

**Міністерство освіти і науки України**  
Рівненський державний гуманітарний університет  
ВСП «Рівненський технічний фаховий коледж  
Національного університету водного господарства та  
природокористування»

**Г.В. МАРТИНЮК**

# **ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ**

**Лабораторний практикум**



**Рівне – 2023**

УДК 544.64 (075.8)  
М-29

*Рекомендовано до друку*

*Вченою радою Рівненського державного гуманітарного університету*

*Протокол № 8 від 28 червня 2022 р.*

**Рецензенти:**

д-р хім. наук, проф. Аксіментьєва О.І.  
(Львівський національний університет імені Івана Франко);

д-р хім. наук, проф. Петрівський Я.Б.  
(Рівненський державний гуманітарний університет)

Мартинюк Г.В.

Лабораторні роботи з фізико-хімічних методів аналізу : лабораторний практикум / Г.В. Мартинюк ; Рівненський державний гуманітарний університет. – Рівне : О. Зень, 2023 –136 с.

ISBN 978-617-601-464-5

Подано лабораторні роботи з основних розділів фізико-хімічних методів аналізу: оптичні та електрохімічні методи аналізу, а також кінетичні та хроматографічні.

Кожний метод аналізу містить основні теоретичні відомості, методичні рекомендації до проведення лабораторних робіт, контрольні запитання

Для студентів хімічних, хіміко-технологічних, біологічних, екологічних спеціальностей вищих навчальних закладів II – IV рівня акредитації, викладачів і вчителів загальноосвітніх навчальних закладів з поглибленим вивченням хімії, учнів для підготовки до олімпіад.

УДК 544.64 (075.8)

ISBN 978-617-601-464-5

© Мартинюк Г.В., 2023

## Від автора

Навчальний посібник «Лабораторні роботи з фізико-хімічних методів аналізу» доповнює теоретичне навчання студентів відповідно до програми навчального курсу «Аналітична хімія. Частина. Фізико-хімічні методи аналізу» і застосовний для здобувачів освіти всіх форм навчання спеціальностей «Середня освіта. Хімія», «Середня освіта. Природничі науки», «Хімічні технології та інженерія», «Екологія».

Мета запропонованого посібника – ознайомлення студентів з методами фізико-хімічного аналізу, що мають широке застосування у науково-дослідних і виробничих лабораторіях при визначенні вмісту речовин у воді, повітрі чи ґрунті або є перспективними для отримання даних, необхідних при розв'язанні екологічних проблем.

В запропонованому навчальному виданні описано більше 36 лабораторних робіт при з'ясуванні фізико-хімічних характеристик та ідентифікації різноманітних сполук, використовуючи сучасні інструментальні методи.

Основна частина запропонованих лабораторних робіт присвячена оптичним і електрохімічним методам аналізу. Оптичні методи (світлопоглинання, нефелометрія, турбідиметрія та ін.) наведені у 17 лабораторних роботах. Біля 10 робіт містять методіку визначення невідомих сполук за використання електрохімічних методів аналізу (потенціометрія, вольтамперометрія, кулонометрія, кондуктометрія). Також наведені роботи з кінетичних методів аналізу, описані способи ідентифікації, розділення, виявлення речовин методом осадової та тонкошарової хроматографії, а також хроматографії на папері.

Посібник побудований так, що виконанню конкретних лабораторних робіт передують розгляд у загальних рисах теоретичних основ фізико-хімічного методу, його технічного обладнання, методіки виконання вимірів. Під таким кутом зору розглядаються фотометричний, потенціометричний та кондуктометричний методи аналізу води, а також експресний метод індикаторних трубок (лінійно-колориметричний метод) для визначення концентрацій газів у повітрі. Закріпленню кожної теми сприяють наведені після кожної лабораторної роботи контрольні запитання.

## РОЗДІЛ 1. Оптичні методи аналізу

Оптичні методи аналізу базуються на взаємодії речовин з електромагнітним випромінюванням. Залежно від характеру цієї взаємодії розрізняють наступні методи аналізу:

1. **Абсорбційний** – оснований на здатності речовин поглинати електромагнітне випромінювання. До нього належать:

а) **колориметричний** – візуальне порівняння кольору або інтенсивності забарвлення стандартного та досліджуваного розчину;

б) **фотоелектроколориметричний** – вимірювання світлопоглинання у видимій частині спектру речовинами (йонами) за допомогою приладів (фотоелектроколориметрів) із спрощеним способом монохроматизації;

в) **спектрофотометричний** – вимірювання поглинання монохроматичного світла речовинами (йонами) в ультрафіолетовій (УФ), видимій або інфрачервоній (ІЧ) частинах спектру;

г) **атомно-абсорбційний** – вимірювання поглинання монохроматичного світла атомами речовин в газоподібному стані.

2. **Нефелометричний** – вимірювання інтенсивності розсіяного світла (вимірювання віддзеркаленого світлового потоку); застосовується для неоднорідних систем.

3. **Турбідиметричний** – вимірювання каламутності системи, яка зумовлена розсіюванням світла завислими частинками; застосовують для дослідження суспензій, емульсій, каламутних розчинів.

4. **Рефрактометричний** – вимірювання показника заломлення світла досліджуванним розчином.

5. **Люмінесцентний** – вимірювання випромінювання, що з'являється в результаті виділення надлишку енергії збудженими атомами досліджуваної речовини.

6. **Емісійний спектральний** – дослідження світла, що випромінюється газоподібними атомами речовин.

*Вимірювання світлопоглинання можна виконати різними методами:*

а) **колориметричний метод** базується на візуальному порівнянні кольору (інтенсивності забарвлення) розчину, що досліджують, з кольором (інтенсивністю забарвлення) серії стандартних розчинів

відомої концентрації. При цьому забарвлений розчин поглинає суцільне випромінювання немонохроматичної видимої ділянки спектру;

б) **спектрофотометричний метод** базується на вимірюванні інтенсивності монохроматичного світла в УФ-, видимому чи ІЧ- діапазонах спектру;

в) **фотоелектроколориметричний метод** базується на вимірюванні інтенсивності світлопоглинання забарвленим розчином видимої частини спектру за допомогою приладів із спрощеним способом монохроматизації – фотоелектроколориметри (ФЕК, ЛМФ).

### 1.1. Фотометричний метод аналізу

Фотометричний метод аналізу ґрунтується на вибіркового поглинанні молекулами речовини, що аналізуються, електромагнітних випромінювань різних областей спектра.

*Метод складається з двох етапів:*

1. Проведення хімічної реакції, яка переводить визначуваний компонент у забарвлену сполуку. Необхідно, щоб забарвлена сполука була міцною і мала постійний склад, а колір її був інтенсивним. Реакції повинні бути чутливими і вибілковими.
2. Вимірювання поглинання світла забарвленим розчином за допомогою приладів або візуально.

### 1.2. Основний закон світлопоглинання

Практичне застосування фотометричного методу визначення концентрації речовин (іонів) у розчинах ґрунтується на **основному законі світлопоглинання**. Залежність між інтенсивністю забарвлення розчину і вмістом забарвленої сполуки у цьому розчині виражається законом Бугера – Ламберта – Бера.

При проходженні монохроматичного світла з інтенсивністю ( $I_0$ ) крізь шар однорідного розчину з товщиною ( $l$ ) і концентрацією поглинаючих світло часток ( $C$ ) частина світла поглинається ( $I_{\text{погл}}$ ), розсіюється ( $I_{\text{розс}}$ ) та відбивається від стінок посуду ( $I_{\text{відб}}$ ), тому інтенсивність світла, що пройшло ( $I$ ), менша, ніж  $I_0$ , тобто

$$I_0 = I_{\text{погл}} + I_{\text{розс}} + I_{\text{відб}} + I \quad (1.1)$$

Величини  $I_{\text{розс}}$  і  $I_{\text{відб}}$  достатньо малі (порівняно з  $I_{\text{погл}}$ ), тому їх значеннями можна знехтувати. Тоді  $I_0 = I_{\text{погл}} + I$ .

Зменшення інтенсивності світла, що проходить крізь розчин, підкоряється закону Бугера – Ламберта- Бера:

$$I = I_0^{-\varepsilon c l} \quad (1.2)$$

де  $I_0$  – інтенсивність падаючого світла;  $I$  – інтенсивність світла, що пройшло крізь шар розчину;  $\varepsilon$  – молярний коефіцієнт поглинання або молярний коефіцієнт екстинції, що характеризує власні властивості речовини поглинати світло певної довжини хвилі, залежить від природи речовини, довжини хвилі, температури й не залежить від концентрації;  $C$  – молярна концентрація поглинаючої речовини, *моль/л*;  $l$  – товщина поглинаючого шару (товщина кювети), *см*.

У логарифмічній формі рівняння (1.2) має вигляд

$$\lg \frac{I}{I_0} = -\varepsilon \cdot C \cdot l \quad \text{або} \quad \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot C \cdot l \quad (1.3)$$

Молярним коефіцієнтом світлопоглинання називають оптичну густину розчину з концентрацією  $I$  *моль/л* при товщині поглинаючого шару  $l$  *см*. Молярний коефіцієнт поглинання не залежить від концентрації розчину, товщини поглинаючого шару і інтенсивності освітлення. Чим більше значення  $\varepsilon$ , тим меншу концентрацію можна визначити (більша чутливість визначення).

Здатність розчинів пропускати монохроматичне світло характеризується **коефіцієнтом пропускання** або просто **пропусканням** ( $T$ ) і розраховується як

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{у частках}) \quad \text{або} \quad T = \frac{I}{I_0} \cdot 100\% \quad (1.4)$$

Здатність розчинів поглинати світло характеризується **оптичною густиною** ( $D$ ) і розраховується як

$$D = -\lg T = \lg \frac{I_0}{I} \quad (1.5)$$

Беручи до уваги рівняння (1.2) і (1.4) отримуємо рівняння закону Бугера-Ламберта-Бера у формі, придатній для практичного застосування:  $D = \varepsilon \cdot c \cdot l$  (1.6)

Згідно закону Бугера-Ламберта-Бера, оптична густина розчину прямо пропорційна концентрації поглинаючої речовини, товщині шару і

молярному коефіцієнту світлопоглинання. Найбільш правильні розрахунки одержують за значення оптичної густини близько 0,4. Якщо оптична густина більше ніж 0,8, то необхідно використовувати кювети з меншою товщиною поглинаючого шару, а при оптичній густині 0,1 і менше, необхідно використовувати кювети з більшою товщиною. Основні типові завдання, які вирішуються методами фотометрії:

- визначення, яке базується на власному забарвленні речовин;
- визначення, які базуються на утворенні інтенсивно забарвлених продуктів при додаванні відповідного реактиву до безбарвного розчину визначуваного компонента або при хімічному перетворенні (окиснення, відновлення) визначуваної речовини;
- визначення, які базуються на вимірюванні інтенсивності забарвлення надлишку забарвленого реактиву.

**Графічно залежність  $D$  від  $c$**  має вигляд прямої, що проходить через початок координат. Закон Бугера-Ламберта-Бера використовують за дотримання таких умов і обмежень:

1. Світло повинно бути монохроматичним, а його потік паралельним.
2. Закон застосовний тільки для розбавлених розчинів ( $< 0,01M$ ).
3. Температура вимірювань – стала.
4. За даної довжини хвилі повинні поглинати тільки частки одного виду, тобто при зміні концентрації, в розчині не повинні проходити побічні реакції (гідроліз, дисоціація, асоціація, тощо), які приводять до паралельного утворення продуктів, що поглинають світло. Для фотометричного визначення необхідно:
  1. обрати реагент для утворення забарвленої сполуки. Для цього потрібно, щоб продукт реакції мав незмінний склад, який би відповідав певній хімічній формулі, був стійкий та не змінював свій колір у часі; розчини повинні бути прозорими та забарвленими з максимальним значенням  $\epsilon$ ;
  2. обрати довжину хвилі  $\lambda_{\text{опт}}$  або відповідний світлофільтр. Для цього реєструють спектри поглинання, які характеризують розподіл поглинаючої здатності розчину залежно від довжини хвилі  $D = f(\lambda)$  (див. графічну залежність на рис. 1.1);
  3. вибрати товщину кювети, так щоб значення  $D$  не перевищували  $0,5 \div 0,6$ .

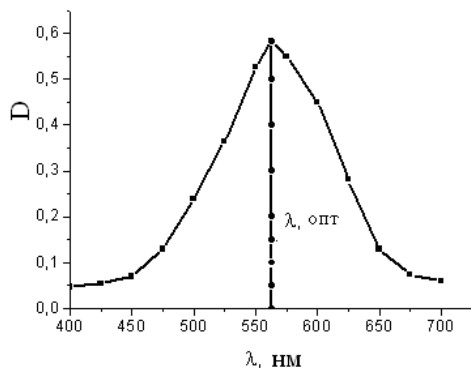


Рис.1.1. Спектр поглинання (поглинаючої здатності розчину залежно від довжини хвилі)

Поглинання світла вимірюють за допомогою фотоелектроколориметрів або спектрофотометрів. Кількісне визначення проводять методом побудови градуувального (калібрувального) графіка.

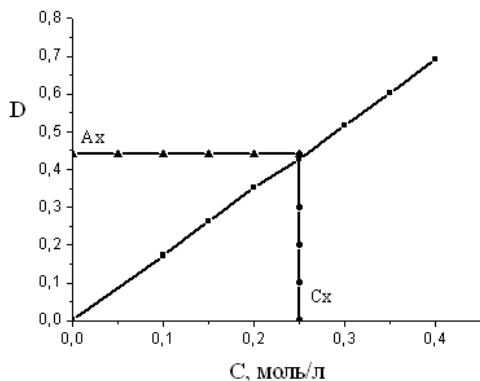


Рис. 1.2. Залежності оптичної густини від концентрації розчину (градуувальний графік)

Для цього готують серію стандартних розчинів з відомими концентраціями досліджуваної речовини, додають необхідні реагенти та вимірюють оптичну густину цих розчинів при оптимальних  $\lambda_{опт}$  та  $l$  кювети відносно розчину порівняння (холостого розчину). В якості розчину порівняння використовують дистильовану воду (якщо всі



реагенти не забарвлені) або розчин, який містить всі реагенти крім досліджуваного. Будують градувальний графік в розчині  $C_x$ , за допомогою попередньо визначеній оптичній густині ( $D_x$ ) цього розчину координатах  $D = f(C)$  та визначають концентрацію речовини досліджуваного розчину (рис. 1.2).

### 1.3. Вимірювання поглинання світла

Вимірювання пропускання ( $T$ ) або поглинання ( $D$ ) проводять за допомогою абсорбційних приладів – фотоелектроколориметрів (ФЕК і ЛМФ) у видимій частині спектру і спектрофотометрів – у УФ-, видимій – і ІЧ- частинах спектру. Ці прилади мають схожу конструкцію і відрізняються тільки способом монохроматизації. Головними конструктивними вузлами цих приладів є:

1. Джерело випромінювання. Залежно від робочого діапазону приладів і мети дослідження виділяють такі джерела випромінювання:
  - а) лампа розжарювання – застосовується в діапазоні хвиль 350–3500 нм;
  - б) воднева лампа – застосовується в діапазоні хвиль 220–350 нм.
2. Система лінз, дзеркал, діафрагм – потрібні для створення паралельності потоку випромінювання.
3. Монохроматор – пристрій для вибіркового виділення потоку світла певної довжини хвилі (монохроматизація). У фотоелектроколориметрах для монохроматизації використовують скляні абсорбційні світлофільтри, здатні вибірково пропускати випромінювання у досить вузькій ділянці спектру ( $\lambda = \pm 20-40$  нм). У спектрофотометрах використовують монохроматори з більш високим ступенем монохроматизації з довжиною хвиль ( $\lambda = \pm 0,5-2$  нм). Це диспергуючі призми або дифракційні ґратки.
4. При роботі у видимій і ближній ІЧ - частинах спектру всі оптичні деталі й кювети скляні. При роботі в УФ - частині спектру застосовують кварцеву оптику і кювети.
5. Фотоелемент (приймач випромінювання) – використовується для перетворення енергії світла в електричну енергію. Це металічна пластина, на яку напиляють шар напівпровідника (селен, аргентум(І) сульфат). Потік світла, що падає на фотоелемент, збуджує в ньому електричний струм (фотострум). Сила фотоструму пропорційна інтенсивності потоку світла.

6. Прилад-індикатор (міліамперметр) – для реєстрації фотоструму. Шкала міліамперметра градуйована в одиницях пропускання  $T$ . Вимірювання пропускання  $T$  абсорбційними приладами ґрунтується на порівнянні сигналу від розчину, що досліджується, з сигналом від розчину, світлопоглинання якого дорівнює нулю (розчин порівняння).

#### 1.4. Принцип вибору світлофільтра

За вимірювання світлопоглинання надзвичайно важливим є правильний вибір світлофільтра. Кожен світлофільтр має власну криву пропускання  $T = f(\lambda)$  і характеризується двома сталими для кожного світлофільтра параметрами (вказуються в паспорті світлофільтра):

- а)  $\lambda_{\text{ef}}$  – ефективна довжина хвилі, за якої пропускання максимальне;
- б)  $(\lambda_1 - \lambda_2)$  – напівширина пропускання – це інтервал довжин хвиль, при якому пропускання світла дорівнює 50 %.

**Принцип вибору світлофільтра:** світлофільтр для кожного розчину вибирають таким чином, щоб максимальне поглинання розчином речовини ( $D$ ) співпадало з максимальним пропусканням ( $T$ ) чи мінімальним поглинанням ( $D$ ) світла цієї ж довжини хвилі світлофільтром.

#### 1.5. Способи визначення концентрації речовин у фотометрії

Вміст речовини у розчині за результатами фотометричного аналізу можна розрахувати різними методами.

**1. Метод градувального (калібрувального) графіка.** Відповідно до закону Бугера-Ламберта-Бера графік у координатах оптична густина ( $D$ ) – концентрація ( $c$ ) має бути лінійним і проходити через початок координат (рис. 1.3). Калібрувальний графік, зазвичай, будують мінімум за трьома стандартними розчинами різної концентрації. Спочатку готують забарвлені розчини, потім їх фотометрують і будують графічну залежність  $D = f(C)$ . Вимірюють оптичну густину досліджуваного розчину. За допомогою калібрувального графіка визначають концентрацію цього розчину. Метод універсальний та точний, але потребує більшого часу на виконання.

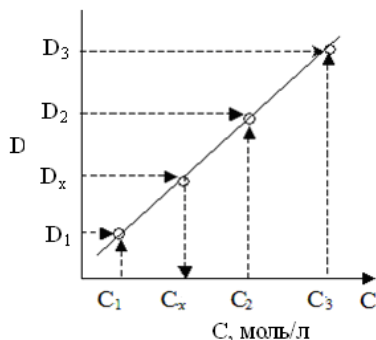


Рис. 1.3. Калібрувальний графік для визначення концентрації речовини

Для цього готують 4 – 6 стандартних (еталонних) розчинів з відомою концентрацією досліджуваної речовини  $c$  (моль/л); при певних світлофільтрі й товщині кювети вимірюють пропускання кожного стандартного розчину відносно розчину порівняння, а також розчину, який досліджують ( $T_x$ );

– за рівнянням (1.4) розраховують оптичну густину кожного стандартного розчину й розчину, який досліджують ( $D_x$ );

– для стандартних розчинів будують калібрувальний графік залежності оптичної густини від концентрації  $D = f(c)$  (рис. 1.3); за  $D_x$  знаходять  $C_x$ . Як розчин порівняння використовують: розчинник (наприклад, дистильована вода); розчинник з реактивами, окрім компонента, що визначають; досліджуваний розчин без реагентів.

Інтервал концентрацій стандартних розчинів має бути таким, щоб концентрація розчину, який досліджують, знаходилася в його середині, а значення оптичної густини було в межах 0,1– 1,0 (менше помилка, максимальне відтворення).

### 1.5.1. Метод порівняння оптичної густини стандартного розчину ( $D_{ст}$ ) і розчину, який досліджують ( $D_x$ ) або метод стандартів

Цей метод розрахунку концентрації речовин застосовують за виконання закону Бугера-Ламберта-Бера. Для цього проводять вимірювання оптичної густини стандартного розчину ( $D_{ст}$ ) і розчину, який досліджують ( $D_x$ ):

$$D_{ст} = \varepsilon \cdot c_{ст} \cdot l; \quad D_x = \varepsilon C_x \cdot l \quad (1.7)$$

$$\text{Якщо } l = \text{const і } \varepsilon = \text{const, то} \quad C_x = C_{ст} \cdot D_x / D_{ст} \quad (1.8)$$

де  $C_x$  і  $C_{cm}$  – відповідно концентрації розчину, що аналізується, і стандартного розчину, моль/л;  $D_x$  і  $D_{cm}$  – відповідно оптична густина досліджуваного і стандартного розчину. Метод простий, швидкий, але менш точний.

**3. Метод домішок (додатків).** За даним методом готують два розчини, один – з аліквоти речовини, що визначається, другий – з аліквоти речовини, що визначається, та з додатком стандартного розчину відомої концентрації. Обидва розчини фотометрують за однакових умов. Його застосовують для врахування впливу домішок: визначають оптичну густина  $D_x$  розчину речовини з концентрацією  $C_x$ ; додають до розчину відому кількість цієї ж речовини ( $C_{x+cm}$ ) і знову визначають оптичну густина ( $D_{x+cm}$ ). Оптична густина розчину, який досліджують

$$D_x = \epsilon C_x l \quad (1.9)$$

Оптична густина розчину із стандартною домішкою

$$D_{x+ст} = \epsilon (C_x + C_{ст}) l \quad (1.10)$$

$$\frac{D_x}{D_x + D_{ст}} = \frac{C_x}{C_x + C_{ст}} \quad C_x = \frac{D_x \cdot (C_x + C_{ст})}{D_x + D_{ст}} \quad (1.11)$$

де  $C_x$  і  $C_{cm}$  – відповідно концентрації розчину, що аналізується, і розчину з додатком стандартного розчину, моль/л;  $D_x$  і  $D_{x+ст}$  – відповідно оптична густина розчину, що аналізується, і розчину з додаванням стандартного розчину (рис 1.4)

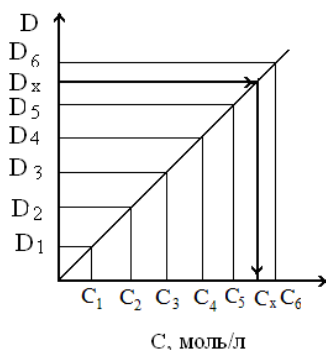


Рис. 1.4. Градувальний графік залежності оптичної густини стандартних розчинів від їх концентрації.

