	Максимальна оцінка	Мінімальна оцінка
Захист лабораторних робіт	5 балів	3 бали
Колоквіум	5 балів	3 бали
Тестові та контрольні питання	5 балів	3 бали
Разом	15 балів	9 балів

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ І ПОРЯДОК РОБОТИ В ЛАБОРАТОРІЇ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ

*Дотримання інструкції з техніки безпеки,
обережне і уважне ставлення до роботи створює
особисту безпеку та безпеку оточуючим людям*

1. Не можна працювати з жодним приладом без його попередньої перевірки та дозволу викладача.
2. Для визначення речовини за запахом необхідно направити порухом руки потік повітря до себе.
3. Категорично забороняється визначати реактиви на смак, оскільки багато з них тією чи іншою мірою отруйні.
4. Робоче місце, закріплене за студентом, необхідно тримати в зразковій чистоті. Реактиви, що випадково пролито або просипано на столі чи підлозі, необхідно негайно прибрати.
5. Досліди з використанням концентрованих кислот, лугів, речовин з різким подразнюючим запахом слід виконувати у витяжній шафі з увімкненою вентиляцією.
6. При нагріванні рідини в пробірці останню необхідно тримати отвором у бік від себе і від сусідів по роботі.
7. При роботі з легкозаймистими речовинами необхідно слідкувати за тим, щоб поблизу не було вогню. У разі пожежі полум'я гасити сухим піском.
8. При загоранні одягу – не бігати, а гасити полум'я обгортанням ковдрою або чимось іншим.
9. При попаданні хімічних реактивів на обличчя або інші ділянки тіла уражене місце слід негайно промити великою кількістю води. Уражене місце після промивання водою обробляють: слабким розчином ацетатної або борної кислоти при опіках лугами або слабким розчином питної соди при опіках кислотами.

ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ТИТРИМЕТРИЧНОГО АНАЛІЗУ

Предметом кількісного аналізу є сукупність хімічних, фізичних та фізико-хімічних методів, що дозволяють з необхідною точністю визначити кількісне співвідношення складових частин досліджуваної речовини. Класифікація методів кількісного аналізу ґрунтується на вимірюванні аналітичного сигналу. Аналітичний сигнал є прояв хімічних або фізичних властивостей речовини, що функціонально залежить від вмісту досліджуваного компонента в аналізованій речовині. За виникненням аналітичного сигналу методи аналізу поділяють на хімічні, фізико-хімічні та фізичні. Залежно від вимірюваного показника хімічні методи аналізу поділяють на титриметрію, гравіметрію та газометрію.

В основі титриметричного або об'ємного методу аналізу лежить вимірювання об'єму розчину реагенту з точно відомою концентрацією, що витрачається на взаємодію з досліджуваною речовиною. Розчини з точно відомою концентрацією називають робочими титрованими розчинами або титрантами. Залежно від способу, яким готують титровані розчини, розрізняють стандартні (приготовлені) розчини та стандартизовані (встановлені) розчини. Стандартні розчини готують розчиненням ретельно зваженої маси чистого реагенту і розведенням його дистильованою водою до точно відомого об'єму. Розчини, приготовлені таким способом, фактично з точною наважки, називаються приготовленими або первинними стандартами. Концентрація таких розчинів (титр) точно відома і розраховується діленням маси речовини на об'єм розчину. Як первинні стандарти використовують хімічно чисті речовини Na_2CO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KBrO_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ та деякі інші. Але більшість титрантів, що використовують в об'ємному аналізі, належить до стандартизованих розчинів або розчинів вторинних стандартів. Так, при розчиненні калій тетраоксоманганату (VII) відбувається його взаємодія як окисника з домішками води. При зважуванні змінюється маса

лугів NaOH, КОН внаслідок поглинання ними вуглекислого газу з повітря. Мінеральні кислоти, отримані промисловим способом, мають змінний склад. Вміст таких речовин у розчині не може точно відповідати масі наважки, тому готують розчин наближеної концентрації, близької до розрахованої. Утворений розчин титрують розчином стандартної речовини. Обчислюють точну концентрацію розчину на основі даних титрування. Для визначення концентрації титрованих розчинів користуються також стандарт-титрами або фіксаналами. Фіксанал є заплавлена скляна ампула з кількістю речовини, необхідної для приготування 1 дм³ точно 0,1н. або 0,01н. розчину. Фіксанали випускають як у вигляді розчинів (сульфатна, хлоридна кислоти), так і у вигляді сухих речовин ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

Основною операцією в титриметричному аналізі є титрування – процес поступового додавання титрованого розчину до досліджуваного до досягнення точки еквівалентності (рис.1).

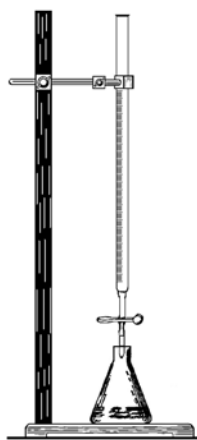


Рис.1. Прилад для титрування

Точка еквівалентності є момент, при якому кількість еквівалентів робочого розчину дорівнює кількості еквівалентів досліджуваного розчину. Для встановлення точки еквівалентності, як правило, користуються індикаторами, що змінюють забарвлення розчину під час реакції.

Типи хімічних реакцій у титриметричному аналізі.

У титриметричному аналізі використовують чотири типи хімічних реакцій:

- а) кислотно – основні реакції;
- б) реакції утворення малорозчинних сполук;
- в) реакції окиснення – відновлення;
- г) реакції утворення комплексних сполук.

Залежно від характеру реакції, що лежить в основі титриметричного визначення, відповідно виділяють чотири групи методів аналізу. Кожна з цих груп включає декілька різних методів.

Кислотно – основне титрування, або протоліометрія, ґрунтується на реакції з'єднання катіонів гідрогену з гідроксид-іонами $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = 2\text{H}_2\text{O}$. Як титровані розчини в кислотно – основному титруванні використовують кислоти або луги. Вихідними речовинами для встановлення точної концентрації кислот є динатрій тетраборат ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) та динатрій карбонат Na_2CO_3 (сода). Точну концентрацію лугів визначають за оксалатною (щавлевою) кислотою $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, бурштиною $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ кислотою, бензеновою кислотою $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$. Залежно від титрованого розчину методи кислотно – основного титрування поділяють на ацидиметрію та алкаліметрію. При ацидиметричному титруванні робочим розчином є розчин кислоти (від лат. *acidum* – кислота); при алкаліметричному титруванні як робочий розчин використовують луги (від лат. *alkali* – луги).

За цим методом визначають концентрацію кислот, основ, а також солей, що підлягають гідролізу. Якщо внаслідок гідролізу солі утворюється кисле середовище, то титрування проводять за допомогою лугів. Якщо внаслідок гідролізу утворюється лужне середовище, то як титрований розчин використовують кислоти.

Осаджувальне титрування. В основі даного титрування лежить реакція утворення малорозчинної речовини. Утворення осаду ускладнює спостереження за зміненням забарвлення індикатора, тому методи осадження мають обмежене значення, їх застосовують головним чином при визначенні концентрації галогенід-іонів та катіонів аргентуму (+1).

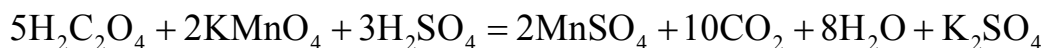
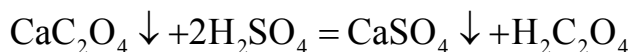
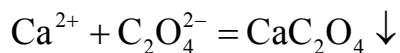
Окисно – відновне титрування (редоксметрія). В методах такого титрування використовують реакції, що відбуваються із зміненням ступеня окиснення речовини. Титрування здійснюють розчинами окисників (KMnO_4 , I_2 , KBrO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) або розчинами відновників ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, TiCl_3 , HAsO_2).

Комплексонометричне титрування засновано на утворенні комплексних сполук між титрантами та досліджуваною речовиною. Найбільш широкого використання в титриметричному аналізі дістали органічні реагенти (комплексони), що здатні утворювати міцні комплекси з катіонами кальцію (2+), магнію (2+), барію (2+).

Способи титрування

За способом титрування виділяють методи прямого і методи непрямого титрування. Найпростішим є **метод прямого титрування**, коли досліджувана речовина безпосередньо реагує з титрованим розчином. У разі, коли досліджувана речовина безпосередньо не реагує з титрованим розчином або реагує нестехіометрично, не взаємодіє з індикатором, використовують методи заміщення і оберненого титрування: у **методі заміщення** досліджувану речовину переводять у хімічну сполуку в кількості, еквівалентній кількості досліджуваної речовини, концентрацію утвореної сполуки визначають прямим титруванням. Наприклад, метод заміщення використовують при кількісному визначенні катіонів кальцію перманганатометричним способом. У зв'язку з тим, що катіони кальцію (2+) не здатні приймати електрони, пряме титрування їх розчином калій тетраоксоманганату (VII) неможливе. В такому разі йони

кальцію осаджують у виді кальцій оксалату, осад обробляють мінеральною кислотою, утворену оксалатну кислоту титрують розчином калій тетраоксоманганату (VII)



За результатами прямого титрування розчином KMnO_4 визначають вміст катіонів кальцію ($2+$), кількість яких еквівалентна кількості оксалатної кислоти.