## 1.6. Візуальна колориметрія

До візуальної колориметрії відносяться такі методи, в яких оцінку інтенсивності забарвлення досліджуваних розчинів здійснюють неозброєним оком. Визначення проводять у поліхроматичному білому світлі. До візуальної колориметрії відносять:

- метод стандартних серій;
- метод колориметричного дотитрування або дублювання.

**Метод стандартних серій.** При виконанні аналізу методом стандартних серій інтенсивність забарвлення досліджуваного забарвлюваного розчину порівнюють із забарвленнями серії спеціально приготованих стандартних розчинів з відомими концентраціями і однаковою товщиною шару розчинів. Найчастіше такі визначення проводять у спеціальних колориметричних пробірках або циліндрах.

**Метод колориметричного дотитрування** (дублювання) ґрунтується на порівнянні інтенсивності забарвлень досліджуваного розчину речовини і розчину порівняння. Розчин порівняння (холоста проба) – це дистильована вода, що містить усі реактиви в таких же кількостях, що й досліджуваний розчин. Даний розчин дотитрують стандартним розчином визначуваної речовини, до зрівняння його забарвлення з забарвленням досліджуваного розчину.

## 1.7. Фотоелектроколориметрія

**Фотоелектроколориметрія** – ґрунтується на вимірюванні поглинання монохроматичного світла вузького діапазону хвиль ( $\lambda=20\div 40$  нм), яке проходить крізь забарвлений розчин за допомогою приладів, які називають фотоелектроколориметрами (ФЕК, ЛМФ, КФК).

Фотоелектроколориметрію використовують для визначення концентрації речовин у видимому діапазоні спектру 380–760 нм.

### **Етапи фотоелектроколориметричного аналізу.**

Фотометричний аналіз складається з наступних етапів:

Проведення фотометричної реакції, мета якої полягає у переведенні досліджуваного компонента в забарвлену сполуку, що поглинає електромагнітне випромінювання видимої ділянки спектру певної довжини хвилі. Для цього до розчину визначуваної речовини, додають певний реагент, який утворює з компонентом забарвлену

сполуку (за хімічною природою, зазвичай, це або комплексна сполука, або продукт окисно-відновної реакції). До кольорових реакцій, які використовуються в фотометрії, висуваються наступні вимоги: висока швидкість утворення забарвленої сполуки; отримана забарвлена сполука повинна мати сталий склад; забарвлення повинно бути стійким і не руйнуватися під дією світла.

2. Вибір оптимальних умов фотометрування (світлофільтра, товщини кювети).

3. Вимірювання інтенсивності поглинання електромагнітного випромінювання (світлопоглинання) забарвленим розчином. Відносна похибка фотоелектроколориметричних визначень речовин становить 2 – 5 %.

#### **Переваги візуального методу колориметричного аналізу:**

проста техніка визначення, немає необхідності в складному, дорогому обладнанні; око спостерігача оцінює не тільки інтенсивність, але й відтінки забарвлення розчинів.

#### **Недоліки візуального методу колориметричного аналізу:**

необхідність приготування серії стандартних розчинів; неможливо порівнювати інтенсивність забарвлення розчину в присутності інших забарвлених речовин.

### **1.8. Спектрофотометрія**

**Спектрофотометрія** – найбільш довершений метод фотометричного методу аналізу. Він ґрунтується на визначенні спектра поглинання або вимірюванні світлопоглинання монохроматичного світла певної довжини хвилі, яка відповідає максимуму кривої поглинання досліджуваної речовини. Розрізняють спектрофотометрію в ІЧ- (інфрачервоній), видимій і УФ - (ультрафіолетовій) області спектра. В ультрафіолетовій і видимій області проявляються електронні спектри молекул, в інфрачервоній області – коливальні спектри.

Спектрофотометрія у видимій і УФ-областях дозволяє оцінювати ступінь чистоти речовин, ідентифікувати за спектрами різні сполуки, визначити константи дисоціації кислот і основ, досліджувати процеси комплексоутворення. ІЧ-спектри служать джерелом інформації про структуру молекулярних сполук і широко застосовуються для ідентифікації органічних речовин. Криву залежності поглинання від довжини хвилі або хвильового числа називають спектром поглинання речовини.

Ця крива – специфічна характеристика певної речовини. Якісний аналіз речовин за їх спектрами поглинання проводять двома способами: а) за відомими параметрами спектра поглинання досліджуваної речовини; б) порівняння спектрів поглинання розчину стандартної речовини і розчину досліджуваної речовини одного й того ж складу. Для визначення концентрації розчинів спектрофотометричним методом, як і в інших фотометричних методах, використовують закон Бугера-Ламберта-Бера.

На відміну від фотоколориметричних визначень, у спектрофотометрії можна аналізувати не тільки забарвлені, але й безбарвні розчини. В останньому випадку аналіз проводять не у видимій, а в УФ- або ІЧ-ділянках спектра. Основним видом приладів для спектрофотометрії є спектрофотометри в яких, на відміну від фотоелектроколориметрів, монохроматизація забезпечується не світлофільтрами, а спеціальними оптичними пристроями – монохроматорами, які дозволяють безперервно змінювати довжину хвилі електромагнітного випромінювання, що проходить крізь досліджуваний розчин. Відносна похибка спектрофотометричних визначень індивідуальних речовин не перевищує 2 %.

### **Лабораторна робота 1. Визначення вмісту йонів $\text{Cu}^{2+}$ методом візуального колориметричного дотитрування**

*Перед виконанням лабораторної роботи виконати завдання:*

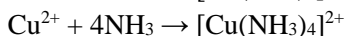
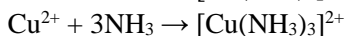
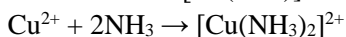
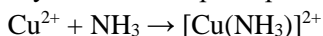
1. Розрахувати масову частку у (%)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в розчині, отриманому шляхом змішування 200 мл 2 М розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\rho=1,29$  г/мл з 500 мл води.
2. Обчислити об'єм (мл) 5 М розчину ортофосфатної кислоти, густина ( $\rho = 1,287$  г/мл), який необхідний для одержання 3 л 10 % розчину з густиною 1,055 г/мл.
3. Визначити рН розчину, одержаного при розчиненні 4 г NaOH в 10 л води.
4. Розрахувати рН розчину, отриманого розведенням 50 мл 20 % розчину  $\text{CH}_3\text{COOH}$  водою до 1000 мл. Густина розчину – 1,05 г/мл. Константа дисоціації кислоти  $1,74 \cdot 10^{-5}$ .
5. Розрахувати рН, за якого розпочинається осадження кобальт(II) гідроксиду з 0,1 М розчину  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{DP}(\text{Co}(\text{OH})_2) = 2 \cdot 10^{-15}$ .

## Теоретичний вступ

Присутність солей  $\text{Cu}^{2+}$  в підземних водах пов'язана із складом гірських порід. У поверхневих водах йони  $\text{Cu}^{2+}$  присутні внаслідок забруднення їх стічними водами хімічних і металургійних підприємств. Джерелом даних іонів у воді також може бути корозія мідних трубопроводів і споруд для охолодження води при зворотних системах водопостачання. У питних та поверхневих водах зустрічається мідь, внесена альгїцидними препаратами, що знищують водорості. Мідь знаходиться у воді у вигляді катіонів  $\text{Cu}^{2+}$  або зв'язаною у вигляді комплексів – мідноціаністих чи мідноартратних. У нерозчинній формі мідь зустрічається у вигляді сульфідів, гідроксидів, карбонатів тощо.

Пробу води, що містить йони  $\text{Cu}^{2+}$ , консервують додаванням 5 мл концентрованої нітратної кислоти на 1 л, що заважає адсорбції йонів  $\text{Cu}^{2+}$ , на стінках посуду, в якому зберігається проба. Консервація проби особливо необхідна, якщо вміст іонів  $\text{Cu}^{2+}$  становить 1 мг/л і менше. Згідно з ДСТУ 2874– 82 для питної води вміст солей  $\text{Cu}^{2+}$  повинен становити 0,1 мг/л.

Визначення йонів  $\text{Cu}^{2+}$  ґрунтується на реакції взаємодії йонів  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{NH}_3$  з утворенням комплексних сполук, які мають інтенсивне синьо-фіолетове забарвлення. Процес взаємодії йонів  $\text{Cu}^{2+}$  з аміаком носить ступінчастий характер:



Це означає, що в розчині може знаходитися суміш комплексних сполук міді різної будови, кількісне співвідношення між якими залежить від концентрації аміаку. Для аналітичних цілей необхідно вибирати таку концентрацію аміаку, при якій в розчині переважає один з комплексів. Зазвичай, визначення проводять за умови, коли в розчині знаходиться тільки йони  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ . Визначення вмісту йонів  $\text{Cu}^{2+}$ , здійснюють методом візуального колориметричного дотитрування.

Даний метод ґрунтується на порівняння інтенсивності забарвлення досліджуваного розчину солей  $\text{Cu}^{2+}$  і розчину порівняння. До досліджуваних зразків води додають 5 % розчин  $\text{NH}_3$ . Спостерігають утворення синьо-фіолетового рочину певної інтенсивності. Розчин порівняння (холоста проба) – дистильована вода, що містить усі



реактиви в таких же кількостях, що й досліджуваний розчин. Цей розчин титрують стандартним розчином солі  $\text{Cu}^{2+}$  (1 мг/мл) до зрівнювання забарвлень обох розчинів. При співставленні забарвлень, встановлено, що в однакових об'ємах містяться однакові кількості забарвлених речовин. Знаючи кількість доданого стандартного розчину відомої концентрації речовини, можна розрахувати концентрацію досліджуваного розчину з невідомою концентрацією. Використовується немонохроматичне світло. За таких умов закон світлопоглинання Бугера-Ламберта-Бера не дотримується. Точність вимірювання концентрації ( $\pm 5 - 10 \%$ ).

*Обладнання і реактиви:* мірні колби об'ємом 100 і 500 мл; бюретки об'ємом 25 мл; піпетки об'ємом 50 і 100 мл; конічні колби об'ємом 200 мл, мідний купорос, 2 М розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 5 % розчин  $\text{NH}_3$ , дистильована вода.

*Приготування робочого розчину мідного купоросу.* Наважку мідного купоросу масою 3,931 г розчиняють у 25 мл 2 М розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і доводять об'єм розчину до 1 л дистильованою водою.

*Досліджувані розчини:*

1. В колбу об'ємом 500 мл піпеткою наливають 100 мл робочого розчину (1 мг/1 мл) і дистильованою водою доводять до позначки. Утворюється розчин з концентрацією 200 мг/л.
2. В колбу на 500 мл піпеткою наливають 50 мл робочого розчину (1 мг/1 мл) і дистильованою водою доводять до мітки. Утворюється розчин з концентрацією 100 мг/л.

### **Виконання роботи**

1. Для виконання роботи використовують дві однакові конічні колби. У першу конічну колбу піпеткою набирають 100 мл досліджуваної води, додають 20 мл 5 % розчину  $\text{NH}_3$ . У другу – піпеткою набирають 100 мл дистильованої води (холоста проба) і додають 20 мл 5 % розчину  $\text{NH}_3$ . Наповнюють бюретку робочим розчином купрум(II) сульфату  $\text{CuSO}_4$ . Холосту пробу повільно титрують робочим розчином, ретельно перемішуючи, отримуючи аналогічне забарвлення до досліджуваної проби води. Концентрацію йонів  $\text{X}(\text{Cu}^{2+})$  розраховують за формулою:

$$X(\text{Cu}^{2+}) = \frac{C \cdot V_1 \cdot 1000}{V_2} \text{ мг / л} \quad (1.12)$$

де  $C$  – концентрація вихідного робочого розчину (1мг міді в 1 мл розчину);

$V_1$ – об'єм робочого розчину, який пішов на дотитрування, мл;

$V_2$  – об'єм досліджуваної проби води, що аналізували, мл.

За тривалого порівнювання інтенсивності забарвлення очі людини втомлюються, і помилка визначення збільшується. Похибка визначення у методі візуальної колориметрії може досягати 5 – 10 %.

2. *Вибір світлофільтра.* Готують стандартні розчини. Для цього в 6 мірних колб на 50 мл послідовно поміщають 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5 і 15 мл робочого розчину  $\text{CuSO}_4$ , додають до кожної по 10 мл 5 % розчину аміаку і доводять об'єм розчину до 50 мл дистильованою водою. Утворюються розчини з концентраціями: 50, 100, 150, 200, 250, 300 мг/л. Через 10 хв розчини фотометрують відносно кювети порівняння (дистильована вода) з вибраним світлофільтром. Придатним для вимірів є той світлофільтр, при використанні якого отримують найбільшу оптичну густину. Отримані дані  $T$ ,  $D$  і  $C$  занотовують до таблиці:

$C$ , моль/л	$T$ , %	$D$

Згідно з цими даним будують калібрувальний графік у координатах  $D = f(c)$ .

### **Висновок.**

### **Контрольні питання**

1. Вказати реакцію, яку використовують для визначення вмісту йонів  $\text{Cu}^{2+}$ ?
2. Чим відрізняється метод візуальної колориметрії від методу фотоелектроколориметрії?
3. Що таке метод «стандартних серій»?
4. У чому сутність метода колориметричного дотитрування?
5. Який оптичний закон лежить в основі фотометричного метода аналізу?
6. Які принципи вибору світлофільтра та товщині кювети?
7. Що таке метод градуювального (калібрувального) графіка?

## Лабораторна робота 2. Дослідження спектрального розподілу оптичної густини і визначення концентрацій водних розчинів

*Мета роботи:* Ознайомитись з принципом дії фотоелектричного спектрофотометра типу КФК–3, який використовують для проведення спектральних досліджень і навчитись визначати спектральний розподіл оптичної густини та концентрацію розчинів на прикладі розчину мідного купоросу

*Обладнання і реактиви:* фотоелектричний фотометр марки КФК – 3, набір розчинів мідного купоросу різних концентрацій.

Основною функцією спектрального приладу є просторове розділення на монохроматичні складові оптичного випромінювання і спрямування його на досліджуваний об'єкт. Таке завдання реалізується за допомогою основних елементів спектрального приладу – прозорі для випромінювання призми або дифракційної ґратки. В даній лабораторній роботі для дослідження спектрального розподілу оптичної густини розчинів використовується фотоелектричний спектрофотометр типу КФК – 3, оптична схема якого наведена на рис. 1.5.

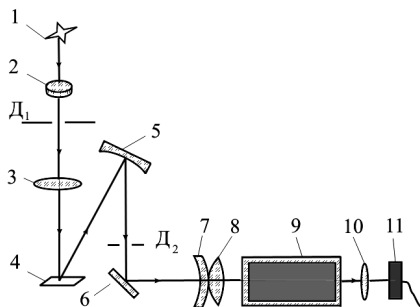


Рис. 1.5 Оптична схема спектрофотометра марки КФК–3.

Принцип дії фотометра ґрунтується на порівнянні світлових потоків, а саме світлового потоку  $\Phi_0$ , який проходить через кювету з дистильованою водою, і світлового потоку  $\Phi$ , що пройшов через кювету з досліджуваним розчином. Світлові потоки  $\Phi_0$  і  $\Phi$  попадають на фотодіод, який перетворює їх в у струми  $I_0$  та  $I$ , і разом з темновим струмом  $I_m$  фотодіода (коли фотодіод неосвітлений) обробляються мікропроцесорною системою фотометра.

Чисельний результат обробки для коефіцієнта пропускання (прозорості) –  $\tau$  або оптичної густини  $D$  висвітлюється на цифровому табло приладу. Загальний вигляд спектрофотометра КФК-3 зображено на рис. 1.6.

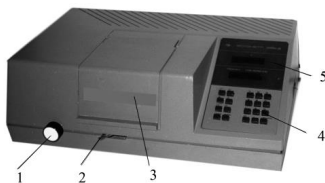


Рис. 1.6. Загальний вигляд спектрофотометра КФК-3; 1 – ручка встановлення довжин хвиль; 2 – важіль переміщення кювет; 3 – кришка кюветного відсіку; 4 – клавіатура мікропроцесорної системи; 5 – світлове табло.

Коефіцієнт пропускання ( $T$ ) (прозорість) показує, яка частина світлового потоку, що падає на досліджуваний об'єкт, проходить через нього не поглинаючись:

$$\tau = \frac{\Phi}{\Phi_0} = \frac{I - I_T}{I_0 - I_T} \cdot 100\% \quad (1.13)$$

Оптична густина ( $D$ ) речовини характеризує ступінь поглинання нею монохроматичного випромінювання і описується співвідношенням:

$$D = \lg \frac{1}{\tau} = \lg \frac{I - I_T}{I_0 - I_T} \cdot 100\% \quad (1.14)$$

### Хід роботи:

**Завдання 1.** Виміряти інтервали довжин хвиль  $\lambda$ , що відповідають різним кольорам видимої частини спектра. Для цього вмикають спектрофотометр в мережу 220 В, відкривають кришку 3 кюветного відсіку і поміщають на шляху світлового променя картку білого паперу. Встановлюють за допомогою ручки 1 найкоротшу довжину хвилі ( $\lambda = 307$  нм), яку можна одержати за допомогою спектрофотометра. Збільшуючи довжину  $\lambda$  хвилі, спостерігають появу на паперовій картці випромінювання фіолетового кольору. Записують в таблицю 1 довжину хвилі, що відповідає «початку інтервалу» випромінювання цього кольору. Обертаючи ручку 1, фіксують довжину  $\lambda$  хвилі, на якій закінчується інтервал випромінювання фіолетового кольору. Записують

значення цієї довжини  $\lambda$  в стовпчик «кінець інтервалу» таблиці 1. Продовжуючи обертати ручку 1, виконують такі ж вимірювання для інших кольорів спектра. Отримані результати занотовують в таблицю 1.

**Завдання.** Зробити висновок про можливість візуального сприйняття короткохвильової і довгохвильової околиць спектру даного приладу.

Таблиця 1

Колір світла	Початок інтервалу, $\lambda$ , нм	Кінець інтервалу, $\lambda$ , нм
фіолетовий		
синій		
зелений		
жовтий		
червоний		

**Завдання 2.** Вимірюють коефіцієнти пропускання і оптичної густини досліджуваного розчину на фіксованій довжині хвилі випромінювання. Для цього наливають в одну кювету розчинник (дистильовану воду), а в іншу – досліджуваний розчин. Поміщають заповнені кювети в кюветний відсік фотометра: розчинник у віддалене положення, а досліджуваний розчин – у ближнє положення. Закривають кришку 3 відсіку. Переводять важіль 2 переміщення кювет в крайнє ліве положення. При цьому на шляху світлового пучка розміщується кювета з розчинником. Ручкою 1 встановлюють довжину хвилі  $\lambda = 600$  нм. При закритій кришці 3 фотометра натискають клавішу «Г2 (градування)» на клавіатурі 4 мікропроцесорної системи. На нижньому світловому табло 5, ліворуч від коми, висвітиться символ «Г». Натискають клавішу «П» на клавіатурі мікропроцесорної системи спектрофотометра. При цьому на табло 5 висвітиться символ «П», а зліва від нього число 100 % з можливим невеликим ( $\pm 2$ ) відхиленням. Це означає, що розчинник має 100 % прозорість. Переводять важіль 2 в крайнє праве положення. При цьому на шляху монохроматичного пучка поміщається кювета з досліджуваним розчином, а на табло 5 одночасно висвітлюється нове значення коефіцієнта пропускання, який характеризує прозорість досліджуваного розчину. Проводять два повторні вимірювання на цій же довжині хвилі і переконуються в надійності відтворення чисельних значень. Дані вимірювань записують в таблицю 2. Проводять вимірювання, повторюючи п.п. 5 – 8 цього завдання, однак замість

клавіші «П» натискають клавішу «Е». Обчислюють середні значення вимірюваних величин. Результати заносять в таблицю 2.

Таблиця 2

№ п/п	$\lambda$ , нм	T, %	D, %
1			
2			
3			
<i>сер.</i>			

**Завдання 3.** Провести вимірювання та побудувати графік спектрального розподілу  $D = f(\lambda)$  оптичної густини досліджуваного розчину. 1. Для цього встановлюють на фотометрі довжину хвилі  $\lambda=350$  нм і виміряють оптичну густину досліджуваного розчину за методикою, наведеній в завданні 2. Проводять подальші вимірювання оптичної густини вздовж всього спектру з кроком  $\Delta\lambda=50$  нм, записуючи результати в таблицю 3 (лівий стовпчик). Встановлюють довжину хвилі  $\lambda=375$  нм, і знову з кроком  $\Delta\lambda = 50$  нм виконують другу серію вимірювань спектрального розподілу оптичної густини, записуючи дані в правий стовпчик таблиці 3. Обчислюють енергію квантів  $E = h\nu$ , що відповідають кожній із довжин хвиль наведених в таблиці 3, виразивши її в електрон-вольтах (eV). Одержані результати записують в таблицю 3.

Таблиця 3

$\lambda$ , нм	E, eV	D	$\lambda$ , нм	E, eV	D
350			375		
400			425		
450			475		
500			525		
550			575		
600			625		

**Завдання 4.** Побудувати графік. Для цього, за даними таблиці 3 (лівий стовпчик) будують експериментальні точки графіка для першої серії вимірювань, позначаючи їх кружками «0», а потім для другої серії вимірювань (правий стовпчик), позначивши експериментальні точки, наприклад (x). Проводять через обидві системи точок лінію. Користуючись таблицею 1, позначають на графіку штриховкою, застосувавши відповідний колір, області фіолетового, синього і червоного кольорів спектру.

*Примітка:* Описана методика вимірювань дозволяє, з одного боку, переконатись в ступені відтворюваності фізичної закономірності. З іншого боку, вона дозволяє переконатись, чи не має даний розчин вузьких смуг селективного поглинання.

**Завдання 5.** Визначення концентрації розчину за калібрувальним графіком. Для цих вимірювань вибирають довжину хвилі ( $\lambda$ ), що відповідає зростанню графіка на поличці інтенсивності поглинання (рекомендоване значення  $\lambda=600$  нм. Вимірюють оптичну густину ( $D$ ) розчину відомої концентрації. Проводять вимірювання оптичної густини для інших розчинів відомих концентрацій. Результати вимірювань записують в таблицю 4. Будують графічну залежність оптичної густини  $D$  від концентрації  $C$  розчину  $D = f(C)$ . за даними таблиці 4. Послідовно наливають в кювету досліджувані розчини з невідомими концентраціями, вимірюють їх оптичні густини  $D$ . Отримані результати записують в таблицю 4. За допомогою калібрувальних графіків визначають концентрації невідомих речовин. Результати вимірювань заносять таблицю 4.