Якщо реакція аналітичного визначення відбувається повільно або досліджувана речовина є леткою, користуються **методом оберненого титрування** або титруванням за залишком. Суть даного методу полягає в тому, що до розчину досліджуваної речовини додають точно відомий надлишок титранту, який взаємодіє з речовиною. Надлишок титранту, що не вступив в реакцію відтитровують іншим робочим розчином.

Обчислення результатів аналізу

Результати аналізу представляють у вигляді маси досліджуваної речовини або масової частки досліджуваного компонента в аналізованій пробі. Для встановлення точної концентрації досліджуваного розчину за даними титрування виходять з принципу еквівалентності: кількість еквівалентів речовини досліджуваного розчину (пекв(X)) дорівнює кількості еквівалентів речовини титрованого розчину з відомою концентрацією пекв(Y) або

$$\text{пекв}(X) = \text{пекв}(Y).$$

Кількість еквівалентів розраховують як добуток молярної концентрації речовини еквівалента розчину на об'єм розчину, тобто

$$C(\text{фекв}(X) \cdot X) \cdot V(X) = C(\text{фекв}(Y) \cdot Y) \cdot V(Y)$$

На основі цієї рівності обчислюють точну молярну концентрацію речовини еквівалента досліджуваного розчину

$$C(\text{екв}(X) \cdot X) = \frac{C(\text{екв}(Y) \cdot Y) \cdot V(Y)}{V(X)}$$

Масу досліджуваної речовини обчислюють як добуток молярної концентрації еквівалента досліджуваного розчину, об'єму мірної колби V_k та молярної маси еквівалента цієї речовини

$$m(X) = \frac{C(\text{екв}(Y) \cdot Y) \cdot V(Y) \cdot V_k M_{\text{екв}(X)} \cdot 10^{-3}}{V(X)}$$

Для визначення масової частки досліджуваної речовини в аналізованій пробі враховують маси наважки

$$\omega(X), \% = \frac{m(X) \cdot 100\%}{m(\text{наважки})}$$

ХАРАКТЕРИСТИКА МІРНОГО ПОСУДУ

Для точного вимірювання об'ємів рідин користуються мірним посудом: каліброваними циліндрами, мензурками, колбами, бюретками та піпетками.

Для приблизного вимірювання об'ємів реактивів, що не враховуються при обчисленні результатів аналізу, користуються мірними циліндрами та мензурками.

Мірні циліндри (рис.2) являють собою сосуди циліндричної форми з нанесеним градуванням, можуть бути відкалібровані на наливання та виливання. Промисловість випускає циліндри місткістю 10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000, 2000см³, з носиком або пришліфованими пробками. Мензурки – це посудини конічної форми з носиком для більш зручного зливання рідин. Місткість мензурок змінюється від 50 до 1000см³. Шкала циліндрів та мензурок оцифрована знизу доверху.

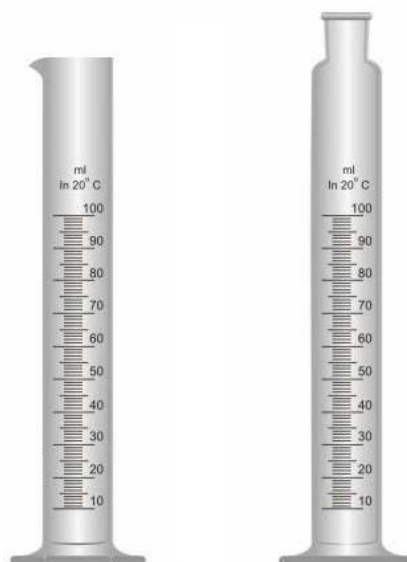


Рис. 2. Мірні циліндри

Для точного вимірювання об'ємів рідин користуються мірними колбами, бюретками та піпетками.

Мірні колби (рис.3) – це посудини з подовженими шийками, відносно малого діаметра з пришліфованими корками. Мірні колби призначені для приготування титрованих і аналізованих розчинів. Для приготування розчинів точної концентрації наважку речовини кількісно переносять через суху лійку в мірну колбу, лійку промивають дистильованою водою, наливають води приблизно до половини об'єму колби і розчиняють наважку. Після цього доливають дистильовану воду, поки нижній меніск рідини не збігатиметься з рисою на шийці колби. Слідкують за тим, щоб око спостерігача було в одній горизонтальній площині з міткою колби. Якщо рівень рідини в колбі випадково піднімається вище риски, то розчин виливають і готують новий. Як правило, мірні колби мають одну колову риску. Такі колби відкалібровані на вливання, тобто об'єм налитого в колбу розчину точно відповідає її дійсному об'єму. Колби, що одночасно відкалібровані і на вливання і на виливання, мають дві колові риски на шийці. Зрозуміло, що при виливанні рідини з колби мізерна кількість розчину залишається на її стінках. Тому об'єм розчину, налитий в колбу до верхньої риски, трохи більший за дійсний, але коли цей розчин вилити з колби, його об'єм точно дорівнюватиме зазначеному.

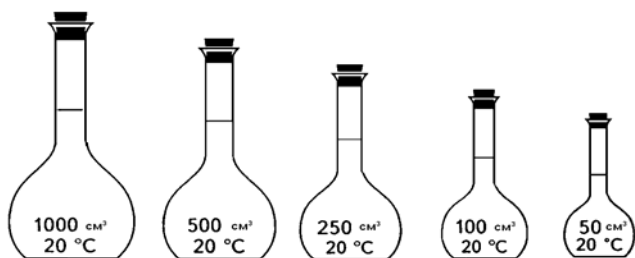


Рис. 3. Мірні колби

Бюретки призначені для вимірювання точних об'ємів рідин при титруванні та інших операціях. Бюретки відрізняються місткістю та конструкціями. Калібруються бюретки тільки на виливання. Найпростіші бюретки (рис.4) являють собою довгі скляні циліндричні трубки, на зовнішній поверхні яких зверху донизу нанесене градуювання. Нижня риска градуювання визначає місткість бюретки, яка найчастіше відповідає 25, 50, 100см³ . Верхній кінець таких бюреток відкритий, а нижній кінець бюретки за допомогою гумової трубочки з'єднують з відтягнутою скляною трубкою – капіляром. Гумова трубочка містить усередині скляну кульку. Відтягуючи гумову трубочку на кульці, дають можливість рідині вільно витікати з бюретки. За допомогою лійки бюретку заповнюють титрантом вище нульової поділки, лійку прибирають, перевіряють заповненість носика бюретки рідиною. Для титрування розчинами речовин, що нестійкі до гумми (калій тетраоксоманганат, дийод, аргентум триоксінітрат) користуються бюретками зі скляними кранами. Готуючи бюретку до роботи, її ретельно миють, слідкують за тим, щоб при промиванні вода рівномірно без залишків крапель змочувала внутрішню поверхню бюретки. Перед титруванням бюретку 2-3 рази ополіскують розчинами титранта.

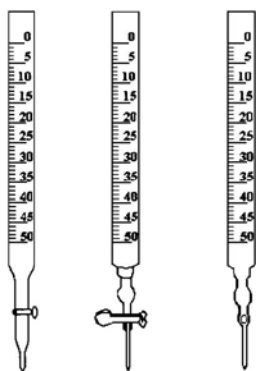


Рис. 4. Бюретки

Якщо в носіку містяться бульбашки повітря, їх видаляють, повернувши носик капіляра кінцем догори і випускаючи трохи розчину. Разом з розчином видаляються і бульбашки повітря. Після цього починають титрування. Робочий розчин додають краплями. Лівою рукою відкривають кран або гумовий затвор бюретки і регулюють ним швидкість витікання титранту, правою рукою тримають конічну колбу з досліджуванним розчином, вміст колби постійно перемішують коловими рухами. Відлік поділок на шкалі бюретки роблять за нижнім краєм меніска для безбарвних рідин і за верхнім краєм меніска для кольорових розчинів. Неправильно зняті показники відліку рідини ведуть до помилок у титриметричному аналізі, тому слідкують за тим, щоб око спостерігача обов'язково було на рівні меніска.