Таблиця 4

Розчини з відомою концентрацією				Розчини з невідомою концентрацією	
$\lambda$ , нм	№	C, %	D	D	C, %
	1				
	2				
	3				
	4				

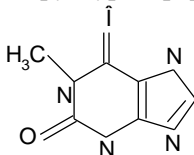
## Висновки

### Контрольні запитання

1. Яка основна функція спектрального приладу?
2. Основні елементи оптичних схем спектрофотометрів різних типів
3. Дати визначення коефіцієнта пропускання та оптичної густини?
4. Дайте відповідь на питання: Як пояснити колір розчинів?
5. Яку фізичну інформацію можна одержати із аналізу спектрального розподілу оптичної густини розчинів?

### Лабораторна робота 3. Визначення кофеїну в натуральній каві

В основі роботи покладено ДЕСТУ 6805–97 «Кава натуральна смажена. Загальні технічні умови». В основі методу – гідролітичне окиснення кофеїну до тетраметилпурпурової кислоти (ТМПК) з наступним фотометричним вимірюванням інтенсивності забарвлення її розчину. Метод використовують за вмісту кофеїну в розчині, що становить (10 – 30) мкг/см<sup>3</sup>. Структурна формула кофеїну:



**Обладнання і реактиви:** 3 М розчин хлоридної кислоти, 3 % розчин гідроген пероксиду, розчин калій гідроксиду, хлороформу, мелена кави, набір скляного посуду.

#### **Приготування розчинів:**

1. 3 М розчин хлоридної кислоти. 248 мл HCl з густиною 1,19 г/мл переносять в мірну колбу на 1 л, доводять об'єм до мітки дистильованою водою і перемішують.
2. Розчин H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> з масовою концентрацією 150 г/мл готують шляхом розведення вихідного розчину (300 г/мл) дистильованою водою у співвідношенні 1:1. Використовують лише свіжоприготовані розчини.
3. Розчин калій гідроксиду з концентрацією 150 г/мл готують розчинення 150 г КОН в 100 мл дистильованої води.

**Підготовка до аналізу.** Наважку меленої кави масою 2,0 г переносять в склянку, заливають 100 мл киплячою дистильованою водою і кип'ять протягом 5 хвилин. Одержану суспензію охолоджують до температури 18–20°C, кількісно переносять в мірну колбу на 100 мл і доливають дистильованою водою до мітки. Вміст колби струшують і відстоюють 2 – 3 хвилини, обережно фільтрують. Одержаний фільтрат використовують для аналізу.

**Проведення аналізу.** В ділительну лійку на 25 мл послідовно додають 10–15 мл хлороформу, 2 мл фільтрату і 0,5 мл розчину калій гідроксиду. Закривають лійку притертим корком і екстрагують протягом 1 хвилини. Після розшарування фаз нижній хлороформний шар обережно переносять у випарювальну чашку. Хлороформ відганяють на водяній бані до суха. До сухого залишку, який містить



кофеїн, приливають послідовно 1,0 мл розчину хлоридної кислоти, змиваючи залишок на дні чашки, і 0,2 мл розчину гідроген пероксиду. Вміст чашки перемішують обертальними рухами, витримують 20 хвилин при кімнатній температурі, після чого нагрівають на киплячій водянній бані до одержання сухого забарвленого залишку ТМПК. Для приготування водного розчину ТМПК до сухого залишку, який охолоджений до кімнатної температури, в чашку приливають 5 – 10 мл дистильованої води і залишають до повного розчинення. Одержаний розчин пурпурного кольору кількісно переносять в мірну колбу на 25 мл і доводять до мітки дистильованою водою. Оптичну густину одержаного розчину визначають за допомогою фотоелектроколориметра за довжини хвилі 540 нм в кюветах з товщиною поглинаючого шару 3 см відносно дистильованої води. Оптична густина досліджуваного розчину не змінюється протягом 20 хвилин.

**Обробка результатів аналізу.** Масову частку кофеїну  $X$  (%), в перерахунку на суху речовину розраховують за формулою:

$$X = \frac{1,03 \cdot C \cdot V \cdot V_{\phi} \cdot 100 \cdot 100}{10^6 \cdot V_e \cdot m \cdot (100 - W)} \quad (1.15)$$

1,03 – коефіцієнт, який враховує повноту вилучення кофеїну хлороформом на першому етапі екстракції;

$c = 60 \cdot A$  – концентрація кофеїну у розчині, мкг/мл; 60 – коефіцієнт пропорційної залежності оптичної густини розчину кофеїну від його концентрації у розчині;

$D$  – оптична густина аналізованого розчину ТМПК;

$V_{\phi} = 25$  – об'єм фотометрованого розчину ТМПК, який одержаний в результаті гідролітичного окиснення кофеїну, мл;

$V = 100$  – об'єм розчину кави для аналізу, мл;

$10^6$  – коефіцієнт перерахунку 1 мкг в 1 г;

$V_e$  – об'єм розчину кави, який використаний для екстракції, мл.

Згідно ТУ, вміст кофеїну в каві (в зерні, меленій, «по-турецьки») повинен бути не менше 0,7 %, а в каві меленій з цикорієм – не менше 0,6 %. За кінцевий результат аналізу приймають середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень, допустима абсолютна розбіжність між якими не повинна перевищувати 0,1 %.

**Висновки.**

## Лабораторна робота 4. Спектрофотометричне визначення нітритів у промислових водах за допомогою реактиву Гриса

**Принцип методу.** Метод заснований на здатності нітрит – іонів давати інтенсивно забарвлені діазосполуки з первинними ароматичними амінами. Для визначення використовується реакція із сульфанілової кислотою та альфанафтіламіном (реактив Гриса) з утворенням рожевого забарвлення, інтенсивність якого пропорційна вмісту нітритів у воді. Визначенню заважають завислі сполуки, мутність розчину, забарвлення води, а також сильні окисники та відновники. Завислі речовини, мутні, забарвлені усувають фільтруванням і коагулюванням. До 300 мл проби додають 0,5 г активованого вугілля чи алюміній гідроксиду (0,5 г чи 2 – 4 мл суспензії), перемішують, дають відстоятися 15 – 20 хв і фільтрують через промитий дистильованою водою беззольний фільтр «синя стрічка». Вплив окисників та відновників у забруднених водах усувають відповідним розведенням проби дистильованою водою. Висока чутливість методу вимагає, щоб дистильована вода і всі реактиви не були забруднені нітритами.

*Обладнання та реактиви:* реактив Гриса, сухий препарат; стандартні розчини натрій нітриту:

*Основний розчин.* У мірній колбі об'ємом 1 л у дистильованій воді розчиняють 1,4970 г висушеного за 105°C натрій нітриту, доводять дистильованою водою до мітки. У 1 мл міститься 1 мг йонів  $\text{NO}_2^-$ . Розчин консервують, додаючи 1–2 мл хлороформу.

*Робочий розчин.* Готують розведенням основного розчину дистильованою водою в мірній колбі спочатку в 100 разів, а потім отриманий розчин ще в 10 разів. У отриманому розчині міститься 1мкг/мл йонів  $\text{NO}_2^-$ . Застосовують свіжоприготованим.

*Хід визначення:* У мірну колбу об'ємом 25 мл поміщають досліджувану воду, додають 0,1 г сухого реактиву Гриса і перемішують. Забарвлення розчину з'являється за 40 хвилин (або за 10 хвилин за нагрівання на водяній бані за 50–60°C). Через 10 або 40 хвилин за допомогою фотоколориметра визначають оптичну густину розчину у кюветах з товщиною оптичного шару 2–5 см із зеленим світлофільтром ( $\lambda = 530$  нм). У якості розчину порівняння використовують дистильовану воду з додаванням реактиву Гриса. Вміст нітритів у аналізованій пробі (мкг) знайти за допомогою градуувального графіку.

*Побудова градууювального графіка.* У ряд мірних колб об'ємом 25 мл вносять робочий стандартний розчин нітритів у кількості 0 – 0,5 – 1,0 – 1,5 – 2,0 – 3,0 мл. У колби доливають дистильовану воду до мітки, додають 0,1 г реактиву Грися, як при аналізі проби, перемішують та за 40 хвилин (або за 10 хвилин при нагріванні розчинів на водяній бані) виміряють оптичну густину проб при вище вказаних умовах. Будують градууювальний графік у координатах: оптична густина – вміст нітритів (мкг). Кількісний вміст нітритів ( $Q_x$ , мкг) у пробі розраховують за формулою:

$$Q_x = C_x \cdot V_{\text{проби}} \quad (1.16)$$

де  $C_x$  – концентрація нітритів у пробі, знайдена за допомогою градууювального графіку, мкг/мл;

$V_{\text{проби}}$  – об'єм проби, узятої для аналізу, мл.

## **Висновки.**

### **Контрольні питання**

1. Сформулювати основний закон світлопоглинання і записати його математичний вираз.
2. За якими критеріями можна оцінити специфічність реагенту для спектрофотометричного визначення?
3. На чому засновано спектрофотометричне визначення нітритів за допомогою реактиву Грися?
4. Які речовини заважають визначенню нітритів в водах за допомогою реактиву Грися?
- 5 Як приготувати стандартні розчини натрій нітриту?
6. Як розрахувати кількісний вміст нітритів в водах?

## **Лабораторна робота 5. Визначення каламутності води методом фотометрії**

### *Самостійна підготовка.*

1. Вказати речовини, що зумовлюють каламутність природної води?
2. Які методи використовують для визначення каламутності води?
3. У чому різниця між нефелометричним і фотометричним методами аналізу?
4. Через який час після відбирання проби потрібно визначати її каламутність?

## 5. В яких одиницях вимірюється каламутність води?

Каламутність води зумовлена наявністю в ній грубодисперсних і колоїдних речовин неорганічного та органічного походження. Причиною каламутності поверхневих вод є, насамперед, мули, силікатні кислоти, алюміній та ферум(II, III) гідроксиди, органічні колоїди і різноманітні мікроорганізми та планктон. У ґрунтових водах каламутність зумовлена в основному наявністю в них нерозчинених мінеральних речовин. Згідно з ДСТУ 2874–82 каламутність питної води – не більше 1,5 мг/л.

*Обладнання і реактиви:* фотоелектроколориметр ЛМФ-72 М і зелений світлофільтр. Піпетки мірні об'ємом 1, 5, 10, 25, 50, 100 мл. Циліндр мірний об'ємом 100 мл –12 шт. Головна стандартна суспензія каоліну, що містить 100 мг зависі каоліну в 1 л.

**Каламутність** води визначають фотометричним методом шляхом порівняння оптичної густини проб води, яку досліджують, з оптичною густиною стандартних суспензій. Метод базується на можливості використанні закону Бугера-Ламберта-Бера для безбарвних суспензій або білих золів, коли зменшення інтенсивності світла зумовлено домінуючим впливом опалесценції (світлорозсіювання) від завислих часток, тоді як у кольорових розчинах домінуючий вплив має поглинання світла. Застосовність закону Бугера-Ламберта-Бера перевіряють графічно – залежність оптичної густини розчину  $D$  від концентрації завислих речовин  $C$  (мг/л) повинна бути лінійною.

*Методика визначення:* Каламутність води визначають відповідно до ДСТУ 3351– 74 не пізніше, ніж через 24 години після відбору проби води. Проби води відбирають за ДСТУ 4979–49 і 2474–82.

Для приготування робочих стандартних розчинів основну стандартну суспензію каоліну, що містить 100 мг зависі каоліну в 1 л розчину, ретельно перемішують і точно відміряну її кількість розводять дистильованою водою з нульовою каламутністю у співвідношеннях, вказаних в таблиці 1.

Таблиця 1

$V_{ст}$ суспензії, мл	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1,0	1,5	2,0	5,0
Об'єм води, мл	99,9	98,8	99,7	99,6	99,5	99,0	98,5	98,0	95,0
Каламутність, мг/л	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1,0	1,5	2,0	5,0

Для кожного робочого стандартного розчину виміряють пропускання  $T$  і за номограмою визначають оптичну густину  $D$ . Для цього використовують кювети товщиною 5–10 см і зелений світлофільтр ( $\lambda = 530$  нм). Контрольною рідиною (розчином порівняння) може бути дистильована вода або проба досліджуваної води, з якої видалені завислі речовини шляхом фільтрації крізь мембранний фільтр № 4. Отримані дані занотовують в таблицю 1.

Знайдені значення оптичної густини робочих суспензій ( $D$ ) і відповідні їм каламутності (мг/л) використовують для побудови градуйованого графіка. Оптичну густину зразків досліджуваної води ( $D_x$ ), вимірюють при тих же умовах, що й оптичну густину робочих суспензій. За градувальним графіком знаходять каламутність води ( $C_x$ ).

*Примітка.* Для того, щоб уникнути помилок при вимірюванні оптичної густини розчинів, усі стандартні розчини і проба води, яку досліджують, перед вміщенням у кювету треба ретельно збовтувати!

## **Висновки.**

### **Тема 2. Застосування атомно-абсорбційного методу аналізу при дослідженні об'єктів навколишнього середовища**

**Основи методу.** Атомно-абсорбційна спектроскопія (ААС) базується на поглинанні випромінювання оптичного діапазону незбудженими вільними атомами. У ААС необхідна попередня атомізація проби, при цьому аналітичний сигнал формують незбуджені атоми. Величина оптичної густини атомної пари ( $D$ ) у відповідності до основного закону світлопоглинання прямопропорційна концентрації поглинаючих частинок ( $C_{ат}$ ) – атомів певного елемента у атомізаторі:

$$D = k \cdot l \cdot C \quad (2.1)$$

де  $k$  – коефіцієнт поглинання світла вільними атомами;  $l$  – довжина оптичного шляху.

За постійних умов атомізації і заданому режимі роботи приладу концентрація атомів в атомізаторі прямо пропорційна концентрації визначуваного елемента у пробі ( $C$ ). Таким чином

$$A = k \cdot l \cdot C; \quad (2.2)$$

де  $k$  – коефіцієнт, який включає в себе як коефіцієнт поглинання  $k$ , так і коефіцієнт переходу від  $k$ , до  $C$ .

Значення коефіцієнта поглинання залежить від умов аналізу. Його встановлюють дослідним шляхом (за допомогою градувального графіка). Переведення проби в атомарний стан у ААС проводиться за допомогою атомізатора, робочий діапазон температур якого знаходиться в інтервалі температур 800 – 3000°C. Основні типи джерел атомізації – це полум'я і електротермічні атомізатори. В ААС обов'язковою умовою є наявність джерела зовнішнього опромінення. Головна вимога до таких джерел – це високий ступінь монохроматичності опромінення. В якості джерел опромінення найбільш розповсюдженими є розрядні лампи – з порожнім катодом і безелектродні.

### **Лабораторна робота 6. Полумєний варіант атомно-абсорбційного визначення йонів $Fe^{3+}$ у воді**

Перевагою полумєного варіанту методу атомно-абсорбційного аналізу перед іншими є те, що при сумарному вмісті сторонніх компонентів в аналізованих розчинах (аналітах) до 1 мг/мл зазначені перешкоди для більшості елементів періодичної таблиці відсутні.

*Обладнання і реактиви:* піпетки мірні об'ємом 1, 2, 5 і 10 мл; колби мірні об'ємом 100 мл; атомно-абсорбційний спектрофотометр "САТУРН", компресор діафрагменний для одержання стиснутого повітря; ацетилен балонний, вода бідистильована, досліджуваний зразок, який містить 100 мкг/мл йонів  $Fe^{3+}$ ; лампа спектральна з порожнім катодом (ферум) типу ЛТ, ЛСП чи ЛК.

*Хід роботи:*

Послідовним розведенням (у 2–10 разів) вихідного стандартного зразку (100 мкг/мл йонів  $Fe^{3+}$ ) готують серію робочих (каліброваних) розчинів зі вмістом йонів  $Fe^{3+}$  (мкг/мл): 1,0 – 2,5 – 5,0 – 10,0 – 20,0. Калібровані і досліджувані розчини води розпорошують у полум'я щільного пальника ацетилен-повітря. Витрата ацетилену – 125 л/год., витрата повітря – 680 л/год. (установлюють за допомогою відповідних ротаметрів блоку атомізації). Висота зони полум'я над щільною пальника – 2,0–2,5 мм. Реєстрацію поглинальної здатності атомів (А) зазначених розчинів проводять за допомогою аналітичній лінії феруму –

248,3 нм; ширина щілини монохроматора – 0,1 мм. Кожен розчин досліджують 3 рази, вносячи відповідні показники в таблицю. За отриманими даними будують градувальний графік у координатах: поглинальна здатність атомів (А) (інтенсивність) – концентрації робочого (каліброваного) розчину йонів  $\text{Fe}^{3+}$  (мкг/мл), а також залежність величини відносного стандартного відхилення ( $S_r$ ) від А. Вміст йонів  $\text{Fe}^{3+}$  в розчинах досліджуваної води знаходять за градувальним графіком (графічно) і розрахунковим способом за методом найменших квадратів. Отримані результати представляють у вигляді: ( $C_{\text{Fe}} \pm \Delta c$ ) мг/л йонів  $\text{Fe}^{3+}$  і роблять відповідний висновок про придатність представлених зразків води до використання враховуючи те, що гранично допустима концентрація йонів  $\text{Fe}^{3+}$  у воді для господарсько- побутового призначення складає 0,3 мг/л.

### **Висновки.**

#### **Контрольні запитання**

1. В чому полягає сутність атомно-абсорбційного методу аналізу?
2. Які способи атомізації використовуються в атомно-абсорбційному аналізі?
3. Вказати які горючі суміші використовуються для одержання полум'я в атомно-абсорбційному аналізі?
4. Вказати рівняння за допомогою якого можна описати поглинання при випромінюванні атомною плазмою?
5. Вказати переваги полумєневих атомізаторів?
6. Які джерела випромінювання використовуються в атомно-абсорбційному аналізі?
7. В чому полягає хід визначення феруму в водах за допомогою ААС?
8. Як розрахувати вміст феруму у досліджуваній воді?

### **Тема 3. Поляриметричний метод аналізу**

**Поляриметрія** – метод аналізу, заснований на вимірюванні кута обертання площини поляризації оптично-активними прозорими розчинами чи однорідними рідинами, який дозволяє кількісно визначати в рідинах вуглеводи.

Вуглеводи відіграють енергетичну роль у харчуванні, виділяючи тепло при окисненні в організмі людини – 15,7 кДж/моль (3,75 кКал/г). Потреба дорослого організму у вуглеводах – 400– 500 г на добу.

Вуглеводи відіграють енергетичну функцію і виступають енергетичним матеріалом при процесах, які відбуваються у плодах і овочах: дихання, спиртове і молочнокисле бродіння. Після переробки вміст цукрів змінюється.

## Лабораторна робота 7. Визначення вуглеводів поляриметричним методом

### Теоретична частина:

Глюкоза або сахароза, як оптично-активна речовина, має здатність обертати площину поляризації світла вправо. За кутом обертання поляризованого променя можна визначити кількість вуглеводів у розчині. Поляриметри, що застосовуються для визначення вмісту цукрів, називаються **сахариметрами**.

*Обладнання і реактиви:* поляриметр, піпетки, склянки, терези, циліндри, скляна паличка, фільтрувальний папір, глюкоза, сахароза, досліджувані розчини.

Складовими частинами портативного поляриметра П-161М є: джерело світла 1; світлофільтр 2; поляризатори 3, 4; 5 – трубка з розчином оптично-активної речовини, аналізатор 6; шкала 7; окуляр 8 (рис. 3.1 – 3.2).

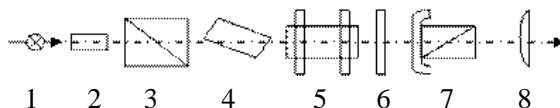


Рис. 3.1. Схема портативного поляриметра П-161М



Рис. 3.2. Поляриметр П-161М

1 – дзеркало; 2 – кронштейн; 3 – поляризаційний пристрій; 4 – з'єднувальна трубка; 5 – трубка з розчином оптично-активної речовини;



6 – аналізатор; 7 – лупа відліку; 8 – окуляр; 9 – кільце обертання аналізатора.

Поляризатор і аналізатор (3,6) – призми Ніколя, що найкраще пропускають світло, яке поляризоване у площині, перпендикулярній до площини головного перетину призми. Звичайно поляризатор складається із двох призм Ніколя. Одна з них показує усе поле зору, що спостерігається через окуляр (8), а друга його половину. Головний перетин цієї призми встановлено під малим кутом стосовно головного перетину великої призми. При обертанні призми навколо оптичної осі приладу змінюється освітленість поля зору. При положенні головного перетину призми аналізатора перпендикулярно до головного перетину великої призми поляризатора ліва половина поля, що відповідає схрещеним призмам, стає темною. Якщо продовжити обертання аналізатора, то затемнюється права сторона поля. Можна домогтися і проміжної освітленості всього поля. Це положення аналізатора вважають нульовим. Невеличкий поворот аналізатора в ту або іншу сторону утворить у полі зору півтінь (звідси і побічна назва поляриметра цього типу – напівтіньовий, рис. (3.3).



Рис. 3.3. Схема напівтіньового поля зору в окулярі поляриметра

Якщо після встановлення нульового положення помістити між поляризатором і аналізатором трубку (5) із розчином оптично-активної речовини, що повертає площину поляризатора на кут  $\alpha$ , то з'явиться півтінь. Щоб повернутися до нульового положення, треба повернути аналізатор на такий же кут  $\alpha$ , що відраховується ноніусом приладу з точністю до 0,1 за шкалою (7). Джерело світла (1) – монохроматичне. При використанні білого світла використовують світлофільтр (2. рис. 3.2), що звичайно є складовою частиною поляриметра.

*Вимірювання здійснюють:*

1. Шляхом переміщення окуляра (8) та освітлювача (1) – лампи потужністю не менше 40 Вт або денного світла, домагаються максимальної і рівномірної освітленості поля зору в окулярі.
2. Нульовий відлік аналізатора визначають із трубкою (5), що заповнена дистильованою водою так, щоб не потрапило повітря, бульбашки якого

викликають у полі зору появу темних плям. Для цього трубку, тримаючи вертикально, заповнюють так, щоб утворився опуклий меніск, потім обережно збоку насувають сухе покривне скло і нагвинчують притискувальну обойму. Наповнену трубку витирають ззовні фільтрувальним папером, поміщають у жолобок поляриметра. Обертанням оправ окуляра встановлюють різке зображення лінії поділу поля зору (рис. 3.3).

3. Обертанням кільця домагаються рівності освітлення лівої і правої частин поля зору.