Піпетки призначені для точного відмірювання відносно невеликих об'ємів рідин. Являють собою вузькі скляні довгі трубки. Деякі з піпеток мають розширення посередині. Нижній кінець піпеток трохи відтягнутий для того, щоб рідина з них витікала не дуже швидко. Піпетки калібруються тільки на виливання. При калібруванні на піпетках вказують їх місткість і температуру, за якої проводилося калібрування. За допомогою гумової груші повільно зтягують розчин у піпетку на 1-2 см вище колової риски. Грушу прибирають, а отвір піпетки швидко закривають вказівним пальцем правої руки. Піпетку виймають з розчину, утримують її вертикально, злегка підіймають вказівний палець і дають рідині повільно витікти, поки нижній меніск не торкнеться риски на піпетці. Точність, з якою відбирають розчин піпеткою, суттєво впливає на кінцевий результат аналізу, тому дуже важливо вміти правильно користуватися піпетками. Для встановлення рівня рідини на необхідній рисці, піпетку треба тримати на рівні ока

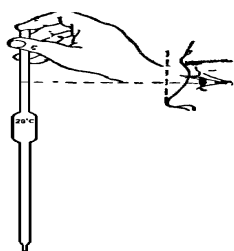


Рис. 5. Правильне положення піпетки при відмірюванні рідини

Як тільки нижній меніск досягне риски на піпетці, отвір щільно закривають вказівним пальцем і переносять вміст піпетки в колбу для титрування. Палець забирають від отвору і дають рідині вільно витікати. Коли вільне витікання розчину припиниться, кінчиком піпетки торкаються внутрішньої стінки колби і чекають ще 10-15с, поки не витечуть залишки рідини. Внаслідок притягнення між рідиною і склом у кінчику звільненої мірної піпетки залишаються краплі розчину. Ці краплі не можна ні струшувати, ні видувати, тому що при калібруванні вони були враховані. Із піпетки витікає такий об'єм рідини, який зазначено.

Миття хімічного посуду. Бездоганно чистий посуд є запорукою правильних результатів аналізу. Для миття лабораторного посуду використовують механічні та хімічні методи. Посуд спочатку промивають водопровідною водою. Для очистки скляного посуду хімічним методом у лабораторії готують різні розчини: хромову суміш, лужний розчин калій тетраоксоманганату(VII), синтетичні миючі засоби тощо. Найбільш широкого використання дістала хромова суміш, що являє собою розчин калій дихромату (VI) $K_2Cr_2O_7$ в концентрованій сульфатній (VI) кислоті (одна частина $K_2Cr_2O_7$ на три частини H_2SO_4). При змішуванні цих рідин виділяється значна кількість теплоти, тому суміш готують у великому хімічному стакані. Готова суміш має цегляно - червоне забарвлення і володіє сильною миючою здатністю за рахунок окиснювальних властивостей розчинів. Після обробки посуду одним із миючих засобів його необхідно ретельно промити водопровідною водою, а потім декілька разів дистильованою водою для вилучення солей, розчинених у водопровідній воді. Вимитий посуд перевіряють на чистоту. По стінках добре вимитого посуду вода стікає, не залишаючи крапель.

ПОРЯДОК ТИТРУВАННЯ

1. Ретельно вимиту бюретку промивають два - три рази невеликими порціями титранта.
2. За допомогою лійки заповнюють бюретку розчином титранта вище нульової позначки.
3. Слідкують за тим, щоб кінчик бюретки був повністю заповнений рідиною.
4. Встановлюють рівень рідини на нульовій позначці, обережно зливаючи розчин в стаканчик.
5. Піпетку, попередньо ретельно вимиту, споліскують розчином, яким її заповнюють.
6. Відбирають піпеткою окрему порцію досліджуваного розчину (аліквоту) і переносять у конічну колбу для титрування.
7. Додають у колбу для титрування необхідні реагенти та індикатор.
8. Проводять орієнтовне титрування з точністю до 1 см^3 : з бюретки приливають по 1 см^3 титранту до досліджуваного розчину, весь час його перемішуючи, спостерігають змінення забарвлення індикатора.
9. Проводять точне титрування: в колбу для титрування доливають з бюретки такий об'єм титранту, який не викликає змінення забарвлення індикатора, а далі краплями додають титрант до змінення кольору. Вимірюють об'єм титранту з точністю до десятих часток см^3 (V_1, V_2, V_3) і знаходять середній об'єм, що витратили на титрування

$$V_{\text{сер}} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3}.$$

Результати титрування не повинні відрізнятись між собою більше, ніж на $0,2 \text{ см}^3$.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №1

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ЛУГУ В РОЗЧИНІ ЗА АЦИДИМЕТРІЄЮ

Перед виконанням кожної лабораторної роботи необхідно чітко визначити:

- а) робочий розчин;
- б) досліджуваний розчин;
- в) рівняння хімічної реакції, що лежить в основі титрування;
- г) відповідний індикатор;
- д) обчислення результатів аналізу;
- е) використання методу аналізу в практиці сільського господарства.

У запропонованій роботі робочим розчином є розчин хлоридної кислоти HCl, досліджуваним - розчин лугу NaOH або KOH. Рівняння хімічної реакції, що лежить в основі титрування, має вигляд $\text{NaOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$. Як індикатор використовують метилоранж, що змінює своє забарвлення в точці еквівалентності з жовтого на блідо-рожеве.

За методом нейтралізації визначають гідролітичну кислотність ґрунтів, вміст карбонатів у вапнякових добривах, загальну кислотність плодів та овочів, вміст летких кислот у плодах і овочах, зокрема, сульфїтної та бензенової, карбонатну твердість води, вміст Нітрогену в його сполуках.

Реактиви та обладнання

Розчин натрій гідроксиду; стандартизований розчин хлоридної кислоти; метилоранж; мірна колба місткістю 100 см³; мірний циліндр 20-50 см³; бюретка 50 см³; піпетка 10 см³.

Методика роботи. Ретельно вимиту бюретку двічі сполосніть стандартизованим розчином хлоридної кислоти, заповніть бюретку цим самим розчином вище нульової поділки, перевірте заповненість капіляра бюретки і встановіть розчин HCl на нульовій позначці. Для приготування досліджуваного розчину лугу в мірну колбу місткістю 100 см³ піпеткою перенесіть 10 см³ розчину натрій гідроксиду концентрацією 1 моль/дм³, долийте дистильовану воду до мітки, розчин ретельно перемішайте. Для титрування приготуйте три конічні колби місткістю 200-250 см³. В кожну колбу піпеткою перенесіть 10 см³ приготовленого досліджуваного розчину NaOH, додайте 20 см³ дистильованої води (відміряють циліндром), 1-2 краплі метилоранжу. В окремій колбі приготуйте «свідок»- до 20 см³ дистильованої води додайте 1-2 краплі метилоранжу та 1-2 краплі хлоридної кислоти. Розчин набуває ледь помітного рожевого забарвлення. Розчин лугу титруйте розчином хлоридної кислоти, весь час перемішуючи вміст колби. Титрування припиніть, коли розчин змінить своє забарвлення від однієї надлишкової краплі HCl з жовтого на блідо-рожеве, що не зникає протягом хвилини. Аналізований розчин в кінці титрування і розчин «свідка» мають бути однакові за забарвленням. Титрування виконують декілька разів до отримання відтворюваних результатів. Визначте середнє значення об'єму кислоти, що витратили на титрування однієї аліквоти лугу.

Результати титрування внесіть до таблиці

№ досліду	Об'єм NaOH, см ³	Молярна концентрація еквівалента кислоти, моль/ дм ³	Об'єм розчину кислоти, см ³	
			V	V _{сер.}
1				
2				
3				

Обчисліть молярну концентрацію еквівалента лугу $C(\text{екв}(\text{NaOH}) \text{NaOH}) =$

Обчисліть масу лугу в 100 см^3 розчину $m =$

**Приклади розв'язання задач за методом кислотно-
основного титрування**

Приклад 1. Який об'єм $0,2065 \text{ н. HCl}$ необхідний для нейтралізації $0,2 \text{ г CaO}$?

Розв'язок :

У точці еквівалентності кількість еквівалентів HCl дорівнює кількості еквівалентів CaO . Обчислимо кількість еквівалентів CaO :

$$n_{\text{екв}} \text{CaO} = \frac{m_{\text{CaO}}}{M_{\text{еквCaO}}} = \frac{0,2}{56/2} = \frac{0,2}{28} = 0,007 \text{ моль}$$

Обчислимо кількість еквівалентів HCl :

$$n_{\text{екв}} \text{HCl} = N(\text{HCl}) * V(\text{HCl}) = 0,2065 * V$$

Прирівнюючи кількості еквівалентів речовин, обчислимо об'єм розчину HCl

$$n_{\text{екв}} \text{CaO} = n_{\text{екв}} \text{HCl}; \quad 0,007 = 0,2065 * V; \quad V = \frac{0,007}{0,2065} = 0,0346 \text{ дм}^3 = 34,6 \text{ см}^3 \quad \text{Ві}$$

дповідь: $34,6 \text{ см}^3$

Приклад 2. Обчислити масу Na_2CO_3 , якщо на титрування солі в реакції з утворенням H_2CO_3 витратили $22,35 \text{ см}^3 0,2113 \text{ н. розчину HCl}$.

Розв'язок :

Складемо рівняння реакції $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{CO}_3$

У момент еквівалентності кількість еквівалентів HCl дорівнює кількості еквівалентів Na₂CO₃. Кількість еквівалентів HCl дорівнює добутку молярної концентрації еквівалента HCl на об'єм розчину. Для хлоридної кислоти молярна концентрація еквівалента та молярна концентрація розчину співпадають.

$$n_{\text{екв}} \text{HCl} = N(\text{HCl}) * V(\text{HCl}) = \frac{0,2113 * 22,35}{1000} = 0,0047 \text{ моль}$$

Кількість еквівалентів Na₂CO₃ обчислимо як масу солі, поділену на молярну масу еквівалента цієї солі. Молярна маса еквівалента солі дорівнює молярній масі солі, поділеній на сумарну валентність металу (в наведеному прикладі ділимо на 2).

$$n_{\text{екв}} \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{m\text{Na}_2\text{CO}_3}{M_{\text{екв}} \text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{m\text{Na}_2\text{CO}_3}{M\text{Na}_2\text{CO}_3 / 2} = \frac{m\text{Na}_2\text{CO}_3}{106 / 2} = \frac{m\text{Na}_2\text{CO}_3}{53} \text{ моль}$$

Прирівнюючи ліву та праву частину

$$n_{\text{екв}} \text{HCl} = n_{\text{екв}} \text{Na}_2\text{CO}_3$$

$$N(\text{HCl}) * V(\text{HCl}) = \frac{m\text{Na}_2\text{CO}_3}{M_{\text{екв}} \text{Na}_2\text{CO}_3}$$

$$\frac{0,2001 * 22,35}{1000} = \frac{m\text{Na}_2\text{CO}_3}{53},$$

обчислимо масу Na₂CO₃

$$m\text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{0,2113 * 22,35 * 53}{1000} = 0,250 \text{ г}$$

Відповідь: 0,250 г.

Контрольні питання і задачі

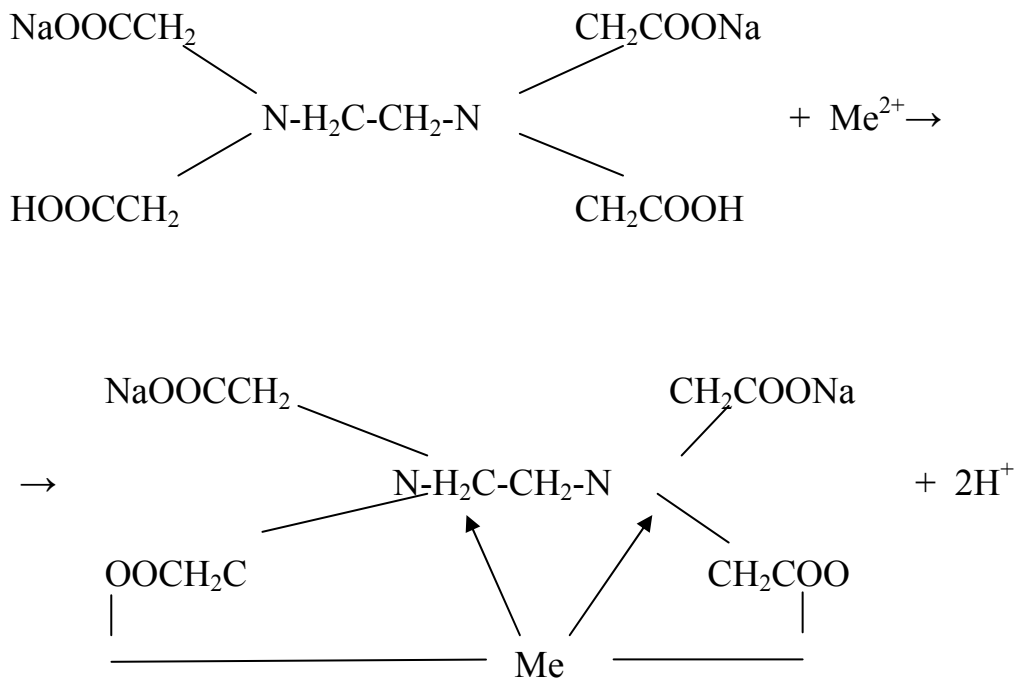
1. Що лежить в основі кислотно-основного титрування?
2. Як приготувати титрований розчин в ацидиметрії, алкаліметрії?
3. Поясніть механізм дії рН-індикаторів з точки зору йонно-хромової теорії.
4. Що називають стрибком титрування?
5. Наведіть приклади використання кислотно-основного титрування.
6. Визначте масу динатрій триоксокарбонату, якщо при титруванні цієї речовини з фенолфталеїном витратили $37,35 \text{ см}^3$ $0,0983\text{M}$ розчину HCl .
Відповідь : $0,3672\text{г Na}_2\text{CO}_3$.
7. При визначенні точної концентрації робочого розчину NaOH на титрування 10см^3 $0,1005\text{M}$ розчину HCl витратили $10,97 \text{ см}^3$ розчину лугу. Розрахуйте точну молярну концентрацію речовини еквівалента NaOH у розчині, його титр та титр натрій гідроксиду за хлоридною кислотою.
Відповідь: $0,0916 \text{ моль/дм}^3$, $0,003664\text{г/см}^3$, $T(\text{NaOH}/\text{HCl}) = 0.003343 \text{ г/см}^3$.
8. Для визначення вмісту білка у пшениці знайдений відсотковий вміст Нітрогену зазвичай множать на 5,70. Пшеницю масою $0,9230\text{г}$ проаналізували за методом К'ельдаля. Утворений амоніак відігнали в 50см^3 $0,0498\text{M}$ розчину HCl , на титрування надлишку кислоти витратили $6,97 \text{ см}^3$ $0,0509\text{M}$ розчину NaOH . Обчисліть вміст білка в пшениці. Відповідь : 18,5%.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №2

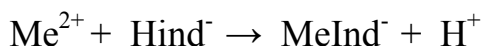
ВИЗНАЧЕННЯ ЗАГАЛЬНОЇ ТВЕРДОСТІ ВОДИ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

В основі комплексонометричного титрування лежить реакція утворення комплексних сполук металів з комплексонами. Комплексонами називають амінополікарбонові кислоти та їх похідні. Нітроген аміногруп та Оксиген карбоксильних груп володіють вільними електронами і виступають донорами при утворенні комплексних сполук з катіонами металів. Як титрант у

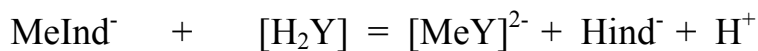
комплексометрії використовують двонатрієву сіль етилендіамінтетраацетатної кислоти, або трилон Б.



Для нейтралізації катіонів водню, що утворюються в результаті реакції, в досліджуваний розчин додають амоніачну буферну суміш з рН~9. Точку еквівалентності визначають за допомогою метал-індикаторів (хромоген чорний, еріохром чорний, мурексид), які змінюють своє забарвлення під час титрування. При комплексометричному титруванні спочатку утворюється комплекс винно-червоного забарвлення між катіонами металу та індикатором хромогеном чорним, при поступовому додаванні трилону Б цей комплекс руйнується і утворюється новий більш міцний безбарвний комплекс між трилоном Б і катіонами досліджуваного металу. Забарвлення розчину змінюється на синє внаслідок звільнення аніонів індикатора



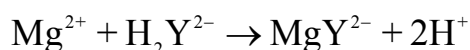
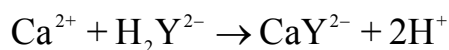
синій винно- червоний



винно- червоний трилон Б безбарвний синій

У практиці сільського господарства комплексонометричне титрування використовують для встановлення суми поглинутих основ (вмісту обмінних катіонів кальцію (2+) та магнію (2+) у водному витягу з ґрунту), загальної твердості води, визначення вмісту кальцію в молоці, домішок сполук Магнію в калійних добривах, вмісту окремих елементів Fe, Ni, Zn, Co як у рослинному, тваринному матеріалі, так і в ґрунтах.

Трилонометричний метод визначення загальної твердості води засновано на титруванні суми солей Кальцію (II) та Магнію (II) розчином трилону Б за наявності індикатора хромогена чорного.



Реактиви та обладнання

Титрований розчин трилону Б; амоніачний буферний розчин; хромоген чорний; піпетка – 25 см³; бюретка – 50 см³; колба для титрування – 250 см³; мірний циліндр – 10 см³.

Методика роботи. В колбу для титрування перенесіть точно відміряний піпеткою об'єм водопровідної води (20-25 см³), за допомогою мірного циліндра додайте 5 см³ амоніачного буферного розчину, щіпку індикатора хромогену чорного до утворення винно-червоного забарвлення розчину. Підготуйте бюретку до роботи, заповніть її розчином трилону Б, перевірте заповнення розчином капіляра бюретки, встановіть меніск рідини на нульовій позначці. Пробу води титруйте розчином трилону Б до змінення забарвлення від винно-червоного до синього. Для зручності в роботі користуються «свідком» - перетитрованою пробєю, при подальшому додаванні трилону Б до цієї проби забарвлення залишається незмінним. Титрування проведіть декілька

разів до отримання відтворюваних результатів аналізу. Експериментальні дані занесіть у таблицю

№ досліду	Об'єм води, см ³	Молярна концентрація речовини еквівалента трилону Б, моль/ дм ³	Об'єм розчину трилону Б, см ³	
			V	V _{сер}
1				
2				
3				

Результати аналізу. Загальну твердість води виражають кількістю мілімоль еквівалентів катіонів кальцію (2+) та магнію (2+), що містяться в 1 дм³ розчину. В точці еквівалентності кількість еквівалентів трилону Б дорівнює кількості еквівалентів катіонів кальцію (2+) та магнію (2+). Для переведення кількості еквівалентів трилону Б в мілімоль еквіваленти результати аналізу помножають на 1000. Загальну твердість обчислюють за формулою

$$T_{\text{заг}} = \frac{C(1/2\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})},$$

де $C(1/2\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$ - молярна концентрація речовини еквівалента $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ у розчині;

$V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y})$ - середній об'єм розчину трилону Б, витрачений на титрування однієї проби води;

$V(\text{H}_2\text{O})$ - об'єм аналізованої води, взятий для одного титрування;

1000 – коефіцієнт перерахунку моль еквівалентів у мілімоль еквіваленти.