4. Відлік показів за шкалою проводять за допомогою ноніуса. Якщо за однакової освітленості поля, нуль шкали не збігається з нулем ноніуса, то різниця (відлік) за шкалою, у цьому випадку – інструментальна поправка  $\alpha$ II. Знак поправки вважають позитивним, якщо нуль ноніуса розташований у позитивному напрямку від нуля шкали. Дійсні кути обертання отримують відніманням інструментальної поправки (з її знаком) із отриманих результатів.

5. Наповнюють поляриметричну трубку досліджуваним розчином і вимірюють кут обертання.

**Рекомендації:** Після заповнення трубки виміри проводять через 2–3 хвилини, тому що коливання часток рідини заважає дослідженню.

*Хід визначення:*

1. Готують стандартні розчини вуглеводів, наприклад, глюкози, з масовою часткою розчиненої речовини 2,5 %, 5 %, 10 %, 15 %, 20 %.

2. Встановлюють нульове положення поляриметра.

3. Трубку приладу заповнюють стандартним розчином (без пухирів повітря), накривають шліфувальним скельцем, щільно, загвинчують насухо витирають і поміщають в поляриметр. При зміні кольору або інтенсивності освітлення частини поля зору обертанням диска зрівнюють поля і визначають кут відхилення поляризованого променя, що виражається в градусах шкали приладу. За довжини трубки 18,94 см кут відхилення в 10 відповідає концентрації з масовою часткою глюкози (сахарози) 1 %, якщо довжина трубки 9,47 см, то отримані результати потрібно помножити на 2, якщо довжина 4,73 см, то помножити на 4.

4. За даними вимірювань стандартних розчинів будують залежність кута обертання площини поляризації від концентрації вуглеводню.

5. Готують 2 – 3 розчини вуглеводу з відомою концентрацією для відпрацювання методики. Вимірюють кут обертання, за графіком

визначають концентрацію розчиненої речовини і обчислюють відносну похибку вимірів. Якщо похибки вимірів більше 5 %, перевіряють лінійну залежність кута обертання площини поляризації від концентрації вуглеводу. При похибках менше 5 % проводять вимірювання.

б. Заповнюють поляриметричну трубку досліджуваним розчином, вимірюють кут обертання і за графіком визначають концентрацію. Результати поляриметричних вимірювань заносять в таблицю 1.

Таблиця 1

№ з/п	Вміст вуглеводів ( $\omega$ ), %	Кут відхилення поляризованого променя			
		$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\alpha_3$	$\alpha_{\text{ср}}$
Для побудови калібрувального графіка					
1					
2					
3					
Відпрацювання методики					
1					
2					
Контрольні задачі					
1					
2					
№ з/п	Вміст вуглеводів ( $\omega$ ), %				Похибка
	Взято		Встановлено		
Відпрацювання методики					
1					
2					
Контрольні задачі					
1					
2					

7. Після закінчення роботи трубку і скло промивають дистильованою водою і висушують. Водопровідною водою промивати не можна, тому що утвориться каламутний наліт.

## Висновки

### Питання та вправи для самоконтролю

1. Яке світло називають поляризованим?
2. Які речовини зазивають оптично-активними? Наведіть приклади.
3. Як вимірюють кут обертання площини поляризації проміню світла?
4. Що таке питоме та молярне обертання?

5. Вказати переваги поляриметриї перед іншими методами  
6. Що таке кут обертання  $\alpha$ ?

#### Тема 4. Рефрактометричний метод аналізу (рефрактометрія)

**Рефрактометрія** – це оптичний метод аналізу, що ґрунтується на вимірюванні показника заломлення, який є сталою величиною для кожної речовини, її індивідуальною характеристикою. Рефрактометрія є одним з найпростіших і доступних оптичних методів аналізу. Рефракцією (лат. refractio – заломлення) називають явище заломлення світлового променя на межі поділу двох різних за своєю природою оптичних середовищ. Кількісною характеристикою заломлення (рефракції) світла є показник заломлення.

##### 4.1. Закони відбиття і заломлення світла. Показник заломлення

У різних оптично прозорих середовищах (вакуум, повітря, розчини, скло) світло рухається (поширюється) завжди прямолінійно, але з різною швидкістю, яка залежить від густини середовища (максимальна швидкість світла у вакуумі –  $3 \cdot 10^{10}$  см/с). При падінні променя світла АО на межу поділу двох різних прозорих середовищ під кутом падіння  $\alpha$ , частина світла відбивається від поверхні розділу фаз (промінь OB) під кутом відбиття  $\gamma$ , а частина світла заломлюється (промінь OC) під кутом заломлення  $\beta$  (рис. 4.1)

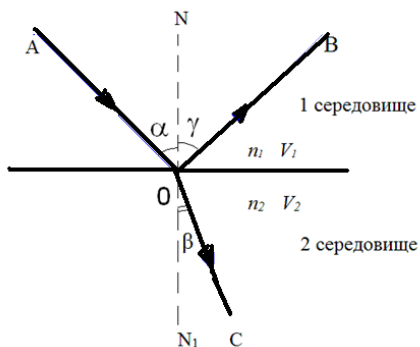


Рис. 4.1. Відбиття і заломлення світла на межі поділу двох середовищ

Кут, утворений падаючим променем АО із перпендикуляром (нормаллю NN<sub>1</sub>) до площини поділу середовищ, називається кутом падіння променя α. Кут, утворений відбитим променем ОВ із перпендикуляром (нормаллю NN<sub>1</sub>) до площини поділу середовищ, називається кутом відбиття променя γ. Кут, утворений заламаним променем ОС із перпендикуляром (нормаллю NN<sub>1</sub>) до площини поділу середовищ, називається кутом заломлення променя β.

Закон відбиття світла складається з двох частин і формулюється наступним чином:

- падаючий промінь АО, пряма NN<sub>1</sub> і відбитий промінь ОВ лежать в одній площині;
- кут падіння α дорівнює куту відбиття γ. Відбиття світла буває дзеркальним і дифузним або розсіяним. Дзеркальне відбиття характерне для гладких поверхонь, а дифузне (розсіяне) – для шорстких поверхонь.

## 4.2. Закон заломлення світла

Процес заломлення світла підпорядковується двом законам заломлення світла, які часто називають законами Снелліуса:

- падаючий на межу розділу двох оптично неоднорідних середовищ промінь АО, заломлений в друге середовище промінь ОС і пряма NN<sub>1</sub>, лежать в одній площині;
- відношення синуса кута падіння α до синуса кута заломлення β променя є величиною сталою для двох даних середовищ. Ця стала називається *відносним показником заломлення другого середовища відносно першого* і позначається латинською буквою n<sub>21</sub> :

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = n_{21} \quad (4.1)$$

Заломлення променя світла зумовлене зміною швидкості його розповсюдження при переході з одного середовища в інше. Фізичний сенс відносного показника: він дорівнює відношенню швидкості поширення світла в першому середовищі V<sub>1</sub> до швидкості поширення світла в другому середовищі V<sub>2</sub>: n<sub>21</sub> = V<sub>1</sub>/V<sub>2</sub> (4.2)

Фізичний зміст відносного показника заломлення полягає в тому, що він дорівнює відношенню швидкості поширення світла в першому середовищі V<sub>1</sub> до швидкості поширення світла в другому середовищі V<sub>2</sub>. Іншими словами, n<sub>21</sub> показує, у скільки разів швидкість світла в

першому середовищі більша (або менша) від швидкості світла в другому середовищі. Якщо першим середовищем є вакуум, то показник заломлення будь-якого іншого середовища відносно вакууму має назву абсолютного показника заломлення  $n_{\text{абс}}$ .

$$n(\text{абс}) = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{c}{V_2} \quad (4.3)$$

$$n_{\text{абс}} = \sin \alpha / \sin \beta = C / V_2 \quad (4.4)$$

де  $c$  – швидкість світла у вакуумі;  $V_2$  – швидкість світла в певному середовищі.

Отже, абсолютний показник заломлення  $n_{\text{абс}}$  показує у скільки разів швидкість поширення світла у вакуумі більша, за швидкість поширення у даному середовищі. Оскільки швидкість світла в будь-якому середовищі завжди менше швидкості світла у вакуумі, тому абсолютний показник заломлення реальних середовищ є числом більшим за одиницю. Для повітря,  $n_{\text{пов}} = C/V_{\text{пов}} = 1,0027$ .

Вимірювання абсолютного показника заломлення відносно вакууму складна технічна задача. Оскільки показник заломлення повітря майже не відрізняється від одиниці, то на практиці вимірювання показників заломлення рідких і твердих речовин здійснюють відносно повітря. Показник заломлення, який вимірюють відносно повітря, називають просто показником заломлення і позначають літерою **n**. Середовище з більшим показником заломлення називається оптично більш щільним середовищем, з меншим показником заломлення – оптично менш щільним середовищем. У лабораторному практикумі для вимірювання показника заломлення використовують рефрактометр типу Аббе. Рефрактометрію використовують для ідентифікації речовин, їх чистоти, визначення концентрації речовин у розчинах. Ідентифікацію проводять шляхом порівняння виміряних і табличних значень показників заломлення. Визначення концентрації речовини здійснюють або методом градуйованого графіка, або розрахунковим методом.

### 4.3. Визначення концентрації речовин за показником заломлення

**1. Метод градуйованого (калібрувального) графіка** полягає в тому, що готують 4 – 6 стандартних розчинів з відомою концентрацією

досліджуваної речовини С. Вимірюють показник заломлення кожного стандартного розчину при певній температурі, а також розчину, який досліджують ( $n_x$ ). Для стандартних розчинів будують калібрувальний графік залежності показника заломлення від концентрації  $n = f(C)$  і за  $n_x$  знаходять  $C_x$ .

**2. Розрахунковий метод.** Для розчинів різних речовин у широкому діапазоні концентрацій залежність показника заломлення від концентрації розчину може бути як лінійною, так і нелінійною. Якщо в якомусь інтервалі концентрацій ця залежність лінійна, то рівняння залежності  $n$  від концентрації розчину має вигляд

$$n = n_0 + F \cdot C \quad (4.5)$$

де  $n_0$  – показник заломлення чистого розчинника;  $C$  – концентрація розчину, %;  $F$  – рефрактометричний фактор.

Рефрактометричний фактор  $F$  характеризує величину приросту показника заломлення при збільшенні концентрації розчину на 1 %. Концентрацію речовини  $C$  (моль/л) розраховують за формулою

$$C = \frac{n - n_0}{F} \quad (4.6)$$

Рефрактометричний фактор  $F$  знаходять експериментально і наводиться в спеціальних рефрактометричних таблицях. Для цього вимірюють значення показників заломлення  $n_1$  і  $n_2$  двох розчинів з вмістом визначуваної речовини відповідно  $C_1$  і  $C_2$  (у %), після чого розраховують рефрактометричний фактор:

$$F = \frac{n_2 - n_1}{C_2 - C_1} \quad (4.7)$$

Графік залежності показника заломлення від концентрації розчину може бути прямою лінією, тоді фактор показника заломлення розчину речовини – величина постійна (КІ, глюкоза). А також може бути кривою, тоді її розбивають на невеликі проміжки (як правило,  $\Delta C = 5\%$ ), де кривизною можна знехтувати. У рамках таких проміжків фактор показника заломлення змінюється незначно, так що не може вплинути на точність аналізу, і його вважають величиною постійною.

Користуючись методом рефрактометрії, також можна визначати кількісний вміст одного з інгредієнтів у багатокomпонентних лікарських формах, якщо відомі концентрації інших речовин у цій суміші (їх можна

визначати, наприклад, хімічними методами). Оскільки показник заломлення розчину є величиною адитивною:

$$n = n_0 + n_1 + n_2 + \dots + n_i, \quad (4.8)$$

$$\text{то } n = n_0 + C_1F_1 + C_2F_2 + \dots + C_iF_i. \quad (4.9)$$

Концентрацію однієї з речовин можна розрахувати за формулою:

$$C_1 = \frac{n - (n_0 + C_2 \cdot F_2 + \dots + C_n \cdot F_n)}{F_1} \quad (4.10)$$

де  $n$  – показник заломлення розчину суміші речовин;  $n_0$  – показник заломлення розчинника в таких самих умовах;  $C_2$  та  $C_n$  – відомі концентрації речовин, %;  $F_1, F_2, F_n$  – відповідні фактори.

Значення  $n_1$  і  $n_2$  вибирають таким чином, щоб  $n$  досліджуваного розчину знаходилося як найближче до  $n_1$  і  $n_2$ , а сам інтервал ( $n_2 - n_1$ ) був невеликим. Переваги рефрактометричного методу аналізу – висока швидкість, технічна простота і точність.

Рефрактометричний метод застосовують для кількісного визначення розчинів з концентрацією не менше 3–4 %. Аналіз розчинів з меншою концентрацією призводить до збільшення похибки.

## Висновки.

1. Абсолютні показники заломлення  $n_x$  завжди більше одиниці.
2. Відносні показники заломлення  $n_{21}$  можуть бути як більші, так і менші за одиницю, залежно від того, з якими швидкостями поширюється світло в суміжних середовищах, тобто залежно від значення їх абсолютних показників заломлення  $n_1$  і  $n_2$ . За рівнянням (4.6): якщо світло падає з середовища менш оптично щільного  $n_1$  (повітря) в середовище оптично більш щільне  $n_2$  (скло), то кут падіння  $\alpha$  буде більший за кут заломлення  $\beta$ , і  $n_1 < n_2$ . Отже, відносний показник заломлення буде більшим за одиницю ( $n_{21} > 1$ ). Якщо перехід світла здійснюється у протилежному напрямі (перше середовище є оптично більш щільним, порівняно з другим), тобто кут  $\alpha <$  кута  $\beta$  ( $n_1 > n_2$ ), тоді вочевидь, що  $n_{21} < 1$ .



#### 4.4. Фактори, що впливають на значення показника заломлення

На значення показника заломлення впливають:

- природа речовини – чим більша густина середовища, тим менша швидкість поширення світла в ньому  $V_2$ , тим більше значення показника заломлення, Показник заломлення води – 1,333, скла – 1,519.
  - концентрація речовини – за зростанням концентрації речовини в розчині показник заломлення збільшується. Це пов'язано із збільшенням густини розчину та зростанням взаємодії світла з речовиною, що приводить до зменшення швидкості світла  $V_2$ . Залежність  $n$  від концентрації речовини в розчині має вигляд лінійного рівняння:  $n = n_0 + kC$ , (4.11)
- де  $n_0$  – показник заломлення чистого розчинника;  $C$  – концентрація речовини в розчині;  $k$  – емпіричний коефіцієнт.

Графік залежності показника заломлення від концентрації має вигляд прямої не з початку координат (рис. 4.2), що має практичне значення для визначення концентрації речовин в розчинниках.

Емпіричний коефіцієнт  $k$  розраховують за рівнянням

$$k = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta n}{\Delta C} \quad (4.12)$$

$k$  – довжина хвилі падаючого світла  $\lambda$

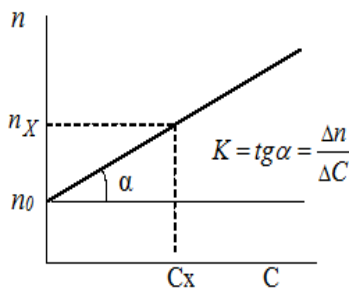


Рис. 4.2. Залежність показника заломлення від концентрації

Залежність показника заломлення від довжини хвилі  $\lambda$  називається дисперсією  $D$  (лат. disperses – розсіяний). Чим менше значення  $\lambda$ , тим більший показник заломлення  $n$  (рис. 4.3).

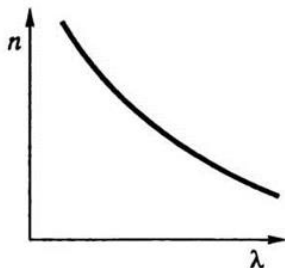


Рис. 4.3. Залежність показника заломлення від довжини хвилі

Наслідком дисперсії є розкладання в спектр пучка білого світла при проходженні його крізь скляну призму. Очевидно, що максимально заломлюється фіолетове світло, а менш за все – червоне. Для отримання співставних результатів при вимірюванні показників заломлення різних речовин, вимірювання проводять, використовуючи монохроматичне світло однієї довжини хвилі, в основному – жовте світло ( $\lambda = 589 \text{ нм}$ , D – лінія спектра газоподібного натрію) і за сталої температури ( $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Остаточний запис показника заломлення має вигляд  $n_D^{20}$ . Емпірично встановлено, що в інтервалі температур  $15 - 25^\circ\text{C}$  за зростанням температури на  $1^\circ\text{C}$  показник заломлення зменшується на  $0,0005$ :

$$n^t_D = n^{20}_D - (20 - t) \cdot 0,0005 \quad (4.13)$$

За зростання температури показник заломлення зменшується, що зумовлено зменшенням густини розчину і, отже, збільшенням швидкості поширення світла.

#### 4.5. Практичне вимірювання показника заломлення

У лабораторній практиці показник заломлення вимірюють за допомогою рефрактометра типу Аббе, (рис. 4.4).



Рис. 4.4. Рефрактометр Аббе

Головною частиною рефрактометра (рис. 4.5) є дві прямокутні призми, сполучені діагональними площинами (2, 4). Верхня скляна призма з матовою гіпотенузною гранню є освітлювальна (2), нижня – вимірювальна (4). Біле поліхроматичне світло (денне або електричне) спочатку потрапляє на дзеркало (1), яке знаходиться під призмовим блоком, відбивається від нього і входить в освітлювальну призму (2), від матової грані якої інтенсивно відбивається. Перше заломлення відбувається на межі освітлювальна призма (2) – розчин речовини (3).

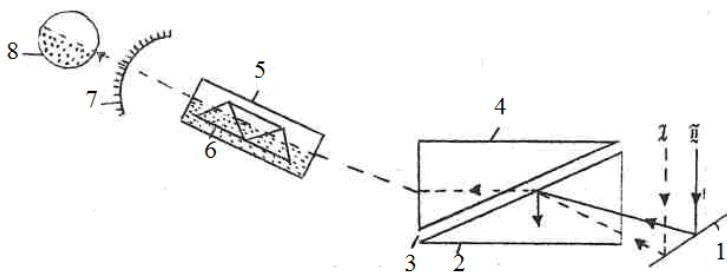


Рис. 4.5. Принципова схема рефрактометра Аббе:

1 – дзеркало; 2 – освітлювальна призма; 3 – досліджувана речовина; 4 – вимірювальна призма; 5 – зорова трубка; 6 – призма Амічі; 7 – шкала рефрактометра; 8 – об’єктив окуляра.

Друге – на межі розчин речовини (3) – вимірювальна призма (4) (промінь I на рис. 4.5). Потім заломлений промінь потрапляє в зорову трубку (5) і об’єктив окуляру (8). Такий шлях проходять усі промені світла, які падають під кутом меншим, ніж граничний кут  $\varphi$ . Повертаючи призмовий блок відносно джерела світла (маховик зліва) можна домогтися такого його положення, коли кут падіння світла  $\alpha$  на освітлювальну призму стане рівним або більшим граничного кута  $\varphi$ . Тоді світло не потрапить ні в розчин, ні в вимірювальну призму, ні в зорову трубку, ні в окуляр внаслідок повного внутрішнього відбиття (промінь II, рис. 4.5). Якщо на шляху променів, що виходять з вимірювальної призми, поставити зорову трубу, то нижня половина її поля зору буде темна, а верхня залишиться світлою. При цьому положенні межа світлотіні визначається променем, відповідним граничному куту  $\varphi$ . Іншими словами, якщо  $\alpha < \varphi$ , то поле зору в окулярі

буде освітленим, якщо  $\alpha \geq \varphi$  – поле зору в окулярі буде темним. Межа поділу світла і тіні відповідає умові  $\alpha = \varphi$ . При вимірюванні показника заломлення кут нахилу призми відносно дзеркала міняють доти, поки межа поділу темної і світлої половин не буде встановлена точно на перехресті окуляра (8). Значення показника заломлення знімають за шкалою (7). В полі зору об'єктива одночасно видні перехрестя (візирний хрест), межа поділу світла і тіні та шкала показників заломлення з візирної лініїю (рис. 4.6), які жорстко зв'язані з призмивим блоком



Рис. 4.6. Поле зору об'єктива рефрактометра

Рефрактометрію використовують для ідентифікації речовин, їх чистоти, визначення концентрації речовин у розчинах. Ідентифікацію проводять шляхом порівняння вимірних і табличних значень показників заломлення. Визначення концентрації речовини здійснюють або методом градуйованого графіка, або розрахунковим методом.

### Контрольні запитання

1. На вимірюванні якого показника ґрунтується рефрактометрія?
2. Які фактори і яким чином впливають на показник заломлення?
3. Що називається абсолютним і відносним показниками заломлення середовища та який їх фізичний зміст?
4. Що таке явище повного внутрішнього відбиття?
5. Який кут називається граничним кутом?
6. Способи визначення концентрацій у рефрактометрії.
7. В яких координатах будують калібрувальний графік у методі рефрактометрії? Що таке рефрактометричний фактор?

## Лабораторна робота 8. Рефрактометричне визначення концентрації розчину

*Методика виконання роботи:* Графічна залежність показника заломлення від концентрації речовини виражається прямою, яка проходить через початок координат. Тому для визначення концентрації розчину застосовується метод калібрувального графіка, який будують для серії стандартних розчинів. Для розчинів речовини різної концентрації  $C_1, C_2, C_3, C_n$  (вказаної викладачем), наприклад спирту, глюкози, солі тощо, визначити показники заломлення ( $n$ ). Побудувати графіки залежності (калібрувальний графік) показник заломлення – концентрація ( $n = f(c)$ ). Визначити показник заломлення для розчину цієї ж речовини невідомої концентрації  $n_x$ . За калібрувальним графіком знайти його концентрацію  $C_x$ .

*Обладнання і реактиви:* кристалічний порошок глюкози, вода, набір скляного посуду, рефрактометр Аббе.

*Хід визначення*

1. Готують стандартні розчини вуглеводів, наприклад з масовою часткою розчиненої речовини 2,5 %, 5 %, 10 %, 15 %, 20 % глюкози.
2. Вимірюють за допомогою рефрактометра показник заломлення дистильованої води та стандартних розчинів глюкози.
3. За даними вимірювань будують залежність  $D = f(C)$  розчину глюкози.