Контрольні питання та задачі

1. У чому полягає сутність комплексонометричного методу аналізу?
2. Що називають комплексонами?
3. Які індикатори використовують при комплексонометричному титруванні? В чому полягає принцип дії?
4. Як приготувати робочий розчин у комплексонометрії? За якими речовинами встановлюють його точну концентрацію?
5. Напишіть основне рівняння реакції комплексонометричного визначення катіонів кальцію ($2+$) у розчині.
6. Як визначити загальну твердість води за комплексонометрією?
7. На титрування 100 см^3 аналізованої води за наявності хромогену чорного витратили $10,9 \text{ см}^3$ розчину трилону Б з молярною концентрацією речовини еквівалента $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ $0,05 \text{ моль/дм}^3$. Обчисліть загальну твердість води. Відповідь: $5,45 \text{ мілімоль-еквівалентів/дм}^3$.
8. При визначенні Феруму в пробі стічної води об'ємом 20 см^3 його окислили до Fe (III) і осадили у вигляді $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Промитий осад розчинили у хлоридній кислоті і відтитрували $5,08 \text{ см}^3$ розчину комплексону (III) з молярною концентрацією речовини еквівалента $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ $0,0485 \text{ моль/дм}^3$. Обчисліть масову концентрацію Феруму в стічній воді. Відповідь: 689 мг/дм^3 .

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ФЕРУМУ В РОЗЧИНІ СОЛІ МОРА ЗА ПЕРМАНГАНАТОМЕТРІЄЮ

Кількісне визначення аналізованої речовини в окисно-відновному титруванні ґрунтується на реакціях окиснення-відновлення. Окисно-відновні реакції (редокс-реакції) є реакціями обміну електронами між реагентами. В розчині не існує вільних електронів, тому електрони сприймаються у зв'язку з їх носієм, донором електронів. Електрон може залишити донор (відновник), тільки переходячи до акцептора електронів (окисника). Так, для реакції $\text{Br}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Br}^-$, в якій молекула броду приєднує два електрони, необхідна реакція окиснення, що надає два електрони, наприклад $\text{I}_2 - 2\bar{e} \rightarrow 2\text{I}^-$, або сумарно $\text{Br}_2 + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Br}^- + \text{I}_2$. Реакції окиснення-відновлення являють собою єдність двох процесів – окиснення та відновлення. В окисно-відновному титруванні (редоксметрії) відбувається реакція між аналізованою речовиною і титрантом. Аналізована речовина може виступати відновником, у такому разі титрант є окисником, якщо аналізована речовина – окисник, то титрант відіграє роль відновника. Залежно від робочого розчину виділяють декілька методів окисно-відновного титрування (таблиця 1).

Розрахунки результатів окисно-відновного титрування ґрунтуються на законі еквівалентів. Слід зазначити, що залежно від умов титрування окисники та відновники можуть приймати або віддавати різну кількість електронів. Більшість окисників та відновників не мають постійної молярної маси речовини еквівалента і тому її розраховують у кожному конкретному випадку. Молярна маса речовини еквівалента дорівнює молярній масі речовини, помноженій на фактор еквівалентності. Фактор еквівалентності (фев) в редоксметрії обчислюють, виходячи з кількості прийнятих або відданих електронів n , $\text{фев} = 1/n$. Молярна маса еквівалента речовини окисника або відновника дорівнює молярній масі речовини помноженій на фактор еквівалентності.

Таблиця 1

Характеристики окремих методів редоксметрії

Метод	Робочий розчин	Рівняння хімічної реакції	Молярна маса еквівалента титранту
Перманганатометрія	KMnO ₄ , (pH < 7)	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$\frac{M(\text{KMnO}_4)}{5}$
	KMnO ₄ , (pH > 7)	$\text{MnO}_4^- + 1\bar{e} = \text{MnO}_4^{2-}$	$\frac{M(\text{KMnO}_4)}{1}$
Дихроматометрія	K ₂ Cr ₂ O ₇ , (pH < 7)	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	$\frac{M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{6}$
Йодометрія	I ₂	$\text{I}_2 + 2\bar{e} = 2\text{I}^-$	$\frac{M(\text{I}_2)}{2}$
	Na ₂ S ₂ O ₃	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - 2\bar{e} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	$\frac{M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{1}$
Броматометрія	KBrO ₃ , (pH < 7)	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	$\frac{M(\text{KBrO}_3)}{6}$
Цериметрія	Ce(SO ₄) ₂	$\text{Ce}^{4+} + \bar{e} = \text{Ce}^{3+}$	$\frac{M(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2)}{1}$

Перманганатометрією називають метод титриметричного аналізу, в якому робочим розчином є розчин калій перманганату KMnO₄. Залежно від умов, у яких проводиться реакція окиснення-відновлення, перманганат-іони можуть

приймати різну кількість електронів, при цьому утворюються різні продукти відновлення (таблиця 2).

У кількісному аналізі найчастіше використовують реакцію в кислому середовищі, при цьому утворюються безбарвні катіони Mn^{+2} , що на відміну від бурого осаду MnO_2 , зелених аніонів MnO_4^{2-} дозволяють чітко визначити точку еквівалентності.

Таблиця 2

Продукти відновлення MnO_4^- , еквівалент, молярна маса еквівалента $KMnO_4$ залежно від кислотності середовища

Окисна форма	Середовище	Відновлена форма	Характеристика розчинної відновленої форми	Кількість електронів, що беруть участь в реакції	Еквівалент, молярна маса еквівалента, г/моль
MnO_4^-	кисле	Mn^{2+}	безбарвний	5	$E = \frac{M}{5} = 31,6$
	нейтральне	MnO_2	бурий осад	3	$E = \frac{M}{3} = 52,7$
	лужне	MnO_4^{2-}	зелений	1	$E = \frac{M}{1} = 158$

Кисле середовище реакції створюють тільки тетраоксосульфатною (VI) кислотою. Триоксонітратна (V) кислота HNO_3 виявляє сильні окисні властивості і може вступати в побічні хімічні реакції. Хлоридна кислота як відновник здатна реагувати з $KMnO_4$. Це приводить до перевертання

результатів аналізу, тому що витрачений об'єм титранту використовується і на відновлення аналізованої речовини і на відновлення хлорид-іонів.

Точну концентрацію робочого розчину визначають за установочними речовинами - оксалатною кислотою, динатрій оксалатом, диамоній оксалатом, диарсен триоксидом. Методом перманганатометрії кількісно визначають як відновники, так і окисники. Відновники визначають прямим титруванням, окисники – зворотним, для цього до аналізованого розчину додають точно відмірений надлишковий об'єм титрованого розчину відновника. Після завершення реакції відновник, що не прореагував з аналізованою речовиною, відтитрують розчином KMnO_4 . Перманганатометрія є безіндикаторним методом, роль індикатора відіграє титрант KMnO_4 .

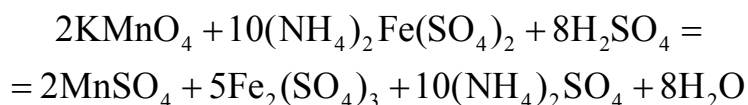
Перманганатометричне визначення дістало широке використання в сільськогосподарській практиці. Цей метод застосовують для кількісного визначення вмісту Fe(II) в рослинному та тваринному матеріалі, в природних та технічних об'єктах, визначення вмісту нітратного Нітрогену в добриві, вмісту сполук Кальцію в розчинах .

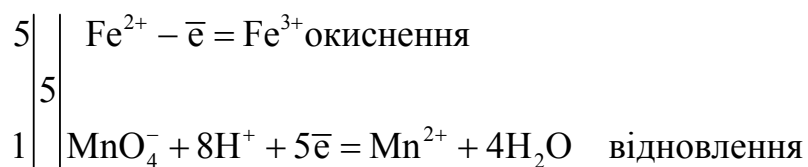
Реактиви та обладнання

Сіль Мора; титрований розчин KMnO_4 ; розчин сульфатної кислоти (VI) 1:4; мірний циліндр - 10 см^3 ; колби мірні - 100 см^3 ; колби для титрування - 250 см^3 ; піпетка - 10 см^3 ; бюретка - 50 см^3 ; лійка.

Сіль Мора являє собою подвійну сіль $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 * \text{FeSO}_4 * 6\text{H}_2\text{O}$, у водних розчинах дисоціює з утворенням катіонів феруму(2+).

В основу визначення масової частки феруму(2+) іонів у солі Мора покладено хімічні рівняння:





Катіони феруму (2+) є відновниками, віддають один електрон, фактор еквівалентності дорівнює 1, молярна маса речовини еквівалента солі Мора збігається з її молярною масою і становить 392,159 г/моль, молярна маса речовини еквівалента ферум (2+)-іона-55,847 г/моль. Роль окисника в даній реакції відіграють тетраоксоманганат (VII)- аніони, що приймають 5 електронів у кислому середовищі. Фактор еквівалентності KMnO_4 - 1/5, молярна маса речовини еквівалента калій тетраоксоманганату дорівнює 1/5 частині її молярної маси.

Методика роботи. В мірну колбу місткістю 100мл візьміть для аналізу трохи розчину солі Мора (близько 1/3 об'єму мірної колби), доведіть об'єм його водою до позначки та перемішайте. Отриманим розчином сполосніть піпетку, перенесіть аліквотну частину (10мл) розчину в конічну колбу, додайте 8-10мл 2н. H_2SO_4 , титруйте розчином калій перманганату до появи блідо-малинового забарвлення, що не зникає при струшуванні протягом 1-2 хвилини. Повторіть титрування декілька разів. Експериментальні дані занесіть у таблицю

№ досліду	Об'єм розчину солі Мора, cm^3	Молярна концентрація речовини еквівалента KMnO_4 , моль/ dm^3	Об'єм розчину KMnO_4 , cm^3	
			V	V сер.
1				
2				
3				

Обчисліть молярну концентрацію речовини еквівалента солі Мора у розчині, а також вміст Феруму в розчині.

Визначте відносну помилку досліду, довідавшись у викладача про дійсний вміст Феруму в аналізованому розчині.

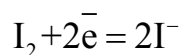
Контрольні питання та задачі

1. Які реакції лежать в основі методів редоксметрії?
2. Як визначають молярні маси речовини еквівалента окисників та відновників у редоксметрії?
3. На чому ґрунтується метод перманганатометрії? Складіть рівняння реакції.
4. В якому середовищі виконують перманганатометричні визначення? Чому?
5. Як визначають точку еквівалентності в перманганатометрії?
6. Назвіть первинні стандартні речовини в перманганатометрії, визначте їх фактори еквівалентності, молярні маси речовин еквівалента. Складіть відповідні рівняння реакцій.
7. На титрування розчину оксалатної кислоти витратили $15,72 \text{ см}^3$ розчину калій перманганату. Титр розчину калій перманганату за аналізованою речовиною $T_{\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ дорівнює $0,00670 \text{ г/см}^3$. Визначте масу безводної кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в досліджуваному розчині. Відповідь: $0,1053 \text{ г}$.
8. Яку масу солі KMnO_4 необхідно взяти для приготування $1,5 \text{ дм}^3$ розчину KMnO_4 з молярною концентрацією речовини еквівалента KMnO_4 у розчині $0,05 \text{ моль/дм}^3$. Титрування проводитимуть у кислому середовищі. Відповідь: $23,7 \text{ г}$.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 4

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ КУПРУМУ В РОЗЧИНІ ЗА ЙОДОМЕТРІЄЮ

В основі йодометричного методу аналізу лежить реакція відновлення елементного йоду до йодид-аніонів і окиснення йодид-аніонів до вільного йоду

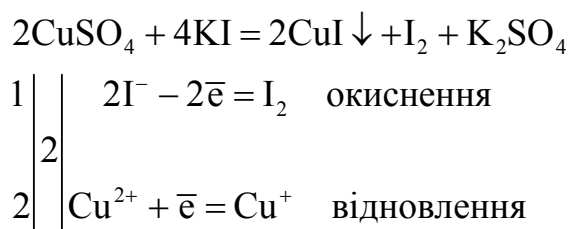


Внаслідок оборотності цієї реакції за йодометрією можна визначити як окисники, так і відновники. Йод являє собою окисник середньої сили, окисно-відновний потенціал системи $I_2/2I^-$ дорівнює 0,545В. Йодометричним методом визначають відновники, потенціал яких менше 0,545В та окисники, потенціал яких більше 0,545В. Відновники, що легко реагують з дійодом, визначають прямим титруванням робочим розчином йоду. Окисники в йодометрії визначають методом заміщення: до точно відміряного об'єму розчину окисника додають надлишок KI, з якого окисник виділяє точно еквівалентну кількість йоду. Виділений йод відтитровують розчином відновника за наявності крохмалю і розраховують вміст окисника. Робочими розчинами в йодометрії є розчин йоду (використовують при визначенні відновників) та розчин натрій тіосульфату (використовують при визначенні окисників).

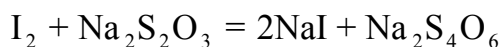
Йодометричним методом кількісно можна визначити відновники: сульфіти SO_3^{2-} , тіосульфати ($S_2O_3^{2-}$), сульфідиди (S^{2-}), ціаніди (CN^-), роданіди (SCN^-), гідразин (N_2H_4) та окисники: солі Купруму (II), солі Феруму (III), хлор, дихромати, перманганати. Йодометричний метод аналізу використовують для оцінки якості продукції рослинництва і тваринництва. Так, в основі визначення вмісту редуруючих цукрів, суми цукрів за методом Починка лежать реакції йодометричного визначення міді, що утворюється внаслідок взаємодії цукрів з реактивом Фелінга. Важливим показником якості олійних культур є йодне та пероксидне число жиру. Головними олійними культурами, з насіння яких одержують рослинні жири, є соняшник, соя, льон, конопля, ріпак тощо. З

хімічної точки зору олії (жири) представляють собою суміш естерів, утворених багатоатомним спиртом гліцерином і жирними кислотами. Жирні кислоти залежно від будови поділяють на насичені (пальмітинова, стеаринова) та ненасичені (олеїнова, лінолева, ліноленова). Ненасичені жирні кислоти мають у своєму складі подвійні зв'язки, за якими може приєднуватися йод. Ступінь ненасиченості олії визначають йодним числом. Йодне число показує кількість грамів йоду, що приєднується 100г жиру за місцем подвійних зв'язків. Чим більше йодне число, тим більше ненасичених кислот в олії, тим вищі її харчові та технічні якості. Високим йодним числом відрізняються тунгова олія (160-180), олія льону (165-192), соняшникова та бавовняна олія характеризуються йодним числом 119-144, йодне число олії мигдалю, олив коливається в межах 75-88. Йодне число вважають показником чистоти олії.

В основі кількісного визначення Купруму йодометричним методом лежить реакція



Виділений йод відтитрують розчином натрій тіосульфату.



Катіони Cu²⁺ в реакції виступають окисником, приймають 1 електрон, тому фактор еквівалентності $f_{\text{екв}}(\text{CuSO}_4)=1$, молярна маса речовини еквівалента CuSO₄ збігається з його молярною масою і складає 159,608 г/моль, молярна маса речовини еквівалента Cu – 63,546 г/моль.

Реактиви та обладнання

Аналізований розчин купрум (II) сульфату (VI); титрований розчин натрій тіосульфату; калій йодид; розчин крохмалю; сульфатна кислота; мірна

колба – 100 см³; бюретка – 50 см³; колба для титрування – 250 см³; піпетка – 10 см³.

Методика роботи. В мірну колбу місткістю 100см³ візьміть для аналізу трохи розчину купрум (II) сульфату (VI) (близько 1/3 об'єму мірної колби). Для запобігання гідролізу в колбу додайте 5 см³ розчину сульфатної (VI) кислоти і долийте дистильованої води до риски в колбі. Приготовлений розчин ретельно перемішайте. Чистою піпеткою відберіть 10 см³ аналізованого розчину і перенесіть його в колбу для титрування, туди ж додайте 10 см³ розчину KI з масовою часткою калій йодиду 20 %. Колбу накрийте годинниковим скельцем і залиште в темному місці для завершення реакції на 5-10 хвилин. Виділений йод бурого кольору титруйте розчином натрій тіосульфату до появи блідо-жовтого забарвлення. Після цього додайте 2 см³ розчину крохмалю, блідо-жовте забарвлення розчину перейде в синє. Продовжуйте титрування до зникнення синього забарвлення розчину від однієї краплі натрій тіосульфату. Після завершення титрування осад купрум йодиду повинен мати колір слонової кістки. Точне титрування повторіть ще двічі. Результати роботи занесіть у таблицю

№ дослідів	Об'єм розчину купрум (II) сульфату, см ³ (об'єм піпетки)	Молярна концентрація речовини еквівалента розчину натрій тіосульфату, моль/ дм ³	Об'єм розчину натрій тіосульфату, см ³	
			V	V сер
1				
2				
3				

Обчисліть: а) молярну концентрацію речовини еквівалента розчину купрум (II) сульфату; б) масу міді у розчині.