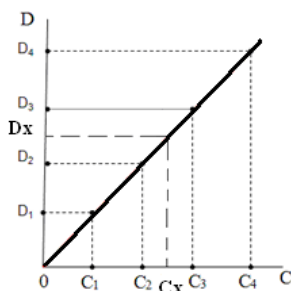


Рис. 4.7. Концентраційна залежність оптичної густини розчину глюкози

4. Готують 2 – 3 розчини вуглеводів з відомою концентрацією для відпрацювання методики. Вимірюють показник заломлення, за графіком визначають концентрацію розчиненої речовини і знаходять відносну похибку вимірів. Якщо похибки вимірів більше 5 %, перевіряють лінійну залежність показника заломлення від концентрації вуглеводню.

5. Вимірюють показники заломлення досліджуваних розчинів і за графіком визначають концентрацію. Заповнюють таблицю.

№ за/п	Речовина	$\omega, \%$	$n_{20}^D$
--------	----------	--------------	------------

6. Після закінчення роботи промивають дистильованою водою приземний блок і висушують його.

**Висновок:** (навести основні отримані результати і пояснити їх).

### Лабораторна робота 19. Визначення масової частки етанолу в водно-спиртових розчинах рефрактометричним методом

Рефрактометричним методом можна визначати концентрацію спирту в розчинах в межах 1 – 70 %. Тому, що лише в цих межах концентрація лінійно зростає з ростом концентрації спирту. При визначенні більш концентрованих розчинів їх треба попередньо розбавляти, а за обчислення концентрацій враховувати розбавлення.

*Методика виконання роботи:* На призму рефрактометра наносять 4 – 5 крапель спиртово-водного розчину, і вимірюють показник заломлення. У таблиці знаходять відповідне значення показника заломлення і визначають концентрацію спирту в суміші. Якщо в таблиці воно відсутнє, його знаходять методом інтерполяції. Показники заломлення водно-спиртових розчинів за температури 20°C подані в таблиці 1.

Таблиця 1

$\omega, \%$ (спирту)	$(n_D^{20})$	$\omega, \%$ (спирту)	$(n_D^{20})$
1	1,33345	17	1,34209
2	1,33400	18	1,34270
3	1,33440	19	1,34330
4	1,33493	20	1,34390
5	1,33535	21	1,34452
6	1,33587	22	1,34512
7	1,33641	23	1,34573
8	1,33700	24	1,34634
9	1,33760	25	1,34697
10	1,33808	40	1,35500
11	1,33870	45	1,35700
12	1,33924	50	1,35900
13	1,33977	55	1,36060
14	1,34043	60	1,36180
15	1,34096	65	1,36300
16	1,34158	70	1,36380

## Висновок.

### Лабораторна робота 10. Контроль якості приготованих розчинів

*Обладнання і реактиви:* розчини калій броміду, калій іодиду, кальцій хлориду, натрій гідрокарбонату, натрій саліцилату.

*Методика виконання роботи:*

Приготувати розчини відповідних реактивів певних концентрацій. Виміряти показники заломлення цих розчинів; порівняти їх значення з табличними даними і зробити висновок про якість приготованих розчинів. Якщо значення показника заломлення цих речовин укладаються у наведені межі, то приготовані розчини відповідають наведеним концентраціям

#### Контрольні запитання

1. Який фізичний зміст абсолютного та відносного показників заломлення?
2. Які фактори впливають на величину показника заломлення?
3. Який вигляд має залежність показника заломлення від концентрації речовини у розчині? За яких умов вона виконується?
4. Який фізичний зміст фактора показника заломлення? Як його можна обчислити з допомогою даних рефрактометрії?
5. Вказати залежність показника заломлення від концентрації речовин для багатокомпонентної суміші?
6. Вказати основні способи визначення концентрації речовин у двокомпонентному розчині за даними рефрактометрії?
7. Показник заломлення води  $n_D^{20}$  (H<sub>2</sub>O) = 1,3330, а розчинів кислоти аскорбінової з концентраціями C<sub>1</sub> = 4,41 % та C<sub>2</sub> = 6,36 % – n<sub>1</sub> = 1,3400, n<sub>2</sub> = 1,3430 відповідно. Для розчину, що аналізують, n<sub>x</sub> = 1,3442. Обчислити масову частку аскорбінової кислоти в розчині.

### Лабораторна робота 11. Ідентифікація речовин методом рефрактометрії

*Перед виконанням лабораторної роботи виконують завдання.*

1. Визначити молярну концентрацію розчину ацетону (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O), показник заломлення якого при 20<sup>o</sup>C дорівнює 1,3477, а густина

розчину – 0,9413 г/мл. Показник заломлення чистої води при 20°C становить 1,3333, стандартних 10 і 30 % розчинів ацетону відповідно – 1,3403 і 1,3537. Залежність  $n_D$  – C– лінійна.

2. Для визначення складу суміші вода – етанол при 20°C були визначені такі показники заломлення стандартних розчинів етанолу. Визначити вміст етанолу (у %, мг/л) в розчині, показник заломлення якого становить 1,3508. Густина розчину 0,965 г/мл.

Вміст етанолу, %	0	10	20	30	40
$n_D^{20}$	1,3333	1,3396	1,3470	1,3535	1,3580

**Показник заломлення** – одна з найважливіших фізичних характеристик речовини, який часто використовують для ідентифікації речовин, виявлення їх чистоти. Метод базується на залежності показника заломлення від природи речовини

*Обладнання і реактиви:* рефрактометр; піпетки (очні); спирт етиловий (або ацетон) для очищення призми рефрактометр; набір рідких речовин (метанол, етанол, гексан, бензен, ксилен, толуен) для дослідження.

*Виконання дослідження:*

### **Підготовка рефрактометра до роботи**

1. Перевірка і встановлення нуля (юстування приладу). Юстування проводять за дистильованою водою. Для цього відкривають верхню кришку камери, встановлюють вимірювальну призму горизонтально, обережно протирають її спиртом і після повного його випарування наносять декілька крапель дистильованої води. Закривають камеру. Вода повинна повністю заповнити проміжок між освітлюваною і вимірювальною призмами.

2. Встановлюють освітлюване дзеркало так, щоб поле зору було повністю освітлене. Окуляр виставляють на чітке зображення візирної лінії і шкали.

3. Візирну лінію шкали встановлюють на позначку показника заломлення дистильованої води  $n_D^{25} = 1,333$ . У зоровій трубці спостерігають межу світлотіні відносно точки перетинання двох візирних ліній. Межа повинна чітко проходити крізь цю точку перетину. За цю умовою визначають, що рефрактометр встановлено на нуль. Межу світлотіні підводять до точки перетину за допомогою лівого маховика. Якщо при юстуванні за дистильованою водою на перетинанні



двох візирних ліній отримали інше значення  $n_D^{25}$  води, то для всіх поточних вимірів показників заломлення здійснюють перерахунок.

**Вимірювання показника заломлення.** Відкривають камеру, встановлюють горизонтально вимірювальну призму, протирають її спиртом, витримують до повного його випаровування і наносять декілька крапель досліджуваного розчину. Закривають камеру. Лівим маховиком обертають камеру доти, доки межа світлотіні не встановиться на точці перетину візирних ліній. Правим маховиком ліквідують забарвленість (райдужність). За шкалою відраховують показник заломлення розчину.

*Хід роботи:*

1. Виміряють на рефрактометрі показники заломлення виданих сполук. Для цього кожен розчин наносять на призму приладу піпеткою (не можна торкатися до лінзи рефрактометра руками). Після кожного вимірювання призму очищають спиртом (ацетоном).
2. Кожне вимірювання повторюють 2– 3 рази, щоразу на призму рефрактометра додають свіжу краплю досліджуваної рідини. Знаходять середнє арифметичне значення показника заломлення. Отримані дані заносять до таблиці.

№ зразка	Показник заломлення ( $n_D^{20}$ )		Назва речовини
	Експериментальне значення	Табличне значення	

3. Порівнюють отримані результати вимірювань показника заломлення з довідковими даними (табл. 2) та ідентифікують видані для дослідження речовини.

Таблиця 2

Назва рідин	$n_D^{20}$	Мурашина кислота	1,3714
Ацетон	1,3588	Пропанол-1 (пропіловий спирт)	1,3854
Бензен	1,5011	Пропанол-2	1,3776
Бромобензен	1,6197	Толуол	1,4969
Бут-1-ол	1,3993	Хлоробензен	1,6598
Вода	1,3330	Етанол	1,3611
м-ксилен	1,4972	Метанол	1,3288
о-ксилен	1,5054	Гліцерол	1,4735
п-ксилен	1,4958	Гексан	1,3754

## Висновки

### Контрольні питання

1. Який фізичний сенс абсолютного та відносного показників заломлення?
2. Які фактори впливають на величину показника заломлення?
3. Який вигляд має залежність показника заломлення від концентрації речовини у розчині? За яких умов вона виконується?

## Тема 5. Нефелометричний і турбідиметричний методи аналізу

Нефелометричний і турбідиметричний методи використовують для аналізу суспензій, емульсій, різних зависей та інших каламутних середовищ.

**Суспензія або závisь** (від пізньолат. suspensio – підвішування) – дисперсна система з рідким дисперсійним середовищем та твердою диспергованою (дисперсною) фазою, частинки якої достатньо великі, щоб протидіяти броунівському руху. Прикладом суспензії є система «осад-вода».

**Емульсія** – дисперсна система з рідким дисперсійним середовищем та рідкою дисперсною фазою. Прикладом емульсії є система «масло-вода». Інтенсивність пучка світла, що проходить крізь каламутне середовище, зменшується за рахунок розсіювання і поглинання світла диспергованими частинками.

### 5.1. Нефелометричний метод аналізу

**Нефелометрія** – метод визначення концентрації речовини, що базується на вимірюванні інтенсивності світлового потоку, розсіяного диспергованими частинками під певним кутом (наприклад,  $90^\circ$ ). При проходженні світлового потоку крізь світлорозсіювальне середовище частинки цього середовища розсіюють світло в різних напрямках з тією ж довжиною хвилі, що і довжина хвилі падаючого світлового потоку. Якщо розміри часток  $r$ , що розсіюють світло, менші за довжину хвилі  $\lambda$  світла, яке розсіюється ( $r < 0,1 \lambda$ ), то таке світлорозсіювання називають релеєвським розсіюванням і воно підкоряється рівнянню Релея:

$$I_p = I_0 \left[ \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_2^2} \cdot \frac{NV^2}{\lambda^4 \cdot r^2} \right] \cdot (1 + \cos^2 \beta) \quad (5.1)$$

де  $I_p$  і  $I_0$  – інтенсивність світла, що розсіюється і падає, відповідно;  
 $n_1$  і  $n_2$  – показники заломлення дисперсної фази та дисперсійного середовища, відповідно;  
 $N$  – загальна кількість частинок, що розсіюють світло;  
 $V$  – об'єм однієї частинки;  
 $\lambda$  – довжина хвилі падаючого світла;  
 $r$  – відстань від частинки, що розсіює світло, до приймача розсіяного світла;  
 $\beta$  – кут між напрямком світла, що падає і розсіюється.

При дослідженнях певної дисперсної системи сталими величинами є показники заломлення  $n_1$  і  $n_2$  та значення  $r$  і  $\beta$  (зумовлені конструкцією обладнання). Тоді, за цих умов, рівняння (5.1) набуває вигляду:

$$I = k \cdot I_0 \frac{NV^2}{\lambda^4} \quad (5.2)$$

де  $k$  – коефіцієнт, що залежить від властивостей системи і типу приладу.

Множник  $1/\lambda^4$  вказує на швидке зростання інтенсивності розсіяного світла із зменшенням довжини хвилі падаючого світла. Оскільки червоне світло розсіюється менше будь-якого іншого світла за певних рівних умов, то різні сигнальні вогні (стоп-сигнали, вогні маяка тощо) роблять червоними. Серйозним ускладненням у практиці нефелометрії є те, що інтенсивність розсіяного світла суттєво залежить від об'єму частинок. Велике значення у зв'язку з цим набуває уніфікація методики приготування суспензії – суворе дотримання концентраційних і температурних умов, порядку та швидкості змішування розчинів, введення захисних колоїдів і т.п. При дотриманні цих умов об'єми частинок суспензії виходять приблизно однакові, а їх розмір цілком задовільно відтворюється від досліду до досліду. Концентрацію дисперсної фази  $C$  можна виразити числом частинок в одиниці об'єму:

$$C = N / N_A \cdot V_1 \quad (5.3)$$

де  $V_1$  – об'єм дисперсної системи (суспензії);  $N_A$  – стала Авогадро.

При сталих значеннях  $N_A$ ,  $V$ ,  $V_1$ ,  $\lambda$  отримаємо:

$$I_p = k \cdot I_0 C \text{ або } I_p / I_0 = k \cdot C \quad (5.4)$$

З рівняння (5.4) випливає, що інтенсивність розсіяного світлового потоку прямо пропорційна концентрації частинок, що знаходяться в

розчині. Введемо позначення:  $I_p/I_0 = T_{\text{умов}}$  – умовний коефіцієнт пропускання;

$-\lg I_p / I_0 = -\lg T = D_{\text{умов}}$  – умовна оптична густина.

З урахуванням цих позначень рівняння (5.4) набуває вигляд:

$$T_{\text{умов}} = k \cdot C \quad (5.5)$$

А після логарифмування рівняння (5.4)

$-\lg I_p / I_0 = D_{\text{умов}} = -\lg K - \lg C$

$$D_{\text{умовн.}} = B - \lg C \quad (5.6)$$

Лінійний градуований графік може бути побудованим як у координатах  $T_{\text{умов}}$  –  $C$  (рис. 5.1, а), так і в координатах  $D_{\text{умовн.}}$  –  $\lg C$  (рис. 5.1, б).

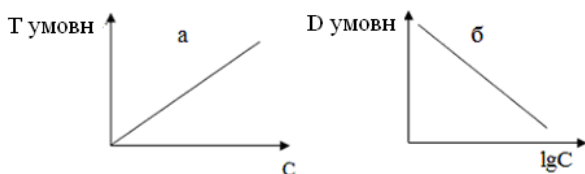


Рис 5.1. Види градуовальних графіків у нефелометрії

Нефелометрію використовують при визначенні сульфат-іонів у водних суспензіях барій сульфату або хлорид-іонів у водних суспензіях аргентум хлориду. Вимірювання проводять за допомогою нефелометрів – приладів, які аналогічні за конструкцією фотометрам, але мають пристрій для спостереження розсіяного світла під кутом  $90^\circ$  до напрямку променя, що падає. Похибка визначення концентрацій речовин нефелометричним методом може сягати 2 – 5 %.

## 5.2. Турбідиметричний метод аналізу

**Турбідиметрія** (від лат. turbidus – мутний) – метод кількісного аналізу, що ґрунтується на вимірюванні інтенсивності потоку світла, що пройшло крізь розчин, в якому містяться завислі частинки. Інтенсивність зменшується внаслідок поглинання і розсіювання світлового потоку. Турбідиметрія застосовується для аналізу суспензій, емульсій, каламутних розчинів. При турбідиметричних вимірах через світлорозсіювальне середовище пропускають світловий потік з інтенсивністю  $I_0$  і потім вимірюють його інтенсивність  $I$  після

проходження крізь світлорозсіювальне середовище. Джерело і приймач випромінювання знаходяться на одній лінії. При наявності частинок, що розсіюють світло (релеєвське розсіювання), вочевидь, що  $I < I_0$ . У такому випадку зниження інтенсивності світла, що пройшло крізь каламутний розчин, описується формулою аналогічною рівнянню Бугера-Ламберта-Бера:

$$S = \lg I / I_0 = \lg \cdot I_0 / I = k \cdot C \cdot l \quad (5.7)$$

де  $S$  – величина, що відіграє роль оптичної густини; іноді величину  $S$  називають каламутністю;

$k$  – коефіцієнт пропорційності, який залежить від розміру частинок дисперсійної фази, довжини хвилі падаючого світла;

$I, I_0$  – інтенсивність проходження крізь світлорозсіювальне середовище;

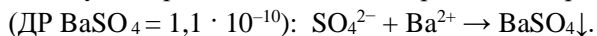
$C$  – концентрація частинок, що поглинають (розсіюють) світло, моль/л;

$l$  – товщина шару розчину, що поглинає (розсіює) світло, см.

Графічно залежність  $S$  від  $C$  має вигляд прямої, що проходить через початок координат. Отже, для визначення концентрації речовин у розчинах можна використовувати метод градуювального графіка. Для турбідиметричних вимірювань придатні прилади: колориметри, фотоколориметри, спектрофотометри (зелений світлофільтр). Порядок вимірювань збігається з порядком фотоколориметричних вимірювань. Кількісні визначення проводять з використанням калібрувальної кривої. Турбідиметричний метод має високу чутливість, але його застосування обмежене у зв'язку з тим, що на світлорозсіювання дуже впливає розмір часток, тому при порівнянні стандартів і проби необхідне суворе дотримання ідентичності умов. Метод менш чутливий порівняно з нефелометрією. Похибка визначення концентрації турбідиметричним методом може бути більшою за 5 %.

## **Лабораторна робота 12. Визначення вмісту йонів $SO_4^{2-}$ у досліджуваних розчинах нефелометричним методом аналізу**

*Принцип методу:* Йони  $Ba^{2+}$  та  $SO_4^{2-}$  утворюють дисперсну систему малорозчинного в кислих розчинах барій сульфату



Для забезпечення вибірковості визначення сульфатів відносно карбонатів, фосфатів, хроматів реакцію проводять у кислому середовищі.

*Обладнання і реактиви:* фотометр ЛМФ–72, технохімічні терези, мірні колби об'ємом 100 мл, 500 мл, мірні пальчики, піпетки на 1 мл, 2 мл, циліндр на 25 мл, желатин, барій хлорид ( $\text{BaCl}_2$ ) кристалічний, розчин сульфатної кислоти ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) з молярною концентрацією еквівалентів 0,05 моль/л.

### **Приготування розчинів:**

*Насичений розчин барій хлориду.* Розчиняють при нагріванні 4,4 г  $\text{BaCl}_2$  у 10 мл води, утворений розчин охолоджують, фільтрують.

*Приготування розчину желатину.* У 25 мл води, нагрітої до  $60^\circ\text{C}$ , розчиняють 0,1 г желатину. Утворений розчин охолоджують, фільтрують. Желатин є стабілізатором суспензії.

У колбу об'ємом 500 мл наливають 104 мл розчину сульфатної кислоти з молярною концентрацією еквівалентів 0,05 моль/л, доводять до мітки водою і перемішують. Такий розчин містить 0,5 мг йонів  $\text{SO}_4^{2-}$  у 1 мл. Цей розчин служить вихідним (еталонним) для готування стандартного розчину. У дві мірні колби об'ємом 100 мл поміщають по 2 мл розчину барій хлориду, розбавляють трохи водою і додають по 3 мл 0,4 % розчину желатину. Потім при перемішуванні в колбу з стандартним розчином, додають таку кількість сульфатної кислоти, щоб у ній утримувався 1 мг йонів  $\text{SO}_4^{2-}$ . Одночасно в іншу колбу з досліджуваним розчином додають довільну (але відому) кількість йонів  $\text{SO}_4^{2-}$ . Об'єм обох розчинів швидко доводять до мітки і вміст колб старанно перемішують. Через 3–5 хвилин розчини переносять у кювети нефелометра (30 мм) і проводять вимірювання. Якщо похибка виміру не перевищує 2 %, то проводять експериментальні вимірювання.

### **Робота з фотометром ЛМФ-72**

1. Для переключення приладу в режим нефелометрії перемикач «вид роботи» і ручку переключення кювет витягають на себе до упору.
2. Вмикають прилад у мережу. Натискають кнопку «струм» і «розширювач». Прилад прогрівають 30 хвилин.
3. Ручку «чутливість» (грубо, точно) обертанням проти годинникової стрілки встановлюють у нульове положення (до упору).
4. Для вимірювань використовують 3 прямокутні кювети.

5. Кювети заливають розчином до мітки, беручи кювети за верхні кути; стінки кювет старанно протирають фільтрувальним папером.
6. У кюветне відділення вміщують кювету з дистильованою водою. Ручкою «встановлення 0» (грубо, точно) стрілку приладу сполучають із «0» шкали.
7. Поміщають кювету зі стандартним розчином у кюветну камеру, обертанням ручки «установлення 100» проти годинникової стрілки і «чутливість» (грубо, точно) по годинниковій стрілці сполучають стрілку приладу з кінцевою точкою шкали (100).
8. Операції 6, 7 повторюють 3– 4 рази до одержання сталого показника «0» і «100». Щоразу, замінюючи кювету у кюветній камері, необхідно зачекати 2 хвилини, а потім знімати покази приладу.
9. У кювету 3 заливають досліджуванний розчин, поміщають її в прилад, знімають покази шкали.
10. Розраховують концентрацію досліджуваного розчину стосовно стандартного, вважаючи концентрацію стандартного розчину за 100.
11. По закінченні вимірів кювети промивають дистильованою водою, протирають зсередини фільтрувальним папером. Прилад вимикають із мережі.
12. Дані заносять у таблицю

V, мл	0,15	0,25	0,40	0,75
D <sub>удавана</sub>	0,350	0,257	0,196	0,654

### Результати визначення іонів $\text{SO}_4^{2-}$

Будують калібрувальний графік в координатах V, мл – D<sub>удавана</sub>. За графіком визначають вміст іонів  $\text{SO}_4^{2-}$ , за умови, коли значення оптичної густини D<sub>x</sub> становить 0,457.

Дані заносять у таблицю.

№ за/п	Кількість іонів $\text{SO}_4^{2-}$ , мг		Похибка, %
	Взято	Знайдено	
Випробування методики			
1			
2			
Контрольні задачі			
1			
2			

### Висновки.

### Лабораторна робота 13. Визначення концентрації йонів $\text{Cl}^-$ методом нефелометрії

*Мета роботи:* Приготування суспензії  $\text{AgCl}$  і визначення концентрації йонів  $\text{Cl}^-$ . Нефелометричне визначення хлоридів полягає в їх осадженні розчином аргентум нітрату ( $\text{AgNO}_3$ ). Утворений осад аргентум хлорид ( $\text{AgCl}$ ) виділяється у вигляді стійкої каламуті.

*Обладнання і реактиви:* нефелометр НФМ, або фотоелектроколориметр марки ФЕК – Н – 54, 0,5 % розчин желатину, 0,1 М розчин нітратної кислоти, розчини аргентум нітрату, калій хлориду.

*Приготування розчинів:*

*Розчин желатину:* 0,5 г желатину розчиняють у 100 мл води і нагрвають. Утворений розчин фільтрують і добувають осад. 0,1М розчин нітратної кислоти.

*Аргентум нітрат.* Наважку 0,8495 г  $\text{AgNO}_3$  розчиняють в 1 л дистильованої води.

*Стандартний розчин калій хлориду.* Наважку 0,1  $\text{KCl}$  розчиняють в мірній колбі на 500 мл і доводять дистильованою водою до об'єму 1 л.

*Виконання роботи:* Досліджуваний розчини переносять у мірну колбу об'ємом 100 мл, доводять дистильованою водою до мітки, ретельно перемішують. В мірну колбу об'ємом 50 мл послідовно поміщають 5 мл досліджуваного розчину, 10 мл нітратної кислоти, 2 мл желатину, 10 мл  $\text{AgNO}_3$ , доводять об'єм до мітки. Ретельно перемішують. Через 5 хвилин розчин переносять в кювету нефелометра і виміряють розсіювання світла не менше 3 рази. Аналогічно готують серію стандартних розчинів. Для цього мікропіпеткою відбирають 2, 4, 6, 8 мл стандартного розчину і обробляють за наведеною вище методикою. За отриманими даними будують калібрувальний графік. По осі абсцис відкладають концентрацію йонів  $\text{Cl}^-$  (мг/мл) а по осі ординат – покази шкали нефелометра. За даними калібрувального графіка визначають вміст йонів  $\text{Cl}^-$

**Висновок.**



## Лабораторна робота 14. Визначення каламутності, прозорості водопровідної і річкової води

**Каламутність** води зумовлена наявністю в ній дрібнодисперсних і колоїдних речовин неорганічного та органічного походження – мулу, силікатної кислоти, алюміній та ферум(II, III) гідроксидів, органічних колоїдів, різноманітних мікроорганізмів, планктону, які здатні залишатися у водному середовищі в зваженому стані, і є величиною, зворотною прозорості. При великому вмісті у воді зважених речовин (більше 2 мг /л) для характеристики води цілком достатньо визначати **прозорість**. При вмісті завислих речовин менше 2 мг /л визначення прозорості важко через необхідність застосування трубок великої довжини. У цих випадках користуються визначенням **каламутності**, яке полягає в порівнянні каламутності випробуваної води з мутністю стандарту, що містить певну кількість зважених речовин.

Каламутність вимірюють методами турбідиметрії або нефелометрії порівнянням відповідно світлопоглинання чи світлорозсіювання проби зі стандартними суспензіями  $\text{SiO}_2$ . Каламутність визначають у день відбирання проби, але не пізніше ніж через 1 добу після її відбирання. Зберігають пробу в темряві. Для гальмування біохімічних процесів у пробу додають 1–2мл хлороформу на 1 л води.

**Турбідиметричне визначення.** У кювету з відповідною товщиною поглинаючого шару вносять добре збовтану пробу води й відразу вимірюють оптичну густину фотоелектроколориметром з червоним світлофільтром. Якщо оптична густина поступово зменшується внаслідок осідання каламуті, то відмічають її максимальне значення. Розчином порівняння є дистильована вода. Аналізуючи забарвлені проби води, каламутність усувають центрифугуванням, від отриманого значення оптичної густини віднімають значення оптичної густини центрифугованої проби води. Каламутність проби води визначають за калібрувальним графіком і виражають у мг  $\text{SiO}_2$  г/л.

*Побудова калібрувального графіка.* Для побудови калібрувального графіка в кювету з однаковою товщиною поглинаючого шару послідовно наливають розчини суспензій  $\text{SiO}_2$ , приготовлених за даними табл. 1, і вимірюють їх оптичні густини. Будують графічну залежність у координатах оптична густина – концентрація  $\text{SiO}_2$  (мг/л).

Кювету підбирають так, щоб максимальна оптична густина не перевищувала 1,00.

**Нефелометричне визначення.** Вимірюють інтенсивність ефекту Тіндаля у відбитому світлі, що зумовлено наявністю у воді твердих часточок каламуті. Каламутність необхідно визначити за калібрувальним графіком аналогічно методиці описаній вище.

*Обладнання і реактиви:* лабораторний посуд, набір реактивів, фотоелектроколориметр із червоним світлофільтром ( $\lambda = 670$  нм), нефелометр, кювети з товщиною поглинаючого шару 1–5см, силіцій(IV) оксид.

*Приготування досліджуваної суміші:*

Зразок силіцій(IV) оксиду масою 1,25 г розтирають в агатовій ступці, переносять у мірний циліндр і доливають 250 мл дистильованої води. Суміш добре збовтують і залишають на 24 год, після чого обережно відбирають зверху 230 мл суспензії. Для встановлення концентрації суспензії піпеткою відбирають 25 мл її, переносять у чашку з відомою масою, випарюють досуха, висушують при  $105^{\circ}\text{C}$  і зважують. За різницею мас розраховують кількість  $\text{SiO}_2$  у мг/мл. Далі розбавляють отриману суспензію дистильованою водою, готують стандартні суспензії з умістом 1,0 і 0,1 мг  $\text{SiO}_2$  в 1 мл.

Таблиця 1

Дані для приготування розчинів  $\text{SiO}_2$  для побудови калібрувального графіка (загальний об'єм 100 мл)

Об'єм стандартного розчину суспензії $\text{SiO}_2$ , мл		Концентрація $\text{SiO}_2$ , мг/л
0,1 мг $\text{SiO}_2$ /мл	1,0 мг $\text{SiO}_2$ /мл	
1,0	–	1,0
2,0	–	2,0
4,0	–	4,0
10,0	–	10,0
12,0	–	12,0
14,0	–	14,0
–	2,0	20,0
–	2,5	25,0
–	3,0	30,0
–	5,0	50,0
–	10,0	100,0

Результати визначення каламутності для

а) водопровідної води

D	0,148	0,163	0,197	0,212	0,246	0,268	0,298
Концентрація мг SiO <sub>2</sub> г/л.	0,9	1,12	1,15	1,18	1,22	1,24	1,27

б) річкової води

D <sub>max</sub>	0,563	0,622	0,723	0,7891	0,8123	0,9002	0,9997
Концентрація SiO <sub>2</sub> (мг/л).	1,52	1,59	1,68	1,74	1,81	1,88	1,96

## Висновки

### Лабораторна робота 15. Визначення масової частки сульфатів в грунтах турбідиметричним методом

#### Теоретичні основи методу:

Діапазон вимірювань масової частки йонів SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> у грунтах становить 20 – 100 мг/кг сухої проби включно. Метод вимірювання масової частки йонів SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ґрунтується на їх осадженні барій хлоридом (BaCl<sub>2</sub>) у вигляді суспензії барій сульфату (BaSO<sub>4</sub>).

Фотоколориметричним методом вимірюють оптичну густину суспензії барій сульфату, стабілізованої сумішшю етиленгліколю зі етиловим спиртом при довжині хвилі 315 нм. За градууювальною характеристикою визначають масову концентрацію йонів SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> у водній витяжці. Розрахунковим методом обчислюють масову частку SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> у вихідній пробі ґрунту. При виконанні вимірювань дотримуються таких умов: температура оточуючого повітря (20 ± 5)°C; атмосферний тиск 630 – 800 мм рт.ст.; відносна вологість повітря (T= 25°C) не – більше 80 %; напруга в електричній мережі (220 ± 20) В при частоті струму Гц (50 ± 1).

#### Експериментальна частина:

Готують розчини хлоридної кислоти 1:1, 5 % розчин BaCl<sub>2</sub>, стабілізуючий розчин BaCl<sub>2</sub> з етиленгліколем та етанолом, 0,5 % розчин NaOH, лужний розчин трилону Б, стандартний розчин з концентрацією сульфат-йонів 0,1 мг/мл.

*Хід визначення:*

Піпеткою відбирають 1 мл розчину з масовою концентрацією сульфат-іонів 10,00 мг/мл, переносять у мірну колбу місткістю 100 мл, доводять об'єм розчину до мітки дистильованою водою, ретельно перемішують. У пробірки піпетками відміряють по 5 мл кожного градувального розчину, додають по 1 краплі розчину хлоридної кислоти, по 5 мл стабілізуючого розчину. Розчини ретельно перемішують. Пробірки залишають для відстоювання на 40 хв. Одночасно готують холосту пробу. У пробірку піпеткою відміряють 5 мл дистильованої води, додають 1 краплю розчину хлоридної кислоти, 5 мл стабілізуючого розчину. Розчин ретельно перемішують. Пробірку залишають знову на 40 хв для відстоювання.

*Примітка.* Підготовка посуду до роботи: у пробірки та кювети поміщають на 1 годину в лужний розчин трилону Б, потім промивають водопровідною та дистильованою водою.

**Побудова градувального графіка** Виміряють оптичну густину стандартних розчинів та холостої проби за допомогою фотоелектроколориметра. При використанні КФК-3 вимірювання виконують при довжині хвилі 315 нм з використанням КФК – 2, світлофільтр 315 нм. Розчин порівняння – дистильована вода. Використовують кювети з робочою довжиною 20 мм. Від отриманих значень оптичної густини градувальних розчинів віднімають значення оптичної густини холостої проби. Для кожного значення масової концентрації сульфат-іонів треба виконують не менше п'яти паралельних вимірювань оптичної густини відповідно до кількості градувальних розчинів у серії. За методом найменших квадратів розраховують параметри лінійної градувальної характеристики: оптична густина  $D(\lambda)$ , Б – масова концентрація сульфат-іонів  $\rho_{гр}$ , мг/л, для діапазону градування від 4 мг/л до 20 мг/л включно.

#### **Обробка результатів вимірювання.**

Результат одиничного вимірювання масової частки сульфат-іонів у вихідній пробі  $\omega_i$ , мг/кг знаходять за формулою:

$$\omega_i = \frac{\rho_{гр(i)} \cdot V}{m_i}$$

де  $\rho_{гр(i)}$  – масова концентрація сульфат-іонів у  $i$ -ій наважці проби, знайдена за допомогою попередньо розрахованих параметрів градувальної характеристики, мг/л;

$V$  – об'єм води дистильованої, взятий для водної витяжки, мл (1 мл);

$m_i$  – маса  $i$ -ої наважки проби ґрунту, г (5 г);

$m_1 = 4,8989$  г;  $m_2 = 4,9901$ г;  $m_3 = 5,0002$  г;

$i$  – номер наважки проби ґрунту,  $i = 1, 2$ .

Для побудови калібрувального графіка

$D_x = D - D_{\text{(холостої проби)}}$ ;  $D_{\text{(холостої проби)}} = 0,0135$

D	1,4689	1,5678	1,6126	1,7056	1,8341	1,9003
$D_x$						
$\rho_{\text{гр}(i)}$ МГ/Л;	4,55	4,78	5,12	5,45	6,01	6,35

№ досліджу	$M_{\text{наважки}}$	$D_x$	$\rho_{\text{гр}(i)}$
1		1,5135	
2		1,6004	
3		1,7765	
4		1,9765	

Результати обчислень за формулою (5.9) заокруглюють і записують до третьої значущої цифри. Результат вимірювань масової частки сульфат-йонів у вихідній пробі розраховують за формулою (5.8) як середнє арифметичне результатів 4 паралельних одиничних:  $\omega_1$ ;  $\omega_2$ ;  $\omega_3$ ;  $\omega_4$ .

**Приготування розчинів для побудови градувального графіка.** Приготування стандартного розчину з атестованим значенням масової частки. Розчин придатний до застосування при зберіганні в закоркованій пляшці в умовах лабораторії протягом 12 годин.

*Приготування 5 % розчину барій хлориду.* Наважку  $\text{BaCl}_2$  масою  $(5,0 \pm 0,1)$  г, зважену з точністю до 0,01 г, переносять у колбу на 100 мл, додають 50 мл дистильованої води, після розчинення об'єм доводять до мітки і ретельно перемішують.

*Приготування стабілізуючого розчину.* У склянку поміщають 100 мл розчину барій хлориду, додають 300 мл етиленгліколю та 300 мл етанолу і ретельно перемішують. Відбирають 70 мл досліджуваного розчину (або інший об'єм, достатній для вимірювання рН), доводять рН розчину до трьох розчином хлоридної кислоти. Витрачений об'єм хлоридної кислоти перераховують на об'єм залишкового розчину. До залишкового об'єму розчину додають розрахований об'єм розчину хлоридної кислоти. Перевіряють рН, значення якого не повинно виходити за межі 3,0–3,05. Розчин залишають на 2 доби для дозрівання,

після чого його можна використовувати для подальших визначень (протягом п'яти місяців).

*Приготування 0,5 % розчину натрій гідроксиду.* Наважку натрій гідроксиду масою ( $5,0 \pm 0,1$ ) г, відважену з точністю до 0,01 г, розчиняють при перемішуванні у склянці приблизно з 100 мл дистильованої води. Після охолодження розчин кількісно переносять у мірну колбу об'ємом 1000 мл, доводять об'єм розчину до мітки дистильованою водою і ретельно перемішують. Розчин придатний до застосування при зберіганні в закоркованій поліетиленовій склянці в умовах лабораторії протягом 6 місяців.

*Приготування лужного розчину трилону Б.* Наважку трилону Б масою ( $30,0 \pm 0,1$ ) г, зважену з точністю до 0,01 г, переносять у мірну колбу об'ємом 1 л, доводять об'єм до мітки розчином натрій гідроксиду. Розчин ретельно перемішують. Розчин придатний до застосування при зберіганні в закоркованій склянці в умовах лабораторії протягом 6 місяців.

*Приготування градуювальних розчинів.* У мірні колби об'ємом 100 мл відповідними піпетками відміряють необхідні (відповідно до таблиці 1) об'єми стандартного розчину, доводять об'єм розчинів до мітки дистильованою водою, ретельно перемішують. Для кожного значення  $\omega$  іонів  $\text{SO}_4^{2-}$  потрібно приготувати не менше 5 градуювальних розчинів. Таблиця 1. Кількість піпеток, об'єми стандартного розчину для приготування градуювальних розчинів, відповідні масові концентрації сульфат-іонів у цих розчинах

№ градуювального розчину	Номинальна місткість піпетки, мл	Об'єм піпетки, мл	Об'єм стандартного розчину, мл	$\omega (\text{SO}_4^{2-})$ у градуювальному розчині, мг/л
1	–	5	4	4
2	–	10	8	8
3	10; 2	–	12	12
4	10	10	16	16
5	20	–	20	20

**Висновки.**

## Лабораторна робота 16. Визначення розміру дисперсних систем методом спектру мутності (визначення розмірів жирових частинок у молоці)

*Обладнання і реактиви:* спектрофотометр СФ – 46, мірна колба (100 мл), піпетка, кювета (1 см), молоко, дистильована вода.

*Основи методу.* Турбідиметрія – метод, який базується на вимірюванні інтенсивності світла, яке пройшло через мутну систему, у той же час у методі нефелометрії вимірюється інтенсивність розсіяного світла ( $I_{\text{розс}}$ ). Конструкції приладів у найпростішому візуальному варіанті мало відрізняються. Зовні метод турбідиметрії безбарвних мутних колоїдних розчинів виглядає як вимірювання поглинання світла істинних розчинів.

Значення мутності можна розрахувати із значень поглинання світла (оптичної густини), виміряних за допомогою стандартного спектрофотометра або фотоелектроколорметра

$$\tau = 2,303 \cdot D / l \quad (5.10)$$

$\tau$  – мутність;  $D$  – оптична густина;  $l$  – товщина кювети.

Дані про мутність, отримані турбідиметрично і нефелометрично, використовують при розв'язуванні задач. Дуже важливим є метод вивчення спектра мутності, у якому характер залежності мутності від довжини хвилі сам по собі дає інформацію про розміри частинок. Для великих розсіюючих частинок рівняння Релея не виконується. Але для обмеженої області довжин хвиль добре виконується рівняння, Ангстрема. Побудувавши за експериментальними даними залежності  $\lg \tau$  (або  $\lg D$ ) від  $\lg \lambda$  можна пересвідчитися у виконанні співвідношення Ангстрема, а також визначити значення  $n$ . Маючи у своєму розпорядженні відомості про значення показників заломлення  $n$  і  $n_0$  можна за спеціальними таблицями визначити розміри частинок (для полідисперсної системи середній розмір частинок) та їх концентрацію. Метод спектра мутності дуже корисний при дослідженні погано визначуваних систем. Під поганою визначуваністю розуміють відсутність надійних попередніх даних про розміри, форму, концентрацію і показник заломлення.

### Хід роботи:

1. Оознайомлення з роботою спектрафотометра.
2. Приготування розчину молока.
3. Вимірювання оптичної густини  $D$  розчину молока за різних довжин хвиль
4. Розрахунок величини мутності  $\tau$ .
5. Побудова залежності  $\lg D = f(\lg \lambda)$  або  $\lg \tau = f(\lg \lambda)$  для визначення величини показника мутності  $n$
6. Обчислення радіуса частинок дисперсії.

#### Порядок виконання роботи:

Для приготування досліджуваного розчину цільне молоко розбавляють у 40 – 50 разів. Для цього у мірну колбу на 100 мл відбирають піпеткою 0,2 – 0,25 мл молока доводять до мітки дистильованою водою. Оптичну густину визначають за допомогою спектрафотометра СФ–46 (вимірювання проводять за допомогою фотоелекроколориметра ФЕК–56М. Для вимірювання використовують кювети довжиною 1 см. В утримувач кювет кюветної камери вміщують дві кювети: одну з дистильованою водою, яку використовують як дисперсійне середовище, іншу – з розчином, який досліджують. Вимірювання проводять при закритій кришці кюветної камери. Вимірюють оптичну густину за довжини хвиль 400 – 900 нм. Результати заносять в таблицю. Для кожної довжини хвиль  $\lambda$  знаходять значення мутності  $\tau$  за співвідношенням  $\tau = 2,303A / l$

$l$  – товщина шару, як дорівнює довжині кювети.

#### Результати заносять в таблицю

$\lambda$ , нм	$\log \lambda$	$D$	$\log D$	$\tau$	$\log \tau$

Будують графіки в координатах  $\log D = f(\log \lambda)$  або  $\log \tau = f(\log \lambda)$ , які за рівняннями  $\log D = \text{const}1 - n \log D$ ,  $\log \tau = \text{const} - \log \lambda$  є прямими лініями.

При кімнатній температурі показник заломлення частинок жиру в молоці та показник заломлення води становить – 1,45 і 1,33.



п	$\alpha$	п	D	п	$\alpha$
3,341	1,0	2,428	2,8	2,090	4,6
3,056	1,2	2,297	3,0	2,064	4,8
2,766	1,4	2,217	3,2	2,049	5,0
2,531	1,6	2,200	3,4	2,045	5,2
2,409	1,8	2,214	3,6	2,046	5,4
2,422	2,0	2,218	3,8	2,036	5,6
2,512	2,2	2,196	4,0	2,007	5,8
2,575	2,4	2,158	4,2	1,969	6,0
2,543	2,6	2,121	4,6	1,944	6,2

### **Визначення масової частки білків нефелометричним методом**

*Обладнання та реактиви:* лабораторний посуд: конічні колби об'ємом 250 – 300 мл, мірні колби об'ємом 50 мл, піпетки на 5 та 50 мл, апарат для струшування, фотоелектроколориметр, центрифуга. сульфосаліцилова кислота.

#### ***Хід роботи.***

*Підготовка до випробувань.*

Наважку подрібненої середньої проби масою 0,5 г зважують на аналітичних терезах з точністю до 0,001 г і поміщають в конічну колбу об'ємом 250 – 300 мл з притертим корком. В колбу додають 50 мл розчину натрій гідроксиду з концентрацією 0,05 моль/екв/л.

*Проведення випробувань.* Закрити корком колбу струшують на механічному струшувачі протягом 1 хв. Потім витяжку центрифугують 10 хв при частоті обертання 600 об/хв. Далі 5 мл прозорого центрифугату переносять в мірну колбу об'ємом 50 мл і вміст колби доводять до мітки сульфосаліциловою кислотою.

При нефелометричному визначенні отримання правильних результатів в значній мірі залежить від методики одержання суспензії, особливо від порядку змішування розчинів, швидкості змішування. Тому після додавання сульфосаліцилової кислоти колбу швидко перевертають 2–3 рази, розчин наливають в п'ятиміліметрову кювету та вимірюють оптичну густину розчину при довжині хвилі 550 нм, оскільки частини білка швидко агрегують. Вміст білка визначають за калібрувальною кривою досліджуваного зразку.

*Проведення випробувань.* Для виділення забарвленого розчину вміст колби переносять у центрифужні склянки і 10 хвилин центрифугують при частоті обертання 4500 об/хв. Прозорий центрифугат поміщують в п'ятиміліметрову кювету фотоелектроколориметра і вимірюють оптичну густину. За розчин порівняння використовують дистильовану воду. За величиною оптичної густини на калібрувальній кривій знаходять вміст білків у наважці (в мг).

*Опрацювання результатів, визначення похибки.* Масову частку білків в сухих речовинах борошна розраховують за формулою:

$$X = \frac{\alpha \cdot 100 \cdot 100}{(H \cdot 1000(100 - W))} = \frac{\alpha \cdot 100}{(H(100 - W))} \quad (5.11)$$

$\alpha$  – кількість білка в наважці борошна, знайдена за калібрувальною кривою, мг;

$H$  – наважка досліджуваної сировини, г;

$W$  – вологість досліджуваної сировини, %.

*Побудова калібрувальної кривої:* калібрувальну криву будують за зразками борошна з різним умістом білка в діапазоні, який зустрічається в реальних умовах ( від 8 до 20 %). Відбирають не менше 10 зразків з інтервалом вмісту білків не більше 1 %. Потім проводять визначення оптичної густини білкових витяжок всіх зразків за вище наведеною методикою і будують криву, відкладаючи на осі абсцис значення оптичної густини, а на осі ординат – вміст борошна в наважці (мг). Одержані результати порівнюють зі стандартами.

## **Висновки**

### **Контрольні запитання**

1. Навести основний закон світлорозсіяння (рівняння Релея) і охарактеризуйте величини, які входять до нього.
2. Які умови треба дотримувати для забезпечення достатньої точності нефелометричних і турбідиметричних визначеннях?
3. Як пов'язана інтенсивність світла, яке пройшло через суспензію, з концентрацією речовини, що аналізується, в турбідиметричному методі?
4. Назвати переваги та недоліки методів нефелометрії та турбідиметрії?
5. Чим відрізняються між собою нефелометрія і турбідиметрія.
6. Які прилади використовують при нефелометричних вимірюваннях? Наведіть оптичну схему нефелометра.

7. Вказати властивості розчинів, які вимірюють у методах турбідиметрії і нефелометрії?
8. Навести основне рівняння, яке використовують в турбідиметрії, і вказати величини, що входять в це рівняння.
9. Вказати переваги і недоліки методів нефелометрії і турбідиметрії.