Контрольні питання та задачі

1. На чому ґрунтується йодометричний метод аналізу?
2. Які робочі розчини використовують у йодометрії?
3. Як визначають точку еквівалентності в йодометрії?
4. За яких умов проводять йодометричне визначення?
5. Назвіть робочі розчини в йодометрії, що використовують для аналітичного визначення відновників; для аналітичного визначення окисників.
6. Чому дорівнює молярна маса речовини еквівалента натрій тіосульфату за його взаємодії з йодом?
7. У чому полягає метод Гануса?
8. Визначте масу йоду в 250 см^3 розчину, якщо на титрування 25 см^3 цього розчину витратили $19,38 \text{ см}^3$ розчину натрій тіосульфату з молярною концентрацією речовини еквівалента $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ $0,0243 \text{ моль/дм}^3$.

Відповідь: $0,5976 \text{ г}$.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ГУМУСУ В ҐРУНТІ ЗА ДИХРОМАТОМЕТРІЄЮ

В основі дихроматометричного методу лежить реакція відновлення $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - іонів до катіонів Cr^{3+} у кислому середовищі



Робочим розчином у хроматометрії є дикалій дихромат. При титруванні аналізованої речовини дикалій дихромат є окисником, приймає 6 електронів,

фактор еквівалентності $K_2Cr_2O_7=1/6$, молярна маса речовини еквівалента $K_2Cr_2O_7$ становить $1/6$ від її молярної маси і дорівнює $294,181/6=49,030$ г/моль.

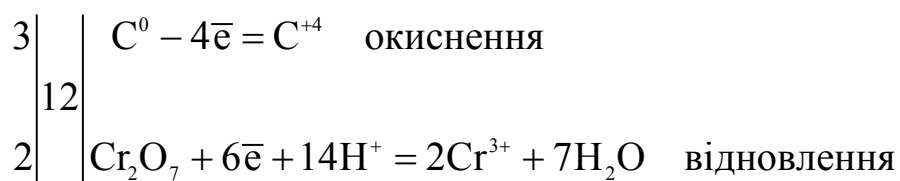
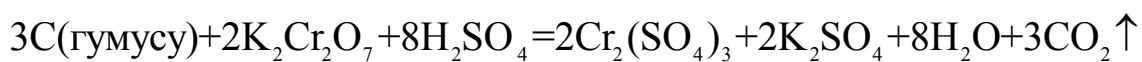
Дикалій дихромат відповідає всім вимогам до первинної стандартної речовини, тому робочий розчин $K_2Cr_2O_7$ готують з точної наважки, в якості індикаторів використовують фенілантранілову кислоту.

Коло аналітичних визначень за хроматометрією досить широке. За цим методом стандартизують робочі розчини в титриметрії ($Na_2S_2O_3$); визначають неорганічні катіони – відновники (Fe^{2+} , Sn^{2+} , Mn^{2+} , Ti^{3+}); катіони - окисники (Fe^{3+} , V^{5+} , NO_3^-); речовини органічного походження – одноатомні спирти, гідрохінон, аскорбінову кислоту, гліцерин; окиснюваність води за дикалій дихроматом; органічні компоненти ґрунту (дихроматометричне визначення гумусу). Хроматометрія є одним з кращих методів визначення кількісного вмісту Феруму в рудах і шпатах.

У практиці сільського господарства дихроматометричний метод аналізу використовують для визначення вмісту гумусу в ґрунті. Гумус містить групу негумікованих речовин, органічних залишків, продуктів їх розпаду, а також групу гумусових речовин – головну і специфічну частину гумусу. Власне гумусові речовини складаються з гумінових кислот, фульвокислот та нерозчинного залишку гумусових речовин. Утворення гумусових речовин є необхідною основою і засобом одержання рослинами елементів живлення, що впливає на рівень урожайності сільськогосподарських культур. Родючість ґрунтів значною мірою обумовлена наявністю в них гумусу.

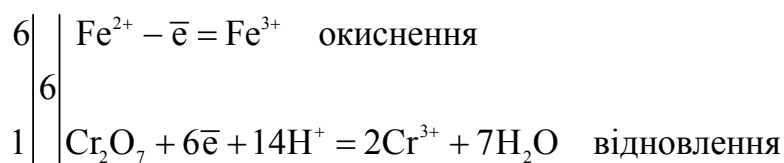
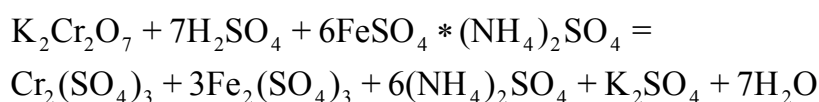
У сучасних умовах вміст гумусу в ґрунті визначають за фотоколориметрією та дихроматометрією.

Хроматометричний метод визначення гумусу (метод Тюріна в модифікації Сімакова) ґрунтується на окисненні Карбону гумусових речовин розчином хромової суміші



Хромова суміш представляє собою розчин дикалій дихромату в концентрованій сульфатній кислоті. Вміст Карбону визначають за кількістю хромової суміші, витраченої на його окиснення.

Надлишок дикалій дихромату, що не прореагував з гумусом, відтитрують розчином солі Мора



Фактор еквівалентності Карбону в зазначеній реакції дорівнює 1/4, оскільки кожен атом Карбону втрачає чотири електрони ($\text{C}^0 - 4e = \text{C}^{4+}$). Молярна маса речовини еквівалента Карбону дорівнює $\text{Мекв}(\text{C}) = f_{\text{екв}}(\text{C}) \cdot \text{M}(\text{C}) = 12,01/4 = 3,0028 \text{ г/моль}$. Фактор еквівалентності солі Мора дорівнює 1, молярна маса речовини еквівалента солі Мора збігається з її молярною масою. Фактор еквівалентності та молярна маса речовини еквівалента $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ дорівнюють відповідно 1/6 та $\text{M}(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$. Дихроматометричне визначення Карбону ґрунтується на рівності кількості еквівалентів солі Мора, дикалій дихромату та Карбону $n \text{ екв}((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = n \text{ екв}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = n \text{ екв}(\text{C})$.

Вміст гумусу в ґрунті розраховують за кількістю визначеного Карбону.

Реактиви та обладнання.

Титрований розчин солі Мора $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; хромова суміш; повітряно - сухий ґрунт; фенілантранілова кислота; бюретка – 50 см³; конічна колба – 100см³; піпетка – 10 см³; електроплитка; бюкс; аналітичні терези; сито з отворами 1 мм; 0,25 мм; ступка.

Методика роботи. Зразок повітряно–сухого ґрунту масою близько 0,5г подрібніть у ступці і просійте через сито спочатку з отворами 1 мм, а потім через сито з отворами 0,25 мм. На аналітичних терезах в бюксі зважте просіяний ґрунт. Наважку ґрунту обережно перенесіть на дно конічної колби місткістю 100см³. У колбу піпеткою перенесіть 10 см³ хромової суміші і вміст колби перемішайте обережними коловими рухами. Колбу закрийте маленькою лійкою, яка є зворотним холодильником, поставте на попередньо нагріту електроплитку із закритою спіраллю. Вміст колби доведіть до кипіння і кип'ятіть протягом 5 хвилин з моменту появи бульбашок CO₂. Кипіння повинно бути рівномірним. Бурхливе кипіння досліджуваного розчину приводить до неточності результатів аналізу внаслідок можливого розкладання хромової суміші. Колбу зніміть з електроплитки, охолодіть, лійку і шийку колби змийте невеликою кількістю води, доведіть об'єм води у колбі до 30-40 см³. У колбу додайте 4-5 крапель розчину фенілантранілової кислоти. Аналізований розчин титруйте розчином солі Мора аж поки забарвлення з фіолетового не стане зеленим. Експериментальні дані занесіть у таблицю.

№ дослідів	Об'єм розчину ґрунтового витягу, см ³	Молярна концентрація речовини еквівалента солі Мора, моль/ дм ³	Об'єм розчину солі Мора, см ³	
			V	V сер
1				
2				
3				

Одночасно виконайте контрольне визначення, в якому всі операції проведіть так, як описано вище, але замість ґрунту додайте 0,1-0,3 г прожареної пемзи або піску.

Результати аналізу

Вміст Карбону обчисліть за формулою:

$$\omega(C), \% = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,0003 \cdot 100}{m},$$

де $\omega(C), \%$ – масова частка Карбону в гумусі;

V_1 – об'єм розчину солі Мора, витрачений на титрування у контрольному визначенні;

V_2 – об'єм розчину солі Мора, витрачений на титрування досліджуваного зразка;

m – наважка повітряно- сухого ґрунту;

100 – коефіцієнт перерахунку результатів аналізу на відсотки;

0,0003 – маса Карбону, що відповідає 1 см³ розчину солі Мора з молярною концентрацією речовини еквівалента $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ точно 0,1 моль/дм³. Зазначений коефіцієнт розраховують, виходячи з того, що в 1 см³ 0,1 М розчину солі Мора міститься 10⁻⁴ моль еквівалентів речовини, молярна маса речовини еквівалента Карбону становить 3,0028г/моль; тому добуток 10⁻⁴ · 3,0028 = 0,0003 г .