## Тема 6. Хроматографічні методи аналізу

Хроматографія – гібридний аналітичний метод, в якому поєднуються метод розділення і метод визначення.

Хроматографічні методи посідають особливе місце серед ефективних методів аналітичного аналізу, оскільки дуже широко використовуються завдяки своїй універсальності – дозволяють провести аналіз складних неорганічних та органічних речовин, що перебувають у газуватому, рідкому і навіть твердому агрегатному стані. Новітніми хроматографічними методами можна проаналізувати газоподібні, тверді і рідкі речовини з молекулярною масою від 1 до 106. Це один із найважливіших аналітичних методів. *Хроматографія* – динамічний процес і метод розділення сумішей, що ґрунтується на розподіленні речовини між двома фазами, одна з яких нерухома, а інша – рухома, і пов'язаний з багатократним повторенням актів сорбції і десорбції. *Нерухома фаза* – фаза, яка в хроматографічному шарі є нерухомою (активний твердий адсорбент, або гель, або плівка рідини, нанесена на твердий інертний носій). Нерухома фаза може бути завантажена в колонку, нанесена у вигляді шару, розподілена у вигляді плівки. Функція нерухомої фази – сорбувати, утримувати речовини. Для будь-якої нерухомої фази використовується також термін «хроматографічний шар». *Рухома фаза* – потік газу або рідини, який проходить (фільтрується) крізь шар сорбенту, функція рухомої фази – розчиняти в собі речовини і переміщувати їх. Рухому фазу, що вводиться в шар нерухомої фази, називають елюентом, а рухому фазу, що виходить з колонки і містить розділені компоненти, – елюатом. Рухома фаза включає частину зразка суміші, що міститься в цій фазі. Компоненти аналізованої суміші (сорбат) разом з рухомою фазою пересуваються уздовж стаціонарної фази (сорбенту). Її зазвичай поміщають в скляну або металеву трубку, що називають колонкою.

Хроматографічна колонка складається з скляної чи металевій трубки, що наповнена подрібненим сорбентом – речовиною, яка поглинає компоненти суміші, а просування рухомої фази (рідини чи газу) через шар нерухомої фази здійснюється за рахунок різниці тиску на кінцях цієї трубки. У всіх випадках компоненти аналізованої суміші розподіляються між нерухомою і рухомою фазою. Залежно від сили взаємодії з поверхнею сорбенту (за яким-небудь механізмом) компоненти переміщуються уздовж колонки з різною швидкістю. Одні компоненти залишаються у верхньому шарі сорбенту, інші, з меншим ступенем взаємодії з сорбентом, знаходяться в нижній частині колонки, деякі покидають колонку разом з рухомою фазою. Таким чином компоненти розділяються. Розділення компонентів суміші на хроматографічній колонці зумовлене їх різним утримуванням у нерухомій фазі. Молекули утримуються в результаті дії міжмолекулярних сил притягання або так званих сил Ван-дер-Ваальса, які мають електростатичну природу та виникають між сорбентом і сорбатом. Неоднаковий розподіл компонентів суміші між фазами створює умови, необхідні для їх розділення та подальшого визначення. Це призводить до утворення на виході з колонки окремих зон, кожна з яких містить компонент розділюваної суміші (рис. 6.1).

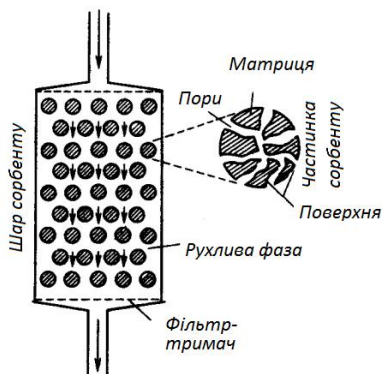


Рис. 6.1. Загальна схема хроматографічної колонки

За допомогою хроматографічного методу проводять якісний і кількісний аналіз досліджуваної речовини, концентрування речовин з дуже розбавлених розчинів; розділення складних сумішей органічних і неорганічних речовин на окремі компоненти; розділення і виділення рослинних і тваринних пігментів, ізотопів, рідкоземельних елементів та

інших речовин; очищення речовин від домішок; визначення молекулярної структури деяких сполук шляхом встановлення зв'язку між здатністю до сорбції і будовою даної речовини. Зміну концентрації речовин, що розділяються, по виходу з колонки фіксують у вигляді безперервної кривої – хроматограми (рис. 6.2).

### 6.1. Хроматограма та її характеристики

У сучасній хроматографії хроматограма – це графік залежності величини аналітичного сигналу (чи концентрації речовини/речовин) від часу проведення аналізу або об'єму рухомої фази (рис. 6.2.). Хроматограма може містити одну і більше кривих елюювання окремих компонентів (залежно від складу суміші). Криві елюювання ще називають хроматографічними піками. Хроматограма є аналітичним сигналом у хроматографічних елюентних методах аналізу. Газові хроматографи дають можливість фіксувати сигнал на виході з колонки на рухомій паперовій стрічці (діаграмі).

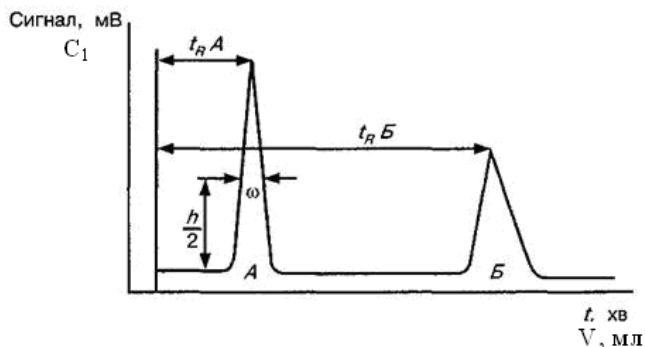


Рис. 6.2. Хроматографічна крива. А,В – піки відповідних компонентів,  $t_{R B}$ ,  $t_{R A}$  – час утримування речовин А і В;  $h/2$  – пів висота піка,  $\omega$  – ширина піка на його пів висоті.

Система координат для хроматограми така: по осі абсцис відкладають в основному об'єм газу-носія, що проходить через колонку, або при постійній його швидкості – час дослідження, пропорційний об'єму газу; по осі ординат – зміну концентрації компонента, що хроматографується по виходу його з колонки.

Основні параметри хроматограми (елюційні характеристики) – об'єм утримування і час утримування, є якісними характеристиками речовин, що хроматографуються, і використовуються для ідентифікації компонентів в складній суміші. Якісний аналіз оснований на вимірюванні цих величин, скільки параметри утримування хроматографічних піків не залежать від концентрації компонентів

Такий спосіб розділення використовують переважно в молекулярній рідинній та газовій хроматографії під час аналізу органічних речовин, і він дозволяє практично повністю розділити суміш на складові компоненти. Він є найбільш уживаним у високоефективній хроматографії і єдиним способом кількісного аналізу.

## **6.2. Якісний хроматографічний аналіз**

У якісному хроматографічному аналізі для розділення і виявлення катіонів та аніонів часто використовують плоскісну (паперову і тонкошарову) хроматографію, а також йонний обмін в колонках. Переваги площинних варіантів хроматографії – простота, експресність, наглядність розділення, легкість виявлення хроматографічних зон, можливість аналізувати мікрооб'єкти. Йонний обмін в колонках використовують для розділення катіонів і аніонів в складних сумішах.

## **6.3. Метод хроматографії на папері**

Паперова хроматографія – вид методу розподільної хроматографії, в якому носієм нерухомого розчинника служить очищений від домішок фільтрувальний папір. Цей метод набув велике значення в дослідженні білків, вуглеводів, жирів, антибіотиків, гормонів, каротиноїдів, алкалоїдів та багатьох інших природних сполук. Нерухомою фазою, зазвичай, є вода. Рухомий фазою служить органічний розчинник або суміш органічних рідин і води в різних співвідношеннях. Рухома і нерухома фази не повинні змішуватися. Для водорозчинних речовин в якості рухомої фази застосовуються органічні розчинники, воду або розчини електролітів, а неполярні органічні розчинники служать нерухомою фазою. Нерозчинні у воді речовини повинні хроматографуватися водними розчинами органічних речовин, а нерухомою фазою є неполярні органічні розчинники. Коли розчин (рухома фаза)

просувається уздовж аркуша паперу, головним чином за рахунок капілярних сил, то молекули пігментів розподіляються між двома фазами. Чим вище розчинність пігменту в рухомій фазі, тим далі він просувається по паперу разом з розчинником, і навпаки.

Для оцінки хроматографічної поведінки (рухливості) речовин в певних умовах використовують величину  $R_f$  (коефіцієнт рухливості), яка дорівнює відношенню відстані  $l$ , яку пройшла речовина, до відстані, що пройшов розчинник,  $L$ :

$$R_f = \frac{l}{L} \quad (6.1)$$

Коефіцієнт рухливості  $R_f$  можна визначити експериментально: на хроматограмі вимірюють відстань  $l$  від лінії старту речовини до центру плями (рис. 6.3.) і відстань від лінії старту до лінії фінішу розчинника –  $L$ .

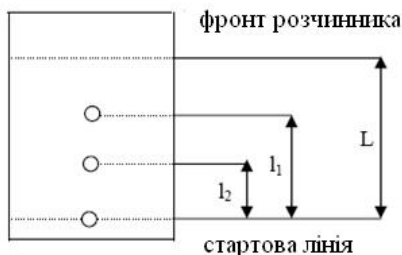


Рис. 6.3. Визначення коефіцієнта рухливості ( $R_f$ )

Величина  $R_f$  характеризує становище зони речовини на хроматограмі. Коефіцієнт рухливості лежить в межах  $R_f = 0-1$ . Оптимальне значення становить  $0,3 - 0,7$ .

На величину  $R_f$  впливають такі фактори: природа речовини, склад рухомої фази, тип паперу, температура, час хроматографування.

Умови хроматографування підбираються так, щоб величина  $R_f$  відрізнялася від нуля і одиниці. Для відтворюваності і сталих умов хроматографування приймають  $R_f = \text{const}$ . Розділення речовин практично можливо, якщо  $R_f(1) - R_f(2) \geq 0,1$ .

Паперові хроматограми одержують шляхом висхідного, нисхідного, горизонтального або радіального руху розчинника. При висхідній хроматографії рухома фаза переміщується знизу догори; рух рідини зумовлений капілярними силами.

При висхідній хроматографії паперову смужку підвішують вертикально; її нижній кінець, на який нанесена суміш пігментів, занурюють в розчинник. При цьому місце нанесення суміші повинне знаходитися вище рівня розчинника. Під час руху розчинника під дією капілярних сил вертикально вгору відбувається розділення розчинених речовин. При нисхідній хроматографії рух відбувається у протилежному напрямку під дією сил гравітації. У даному методі хроматографії верхній кінець паперової смуги з сумішшю пігментів, нанесених недалеко від кромки паперу, закріплюють в судині і розміщують у верхній частині камери. Нижній кінець паперу спускають вниз, але так, щоб він не торкався налитого на дні камери розчинника. В результаті дії капілярних сил і сили тяготіння розчинник починає пересуватися вниз по паперовій смузі, внаслідок чого відбувається розділення суміші. Метод паперової хроматографії дуже (визначають 10 – 20 мкг речовини з точністю 5– 7 %).

У горизонтальній або радіальній хроматографії розчинник підводиться до центру паперового диску, куди попередньо нанесена крапля аналізуемого розчину. Кільця на таких хроматографах мають форму еліпсів, оскільки швидкість руху розчинника залежить від орієнтації волокон паперу.

Недоліками методу є: можливість працювати тільки з малими кількостями речовини, так як при великих кількостях її плями на хроматограмі виходять розпливчастими і з розтягнутими «хвостами»; поділ відбувається повільніше, шар сорбенту нестійкий до агресивних реагентів.

### **Лабораторна робота 17. Аналіз катіонів за допомогою хроматографії на папері**

Методику проведення аналізу методом паперової хроматографії пояснимо на прикладі розділення і виявлення катіонів одномірним висхідним способом. Розділення проводять в циліндрах з притертим корком, оскільки треба уникати випаровування розчинника зі смужки хроматографічного паперу. Розчинник (суміш HCl – ацетон) завчасно вносять у циліндр для насичення атмосфери камери його парами.

*Хід визначення:* На відстані 2 см від краю паперової стрічки (2x20 см) олівцем проводять стартову лінію (рис. 6.4.). З капіляра в середині



цієї лінії наносять краплю досліджуваного розчину. Діаметр плями – 2–3 мм. Пляму обводять олівцем і висушують над пісчаною банею.

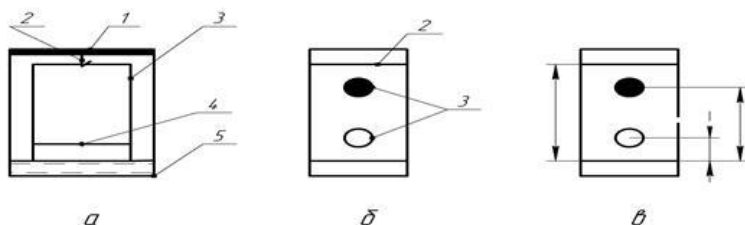


Рис 6.4. Проведення хроматографічного дослідження.

Стрічку хроматографічного паперу з нанесеною краплею досліджуваного розчину опускають в циліндр так, щоб її кінець був занурений у розчинник не більше ніж 0,5 см. Процес припиняють після того як розчинник пройде від лінії старту не менше як 10 см. Після цього паперову стрічку виймають, відмічають положення фронту розчинника і ретельно висушують стрічку над пісочною банею. Вимірюють відстань між стартовою лінією і фронтом розчинника  $L$  (рис.6.5.) і обчислюють експериментальне значення  $R_f$  для кожної плями.

Ідентифікацію кожного катіона проводять шляхом порівняння експериментального значення  $R_f$  з табличним (табл. 6.1)

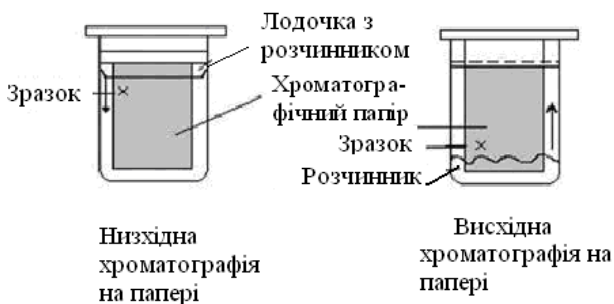


Рис. 6.5. Дослідження хроматограми

Крім того, таблиця дозволяє визначити, які катіони неможливо ідентифікувати за їх спільної присутності ( $R_f < 0,1$ ). Це, наприклад, суміші  $Ni^{2+}-Al^{3+}$ ,  $Zn^{2+}-Cd^{2+}-Bi^{3+}-Fe^{3+}$ .

Таблиця 6.1

Величини  $R_f$  деяких катіонів

Катіон	$R_f$	Катіон	$R_f$
$Cr^{3+}$	0,023	$Cu^{2+}$	0,7
$Ni^{2+}$	0,13	$Zn^{2+}$	0,94
$Al^{3+}$	0,15	$Cd^{2+}$	1,0
$Mn^{2+}$	0,25	$Bi^{3+}$	1,0
$Co^{2+}$	0,54	$Fe^{3+}$	1,0
$Pb^{2+}$	0,70		

Для більшої переконливості у присутності деяких катіонів відповідні зони на хроматограмі обробляють розчинами органічних і неорганічних реагентів-проявників (табл. 6.2)

Капіляром з реагентом для виявлення катіона торкаються тільки до області хроматограми на висоті розміщення зони даного компонента. Поява характерного забарвлення підтверджує присутність катіона в аналізованому розчині. При виявленні йонів  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  необхідно дотримуватися таких умов.

*Виявлення йонів  $Mn^{2+}$ .* Відповідну ділянку хроматограми обробляють 2 М розчинами NaOH,  $Mn(OH)_2$ , що утворюється в процесі реакції швидко окиснюється атмосферним киснем або  $H_2O_2$  до  $MnO(OH)_2$ ; потім додають краплю бензидину, він окиснюється і пляма синіє.

*Виявлення йонів  $Co^{2+}$ .* Комплекс  $Co(SCN)_4^{2-}$  – нестійкий, тому реакцію проводять за надлишку йонів ( $SCN^-$ ). Для проявлення зони, що містить йони  $Co^{2+}$ , на деяку ділянку хроматографічної смужки наносять краплину насиченого розчину  $NH_4NCS$  і краплю ацетону. Утворюється пляма синього кольору.

*Виявлення йонів  $Cr^{3+}$ .* Окиснюють сполуки хром(III) в хром(IV). Для цього готують у пробірці окиснювальну суміш: до краплі 2 М розчину NaOH додають краплю 3 % розчин  $H_2O_2$ . Краплину суміші наносять на ділянку хроматограми, що відповідає розміщенню зони хрому та додають краплю розчину бензидину. У присутності йонів  $Cr^{3+}$  пляма синіє.

*Хід роботи:* Смужку хроматографічного паперу шириною 2 см і довжиною, відповідною висоті посудини, кладуть на чисту поверхню і олівцем на папері креслять горизонтальну лінію старту на відстані 1 см

від краю. З раніше приготовленої ацетонової витяжки беруть капілярм невелику порцію екстракту і наносять її багато разів на стартову лінію хроматографічного паперу у вигляді плями діаметром не більше 1 см.

Папір підсушують на повітрі і нанесення повторюють 5 – 6 разів, щоб сконцентрувати пігмент і не допустити утворення великої плями. Висушивши смужку до повного зникнення запаху ацетону, поміщають її у вертикальному положенні в циліндр, на дно якого налита суміш бензену і бензину (3:1). Смужку підвішують на гачок так, щоб в розчинник був занурений тільки незабарвлений кінець, і щоб вона не торкалася стінок судини. У зв'язку з тим, що пігменти руйнуються на світлі, розділення проводять в темряві або при слабкому освітленні. Через 10 – 15 хвилин розчинник підніметься на 10 – 12 см. Пігменти розподіляються в наступному порядку: першим знизу адсорбується хлорофіл жовто-зеленого кольору, потім синьо-зелена зона хлорофілу а, вище – жовтий ксантофіл, каротин дуже швидко рухається і розташовується зверху смужки хроматографічного паперу у фронті розчинника, він має темно-жовтий колір. Після закінчення розділення пігментів хроматограму виймають, зразу ж відзначають межу підйому розчинника, так звану лінію фронту, висушують і розраховують значення  $R_f$  для кожного пігменту.

Таблиця 6.2

Реагенти для виявлення катіонів на хроматограмі

Катіон	Реагенти	Колір зони
Ni(II)	Диметилгліоксим, пари аміаку	Червоний
Mn(II)	Бензидин, 2М NaOH	Синій
Co(II)	Насичений калій тіоціонат	Синій
Cu(II)	Калій гексаціаноферат(II)	Червоно-бурий
Pb(II)	Калій іодид	Жовтий
Zn(II)	Дитизон в $CCl_4$	Червоний
Al (III)	Алізарин, пари аміаку	Рожевий
Cd(II)	Натрій сульфід	Жовтий
Fe(III)	Калій гексаціаноферат(II)	Синій
Bi (II)	Суміш 8-оксихіноліну і калій іодид	Оранжевий
Cr (III)	2 М NaOH, 3% розчин $H_2O_2$ , бензидин	Синій

*Завдання:* наклеїти хроматограму в зошит. Плями пігментів обвести відповідним за кольором олівцем (пігменти нестійкі, швидко руйнуються і втрачають колір). Відзначити у висновку переваги методу розділення пігментів за допомогою паперової хроматографії.

**Висновок.**

### **Лабораторна робота 18. Розділення та виявлення йонів $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ методом осадової хроматографії на папері**

*Обладнання і реактиви:* 5 % розчин тіосечовини, 0,1 М розчини: бісмут нітрату, ртуті(І) нітрату, нікель нітрату, реактив Чугаєва, концентрований розчин аміаку, фільтрувальний папір, скляні плички.

#### *1. Підготовка до аналізу.*

Фільтрувальний папір марки «синя стрічка» занурюють у 5 % розчин тіосечовини, виймають з розчину, дають можливість стекти надлишку розчину і висушують на повітрі.

*2. Проведення аналізу.* На приготованому папері підписують ділянки нанесення 0,1 М розчинів нітратів  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ . Спостерігають появу чорного забарвлення в зоні нанесення розчину ртуті(І) нітрату, жовтого забарвлення в зоні нанесення бісмут нітрату. Одержані після цього хроматограми промивають за допомогою капіляру 2–3 краплями дистильованої води. Кожну наступну краплю вносять після вбирання попередньої. Промивання повторюють до тих пір, поки розмір зони не збільшиться в 2–3 рази. Хроматограми підсушують і проявляють парами концентрованого розчину аміаку. У центрі хроматограми з розчином  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  спостерігають чорну пляму. Хроматограма з розчином  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  знебарвлюється. Хроматограму з розчином  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  обробляють за допомогою капіляра від центру до периферії реактиву Чугаєва. Спостерігають утворення зони червоного кольору. Потім одержують за аналогічною методикою хроматограму із сумішшю 0,1 М розчинів нітратів  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , проявляють її згідно описаної вище методики. Порівнюють хроматограми 0,1 М розчинів нітратів і досліджуваної суміші.

**Висновок:**

## Лабораторна робота 19. Ідентифікація риванолу методом тонкошарової хроматографії (ТШХ)

*Обладнання і матеріали:* реактиви: спиртовий розчин риванолу – 0,05 % (стандарт), досліджувані розчини; система розчинників: вода–оцтова кислота–етанол (5:10:15), хроматографічні камери, мікропіпетки, капіляри, хроматографічні пластинки, УФ-лампа.

### 1. Підготовка до аналізу.

Проведення тонкошарової хроматографії складається з наступних операцій:

#### *А. Підготовка хроматографічної камери.*

В хроматографічну камеру, що являє собою скляну посудину з притертою кришкою, вносять систему розчинників для хроматографування (рухома фаза), ретельно закривають камеру і залишають не менше ніж на 2 години для насичення.

#### *Б. Підготовка хроматографічних пластин.*

Хроматографічну пластинку розрізають на смуги будь – якої ширини у відповідності з розмірами камери. При необхідності, для активації поверхні сорбенту пластинки, її витримують в хроматографічній камері з ацетоном.