Масову частку гумусу обчислюють, враховуючи, що в його складі в середньому міститься 58% органічного Карбону, 1 г Карбону відповідає 1,724 г гумусу.

$$\omega, \% = 1,724 \cdot \omega(C), \%$$

Контрольні питання та задачі

1. На чому ґрунтується дихроматометричний метод аналізу?
2. Які робочі розчини використовують у дихроматометрії?
3. Як визначають точку еквівалентності в дихроматометрії?
4. Чому дорівнює молярна маса речовини еквівалента калій дихромату за його взаємодії з розчином солі Мора?
5. Як приготувати титрований розчин дикалій дихромату?
6. До солі дикалій дихромату $K_2Cr_2O_7$ масою 0,1493 г додали надлишкову кількість калій йодиду та хлоридної кислоти. На титрування виділеного йоду витратили 30,08 cm^3 розчину $Na_2S_2O_3$. Обчисліть молярну концентрацію речовини еквівалента $Na_2S_2O_3$ у розчині. Відповідь: 0,1012 М.
7. Скільки грамів дикалій дихромату міститься в розчині, якщо при додаванні до нього надлишку калій йодиду та сульфатної кислоти на титрування виділеного йоду витратили 16,34 cm^3 розчину натрій тіосульфату з молярною концентрацією речовини еквівалента $Na_2S_2O_3$ у розчині 0,05 моль/дм³? Відповідь 0,040 г.
8. До розчину дикалій дихромату $K_2Cr_2O_7$ додали надлишок калій йодиду і виділений йод відтитрували 48,80 мл 0,1000 н. натрій тіосульфату. Скільки грамів $K_2Cr_2O_7$ містилося в розчині? Відповідь 0,2393 г.

ПИТАННЯ ДО КОЛОКВІУМУ З МОДУЛЯ «КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ»

1. Задачі та об'єкти кількісного аналізу.
2. Гравіметрія. Основні операції в гравіметричному методі аналізу.
3. Обчислення в гравіметрії. Фактор перерахунку.
4. Об'ємний аналіз. Суть титриметричного методу аналізу.
5. Класифікація методів титриметричного аналізу.
6. Стандартні та стандартизовані розчини.
7. Індикатори в титриметрії, механізм їх дії.
8. Концентрації розчинів у титриметричному аналізі.
9. Обчислення в титриметрії.
10. Ацидиметрія, алкаліметрія як види кислотно-основного титрування.
11. Визначення вмісту лугу в розчині за ацидиметрією.
12. Комплексонометрія як метод об'ємного аналізу.
13. Визначення вмісту Кальцію, Магнію у розчині; загальної твердості води за комплексонометрією.
14. Редоксметрія. Визначення молярних мас еквівалентів робочих розчинів. Стандартизація розчинів у редоксметрії.
15. Визначення вмісту Феруму в розчині за перманганатометрією
16. Йодометрія як метод об'ємного аналізу.
17. Визначення вмісту Купруму в розчині за йодометрією.
18. Фізико-хімічні методи аналізу.

ТЕСТОВІ ТА КОНТРОЛЬНІ ПИТАННЯ З МОДУЛЯ «КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ»

1. За яким методом визначають загальну твердість води:

- а) ацидиметрією;
- б) комплексонометрією;
- в) перманганатометрією.

2. До яких методів аналізу належить йодометрія:

- а) ваговий;
- б) газоволуметричний;
- в) об'ємний.

3. На якому законі ґрунтуються обчислення в титриметрії:

- а) закон сталості складу;
- б) закон еквівалентів;
- в) закон Авогадро.

4. Яким робочим розчином користуються в йодометрії:

- а) натрій тіосульфат;
- б) калій перманганат;
- в) натрій гідроксид.

5. Чому дорівнює молярна маса еквівалента KMnO_4 (г/моль) при титруванні в лужному середовищі: а) 31,6; б) 52,7; в) 158

6. Яким індикатором користуються в ацидиметрії:

- а) хромоген чорний;

б) крохмаль;

в) метилоранж.

7. До яких реакцій належать основні процеси в алкаліметрії:

а) реакції іонного обміну;

б) реакції заміщення;

в) окисно-відновні реакції.

8. Чому дорівнює молярна маса еквівалента трилону Б в комплексонометрії:

а) $M/2$; б) $M/1$; в) $M/4$.

9. На вимірюванні яких властивостей заснована гравіметрія:

а) електрична провідність;

б) маса;

в) об'єм.

10. Що являє собою сіль Мора?

а) $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

б) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

в) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

11. Що називають гравіметриєю?

12. Що називають ваговою формою?

13. Що називають осаджуваною формою?

14. Умови утворення осаду.

15. Що називають добутком розчинності?

16. Зазначте операції в гравіметрії.
17. Що таке фактор перерахування?
18. Що називають стандартними розчинами? Наведіть приклади таких розчинів.
19. Що являють собою стандартизовані розчини? Наведіть приклади таких розчинів.
20. Що таке титрування?
21. Що називають точкою еквівалентності?
22. Як визначають точку еквівалентності в титриметрії?
23. Дайте визначення молярній концентрації еквівалента, титру розчину.
24. Що називають титрованими розчинами?
25. Зазначте методи титриметричного аналізу.
26. Що називають стандартизацією розчинів?
27. Що являють собою фіксанали?
28. Як визначити масу лугу в розчині за ацидиметрією (основне рівняння хімічної реакції, формула розрахунку маси речовини)?
29. Механізм дії індикаторів кислотно-основного титрування.
30. Яку твердість води можна визначити за ацидиметрією? Складіть рівняння реакції.
32. Що представляє собою трилон Б?
33. Суть дихроматометричного титрування. Складіть рівняння хімічних реакцій.
34. Що називають буферними розчинами, з якою метою їх вносять у розчин при комплексометричному титруванні?

35. Суть перманганатометричного титрування. Складіть рівняння хімічної реакції.
36. Як змінюється ступінь окиснення Мангану, забарвлення відновленої форми залежно від рН середовища?
37. Як обчислити молярну масу титранта та досліджуваного розчину в перманганатометрії?
38. Йодометричне титрування. Складіть рівняння основної та допоміжної хімічних реакцій.
39. За якими методами кількісного аналізу можна визначити вміст сполук Кальцію, Феруму в крові?
40. Зазначте методи фізико-хімічного аналізу. Дайте їм коротку характеристику.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. – в 2-х т. / Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмер и др. ; пер. с англ. ; под ред. Р. Кельнера – М. : Мир. Издательство АСТ, 2004. – Т.1. – 2004. – 351 с. ; Т. 2. – 2004. – 728 с.
2. Більченко М. М. Лабораторний практикум з аналітичної хімії. Кількісний аналіз : навчальний посібник. – Суми : ВТД Університетська книга, 2007. – 142 с.
3. Жебентяев А. И. Аналитическая химия. Химические методы анализа / А. И. Жебентяев, А. К. Жерносек, И. Е. Талуть – М. : Новое знание, 2010. – 541 с.
4. Основы аналитической химии : учеб. для вузов. – в 2-х т. / [Т. А. Большова, Г. Д. Брыкина, А. В. Гармаш и др.] ; под ред. Ю. А. Золотова. – 3-е изд. - М. : Высшая школа, 2004. - Т.1. – 2004. – 361 с. ; Т.2. – 2004. – 503 с.
5. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы : учебное издание для вузов / [Т. А. Большова, Г. Д. Брыкина, А. В. Гармаш и др.] ; под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Высшая школа, 2002. – 413 с.
6. Пилипенко А. Т. Аналитическая химия. – в 2-х т. / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. — М. : Химия, 1990. - Т. 1 – 1990. – 480 с. ; Т. 2 – 1990. – 460 с.
7. Пустовалова Л. М. Техника лабораторных работ / Л. М. Пустовалова, И. Е. Никанорова – Ростов н/Д. : Феникс, 2004. – 288 с.
8. Сегеда А. С. Лабораторний практикум з аналітичної хімії. Якісний і кількісний аналіз / А. С. Сегеда. – К. : ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2004. – 280 с.
9. Тулюпа Ф. М. Аналітична хімія : навчальний посібник / Ф. М. Тулюпа, І. С. Панченко. – Дніпропетровськ : УДХТУ, 2002. – 657 с.
10. Цитович И. К. Курс аналитической химии / И. К. Цитович. – М. : Высшая школа, 1994. – 400 с.

Навчальне видання

Кількісний аналіз

Методичні рекомендації

Укладач:

Гирля Людмила Миколаївна

Формат 60 x 84 /16 . Ум. друк. арк. 3,0.

Тираж 50 прим. Зам. № _____

Надруковано у видавничому відділі

Миколаївського національного аграрного університету
54020, м. Миколаїв, вул. Паризької комуни, 9

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4490 від 20.02. 2013р.