### 2. Проведення аналізу.

*А.* Нанесення розчинів речовин, що досліджуються. На попередньо підготовленій хроматографічній пластинці, на відстані 1–2 см від краю відмічають олівцем лінію «старт», а через 10 см лінію «фініш». На лінію старту точками позначають місця нанесення проб так, щоб між ними була відстань 2,5 – 3 см, а від краю смуги 1,5 – 2 см. На позначені місця мікропіпеткою або капіляром наносять стандарт і досліджувані розчини. Кожну наступну краплю розчину наносять після вбирання попередньої. Діаметр плями повинен бути не більше 0,5 см. Хроматографічну пластинку вносять в попередньо підготовлену камеру для хроматографування.

*Б.* Проявлення хроматограм і обчислення хроматографічних констант. Хроматографування закінчують, коли розчинник сягає лінії «фінішу». Пластинку висушують. Проявляють хроматограму в УФ–променях.

*В. Обробка результатів*

Знаходять центр плями і визначають величину  $R_f$  як відношення відстані від стартової лінії до центра плями і відстані від стартової лінії

до лінії фронту розчинника  $R_f = \frac{L_x}{L_p}$

де  $L_x$ ,  $L_p$  – відстань, яку пройшла речовина і розчинник відповідно

Результати аналізу заносять у таблицю:

№ розчину	$L_x$ , см	$L_p$ , см	$R_f$

## Висновок.

### Тема 7. Кінетичні методи аналізу

#### 7.1. Основні характеристики кінетичних методів аналізу

Методи визначення концентрацій речовин, засновані на вимірюванні зміни швидкості реакції, називаються кінетичними. Швидкість для хімічної реакції складу



пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин в степенях, які відповідають стехіометричним коефіцієнтам:

$$\omega = k C_X^x \cdot C_R^r \quad (7.1)$$

де  $\omega$  – швидкість реакції;  $k$  – константа швидкості реакції;  $C_X$  і  $C_R$  – відповідно концентрації реагуючих речовин.

Швидкості багатьох хімічних реакцій значно зростають при наявності невеликих кількостей визначених речовин (каталізаторів). Реакції за участю каталізаторів називаються каталітичними. Швидкість каталітичної реакції залежить від концентрації всіх складових реакції, у тому числі і від концентрації каталізатора  $Z$ :

$$v_Z = \chi C_X \cdot C_R \cdot C_Z \quad (7.2)$$

де  $\chi$  – каталітичний коефіцієнт (константа швидкості каталітичної реакції);  $C_X$ ,  $C_R$ ,  $C_Z$  – концентрації вихідних речовин і каталізатора.

Якщо речовини  $X$  і  $R$  беруться з великим надлишком, то зміною їх концентрацій у процесі реакції за деякий інтервал часу можна

знехтувати. У цьому випадку добуток  $C_X \cdot C_R = \Pi$  буде сталою величиною, а отже і добуток  $\chi \cdot \Pi = k'$  буде теж сталою величиною. Тоді швидкість каталітичної реакції буде прямо пропорційна концентрації каталізатора:

$$\omega_Z = k' \cdot C_Z \quad (7.3)$$

де  $k'$  – умовна константа швидкості, величина якої залежить від концентрації реагуючих речовин  $X$  і  $R$  взятих у надлишку.

Виміряти швидкість реакції можна за зміною з часом концентрації продукту реакції  $XR$ . Визначивши швидкість реакції, можна обчислити концентрацію каталізатора.

### **Лабораторна робота 20. Визначення концентрації натрій тіосульфату кінетичним методом**

*Принцип методу.* Визначення ґрунтується на індикаторній реакції, швидкість якої пропорційна концентрації тіосульфат-іонів у розчині

$$\text{Fe}^{3+} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$$

Швидкість реакції визначають фотометричним методом, слідкуючи за зміною концентрації йонів  $\text{Fe}^{3+}$ . Індикатор – натрій тіоціанат. Концентрацію натрій тіосульфату в розчині знаходять за градувальним графіком в координатах швидкість реакції – концентрація  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Для побудови градувального графіка використовують метод тангенсів. Для цього вивчають залежність оптичної густини розчинів йонів  $\text{Fe}^{3+}$  за різної концентрації натрій тіосульфату в присутності 1,10-фенантроліну від часу.

За одержаними результатами для кожного випадку будують графічну залежність  $D = f(t)$ . Знаходять  $\text{tg}\alpha$ , де  $\alpha$  – кут нахилу лінійного відрізка прямих до осі абсцис. Градувальний графік будують в координатах  $\text{tg}\alpha - V(\text{мл})$ .

*Обладнання і реактиви:* спектрофотометр СФ–46; секундомір; колби мірні об'ємом 25 мл; піпетки об'ємом 1, 5, 10 мл; дозатори автоматичні об'ємом 0,2 мл; дистильована вода; розчини  $1 \cdot 10^{-2}$  М  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $1 \cdot 10^{-2}$  М  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;  $2 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{NaCNS}$ , 0,1М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

## **Хід роботи**

### *Побудова градувального графіка*

В 5 мірних колб об'ємом по 25 мл вводять піпеткою по 0,8 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та 2,5 мл розчину  $\text{NaCNS}$ . В кожну колбу безпосередньо перед вимірюванням доливають аліквотну частину розчину натрій тіосульфату (1, 2, 3, 4, 6 мл) і доводять дистильованою водою до мітки. За допомогою дозатора швидко вводять 0,25 мл розчину  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , одночасно увімкнувши секундомір, добре перемішують вміст колби і вимірюють оптичну густину розчину порівняння при  $\lambda = 490$  нм в кюветі з  $l = 1$  см через 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10 хвилин відносно досліджуваного розчину. Для приготування розчину порівняння в колбу об'ємом 25 мл вносять 0,8 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2,5 мл розчину  $\text{NaCNS}$ , 0,25 мл розчину  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , доводять об'єм дистильованою водою до мітки. За одержаними даними будують графік залежності  $D$  (оптична густина) –  $t$  (хв.). Розраховують тангенси кутів нахилу лінійних відрізків до осі абсцис і будують калібрувальний графік у координатах  $\text{tg } \alpha - C$  ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), (мг / 25 мл).

*Визначення концентрації натрій тіосульфату в досліджуваному розчині.* Пробу речовини для дослідження поміщають в мірну колбу об'ємом 25 мл, безпосередньо перед вимірюванням додають всі реактиви, як вказано вище, крім розчину натрій тіосульфату, вимірюють оптичну густину та розраховують тангенс кута нахилу за одержаними даними. Концентрацію  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (мг) знаходять за градувальним графіком.

### **Висновок.**

## **Розділ 2. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ**

### **Тема 8. Кулонометрія та електроаналіз**

В основі кулонометричних методів аналізу лежать закони електролізу (закони Фарадея). *Електролізом* називають сукупність окисно-відновних реакцій, які відбуваються на електродах у розчинах і розплавах електролітів, під час протікання через них електричного струму. По-іншому, електроліз – це розклад електролітів під дією електричного струму. У разі проведення електролізу на електроди накладається зовнішнє електричне поле, під дією якого відбуваються реакції. На катоді відбувається процес передачі електронів катіонам з розчину або розплаву, тому катод є відновником. На аноді відбувається



віддача електронів аніонами, тому анод є окисником. Електроліз проводять у електролізерах (рис. 8.1).

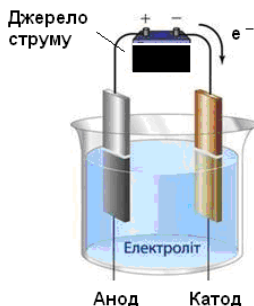


Рис. 8.1. Загальна схема електролізера

### 8.1. Основи кулонометрії. Закони Фарадея.

**Кулонометрія** – електрохімічний метод аналізу, який ґрунтується на вимірюванні кількості електрики ( $Q$ , Кл), що витрачається на електролітичне відновлення або окиснення речовини.

У методі кулонометрії досліджуваний розчин піддають електролізу, вимірюючи кількість електрики, яка витрачається на електрохімічне окиснення чи відновлення визначуваних іонів або елементів. Маси речовин, які виділялись на електродах обчислюють за **першим законом Фарадея**:

$$m = (A / Fn) \cdot It = (A / F \cdot n) Q \quad (8.1)$$

де  $m$  – маса досліджуваного йона чи елемента, г;  $F$  – число Фарадея (96500 К);  $A$  – відносна атомна маса елемента;  $n$  – число електронів, що беруть участь в електрохімічному перетворенні;  $I$  – сила струму, А;  $t$  – час електролізу, с;  $Q$  – кількість електрики, Кл.

Проводячи будь-яке кулонометричне визначення, необхідно створити такі умови електролізу, щоб струм витрачався тільки на потрібну електрохімічну реакцію; були виключені побічні процеси, які проходять з витратою електрики. Окрім того, треба точно визначити момент, коли електрохімічна реакція практично повністю закінчиться. Розрізняють *прямі* та *непрямі* методи кулонометрії.

## 8.2. Пряма кулонометрія

У прямій кулонометрії (первинній) в електродній реакції бере участь тільки та речовина, яку досліджують (електрохімічно активна до кінця електролізу), і непряма кулонометрія (кулонометричне титрування), коли використовують електрохімічно активний допоміжний реагент, продукт перетворення якого (кулонометричний титрант) хімічно взаємодіє з компонентом, який визначають.

Методи прямої кулонометрії вирізняються тим, що досліджувану речовину піддають електрохімічному окисненню безпосередньо на одному з електродів, а побічні хімічні реакції в розчині не відбуваються. В цьому методі можна використовувати значно більшу кількість електрохімічних реакцій, порівняно з електрогравіметричним методом аналізу. Пряму кулонометрію можна виконати в такому режимі:

- за постійного потенціалу робочого електрода протягом усього часу електролізу (режим потенціостатичний);
- за постійної сили струму протягом усього часу електролізу (режим амперостатичний або гальваностатичний).

## 8.3. Непряма кулонометрія

Кулонометричний метод використовують і для опосередкованого визначення речовин – кулонометричного титрування. У цьому разі паралельно з електрохімічною реакцією, спричиненою проходженням струму через електроліт, у розчині відбувається також хімічна реакція між досліджуваною речовиною та продуктом електрохімічної реакції. Суть кулонометричного титрування полягає в тому, що паралельно з електрохімічною реакцією, яка відбувається в розчині під дією електричного струму, в розчині проходять хімічні реакції між визначуваною речовиною та продуктом електрохімічної реакції. Електроліз виконують в розчині, що містить великий надлишок сторонніх іонів, які також здатні до електрохімічного перетворення; нівелюються небажані побічні реакції, головна з яких – електроліз води. Кулонометричне титрування завжди проводять в амперостатичному режимі.

## Лабораторна робота 21. Електроліз розплавів та розчинів електролітів

*Обладнання та матеріали:* джерело струму, амперметр, реостат, вимикач, лампочка на підставці, скляна посудина з розчином мідного купоросу (або з іншим електролітом); мідні або вугільні електроди, з'єднувальні провідники, секундомір, терези з набором різноважок.

*Правила техніки безпеки:*

Під час виконання роботи акуратно розміщують прилади на столі, звільнивши його від зайвих речей. Обережно працюють з амперметром і реостатом, правильно підключаючи їх у коло електричного струму. Не можна торкатися руками оголених кінців провідників.

*Хід роботи:*

1. Вибирають один із двох електродів і позначають його, наприклад, шматочком пластиліну. Це – катод.
2. За допомогою терезів знаходять масу катода  $m_1$  до початку електролізу.
3. Складають електричне коло за схемою (рис. 8.2) послідовно сполучаючи всі прилади між собою. Електрод, маса якого була виміряна є катод та вмикається до « $\leftarrow$ » джерела струму.

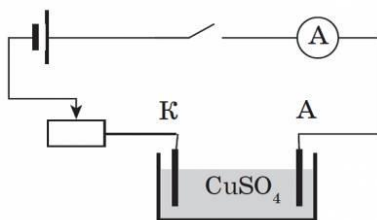


Рис.8.2 Схема електричного кола

4. Опускають електроди у ванну з розчином  $\text{CuSO}_4$ , замикають коло та одночасно вмикають секундомір. Протягом експерименту сталість сили струму підтримується за допомогою реостата.
5. Тривалість електролізу – 20 хвилин.
6. Через 20 хвилин припиняють дослід, вимикають електричний струм і виймають катод із розчину, одночасно вимкнувши секундомір. Записують його покази до таблиці.
7. Обережно поміщають катод на серветку, даючи йому трохи підсохнути.

8. Спостерігайте появу на катоді шару міді, який має червоний відтінок.
9. За допомогою терезів визначають міді  $m$ , яка виділилася на електроді, а також масу катода після електролізу
10. Обчислюють кількість електрики, яка пройшла через електроліт.
11. Вимірювання повторюють тричі.
12. Результати вимірювань та обчислень заносять у таблицю:

№ з/п	$m_1$ , кг	$m_2$ , кг	$\Delta m(\text{Cu}) = m_2 - m_1$ , кг	$I$ , А	Час $t$ , хв	$q = I \cdot t$ , А	$E_{\text{екв}}(\text{Cu})$ к, кг/Кл
1	0,030	0,06		0,10	15		
2	0,03	0,08		0,126	20		
3	0,03	0,1		0,14	25		
4	0,031	0,112		0,137	30		
5	0,031	0,34		0,449	35		

13. Будують графік залежності маси міді, яка виділилася на катоді, від заряду  $m(q)$ . На графіку знаходять середню точку яка відповідає  $m_{\text{сер}}$  и  $q_{\text{сер}}$ .

14. Обчислюють середнє значення електрохімічного еквіваленту міді за формулою  $E_{\text{екв}} = m / I \cdot t$  або  $k = 1/F \cdot M/n$  порівнюючи з табличними значеннями з довідників.  $k = 0,0198 \text{ г/А.хв}$  або  $1,18558 \text{ кг/А.год}$

*Додаткове завдання.* Електричну лампу включили послідовно з електролітичною ванною, наповненою слабким розчином NaCl. Дослідіть експериментально, як буде змінюватися яскравість горіння лампи, при зростанні концентрації розчину.

### **Висновок.**

### **Контрольні запитання.**

1. Чи всі рідини проводять електричний струм? Наведіть приклади.
2. Що таке електроліз? Чому він відбувається?
3. Наведіть приклади застосування електролізу в промисловості та техніці.
4. Яка маса нікелю виділиться на катоді електролітичної ванни протягом 40 хвилин при силі струму 15 А?

## Лабораторна робота 22. Визначення міді в металічному цинку або нікелю методом внутрішнього електролізу

*Теоретичні відомості:* При проведенні аналізу методом внутрішнього електролізу не використовують зовнішнє джерело струму, а електроліз відбувається за рахунок ЕРС гальванічного елемента, що складається з різних за значенням  $E^0$  металевих електродів. Найчастіше метод внутрішнього електролізу застосовують для визначення йонів металів, які здатні відновлюватися до елементного (вільного) стану на катоді. Як робочий електрод найчастіше застосовують платинову сітку. В цьому випадку виділяються тільки ті метали, які мають більш додатній електродний потенціал, порівняно з металом розчинного аноду. Тому, правильно підбравши відповідний матеріал анода та склад розчину електроліту, можна підвищити вибірковість визначення. Для підвищення правильності результатів слід усунути можливість появи процесу цементації. Метод простий в апаратурному оформленні, дозволяє визначати слідові кількості більш електрододатніх домішок в присутності електрод'ємного основного компонента. Головним недоліком даного методу є значні затрати часу на проведення одиничних визначень.

*Обладнання і реактиви:* платиновий електрод (сітка); алюмінієвий електрод (спіраль) зі сполучною муфтою; нітратна кислота, конц., розведена 1:1; сульфатна кислота розведена 1:1; 10 % розчин натрій гідроксиду, 1 % розчин сульфат гідразину, етанол або ацетон.

*Порядок виконання роботи:*

*Приготування розчину для електролізу.* Наважку металу 1–3г (залежно від вмісту міді) вносять в термостійку склянку на 200 мл, доливають 10 мл води і додають 15–20 мл концентрованої  $\text{HNO}_3$ . Склянку накривають фарфоровою чашкою і нагрівають на піщаній бані. Після розчинення наважки одержаний розчин кип'ячать до видалення оксидів нітрогену. Після цього до розчину додають невеликими порціями розчин  $\text{NaOH}$  до появи осаду, що не зникає при перемішуванні, 4 мл сульфатної кислоти, 10 мл розчину гідразин сульфату і розводять дистильованою водою приблизно до 100 мл.

*Проведення електролізу.* Отриманий розчин нагрівають на водяній бані до 80–90 °С, занурюють попередньо зважену платинову сітку, що сполучена муфтою з алюмінієвою спіраллю. Через 30–40 хв

перевіряють повноту вилучення купруму з розчину та припиняють електроліз. Електроди промивають дистильованою водою. Після цього від'єднують катод, промивають його водою і спиртом або ацетоном. Сітку з осадом міді сушать в сушильній шафі при  $t \sim 100\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 5 хвилин, охолоджують і зважують.

Дані заносять до таблиці

№ за/п	$m_{\text{сплаву}}, \text{Г}$	$m_2, \text{Г}$	$\Delta m = m_2 - m_{\text{сплаву}}$
1	1,2567	1,3541	
2	1,3678	1,4001	
3	1,5623	1,6321	
4	1,6923	1,7231	
5	1,4562	1,5112	

За збільшенням маси катоду розраховують масову частку (%) Cu в сплаві:  $g = \Delta m / m_{\text{сплаву}} \cdot 100\%$

де  $\Delta m$  – збільшення маси катоду в результаті електролізу, г;

$m_{\text{сплаву}}$  – наважка сплаву, г.

Після роботи осаджену на платинову сітку мідь розчиняють в розведеній нітратній кислоті, сітку промивають водою і сушать.

**Висновок**

## **Тема 9. Основи кондуктометрії. Електропровідність розчинів електролітів.**

Електрохімічні явища, що протікають в живих організмах, в тому числі і в організмі людини, надзвичайно цікаві, складні і ще недостатньо вивчені. Відомо, що рух скелетних м'язів, скорочення серця, збудження і гальмування клітин центральної нервової системи, розповсюдження імпульсів по нервових закінченнях супроводжується електричними явищами. Виникають електричні потенціали, які можна виявити і виміряти спеціальною апаратурою. Широкого застосування набули прилади: електрокардіографи, електроенцефалографи, електроміографи, які записують електричні явища в організмі. Розшифрування цих записів дає можливість діагностувати захворювання серця, головного мозку, м'язів.

## 9.1. Поняття про електропровідність розчинів або розплавів

Здатність системи проводити електричний струм під дією зовнішнього електричного поля називається **електропровідністю**. Електропровідність розчинів електролітів забезпечується перенесенням йонів – катіонів й аніонів. Щоб уникнути ускладнень, пов'язаних з дифузією, та щоб при переміщенні йонів не виникав градієнт хімічного потенціалу і не відбувався електроліз для вимірювання електропровідності розчинів використовують змінний струм.

Електропровідність залежить від природи речовини, розчинника та концентрації. Електропровідність розчинів визначають за допомогою кондуктометрів різних конструкцій, вимірюючи електричний опір шару рідини, яка міститься між двома електродами, зануреними в досліджуваній розчин. Для вимірювань застосовують різні за конструкцією електрохімічні чарунки (рис.9.1).

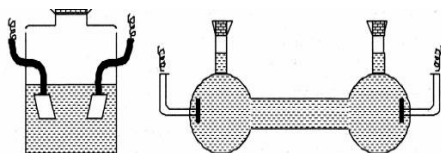


Рис. 9.1. Конструкції електрохімічних чарунк (комірок) для кондуктометрії

Як і всі провідники, розчини електролітів мають певні опори. Електропровідність електролітів (**W**) обернено пропорційна опору провідника:  $W = 1/R$  (9.1.)

де  $R$  – опір розчину, Ом;  $W$  – електропровідність розчину, Ом<sup>-1</sup>.

Опір розчину електроліту прямо пропорційний відстані між зануреними в нього електродами й обернено пропорційний до їхньої площі  $S$ :

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad W = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \frac{S}{l} \text{ Ом}^{-1} \quad (9.2)$$

де  $R$  – опір провідника;  $\rho$  – питомий опір;  $l$  – довжина провідника;  $S$  – площа поперечного перерізу провідника.

Якщо  $l = 1$  см,  $S = 1$  см<sup>2</sup>, то  $R = \rho$ . Для таких умов питомий опір дорівнює опору стовпа рідини довжиною 1 см з поперечним перерізом 1 см<sup>2</sup>, тобто опору 1 см<sup>3</sup> розчину.

Розчини і розплави електролітів відносяться до провідників другого роду (провідники першого роду – метали), в яких електропровідність обумовлена наявністю в них заряджених частинок – іонів.

При накладанні зовнішнього електричного поля хаотичний тепловий рух іонів зберігається, але на нього накладається орієнтований поступальний рух до поверхні електродів: катіони – до від’ємного (катода), а аніони – до додатного (анода) полюсу. Швидкість руху катіонів  $V^+$  і аніонів  $V^-$  переважному напрямку залежить в основному від природи, розміру і сольватації іонів, концентрації, в’язкості і температури розчину, тиску від яким знаходиться розчин, напруги електричного поля, природи розчинника. Швидкість руху іонів зростає зі збільшенням напруги поля  $E$ , різниці потенціалів  $U$ , відстані між електродами. Якщо  $U = 1$  В, а  $l = 1$  м, то,  $I$  швидкість руху йонів є рух іону при напрузі поля 1 В/м. Цю швидкість називають абсолютною швидкістю руху йонів і використовують для порівняння швидкості руху йонів. Здатність розчинів проводити електричний струм кількісно оцінюють за величинами питомої й молярної електропровідності.

Питома електропровідність ( $\chi$ ) є величина, обернена питомому опору:

$$\chi = \frac{1}{\rho} \quad \chi = \frac{l}{RS} \quad (9.3)$$

$\rho$  – питомий опір, Ом·см;  $\chi$  – питома електропровідність, Ом<sup>-1</sup>·м<sup>-1</sup> або (См/м, См/см)

За фізичним змістом ( $\chi$ ) – це провідність розчину об’ємом 1 м<sup>3</sup> при відстані між електродами в 1 м. Вимірюється в См/м (См – сіменс). Питома електропровідність розчинів електролітів залежить від концентрації йонів, їх швидкості руху і заряду, а також від температури. Із збільшенням концентрації електроліту електропровідність збільшується, досягаючи певного максимуму, а потім починає зменшуватись. Така залежність чітко виражена для сильних електролітів і значно менше для слабких. Наявність максимуму пояснюється тим, що в розбавлених розчинах електролітів швидкість руху іонів майже не залежить від концентрації, **Питома**



**електропровідність ( $\chi$ )** зростає із збільшенням числа йонів. При досягненні певної концентрації у розчинах сильних електролітів швидкість іонів зменшується через наявність іонної атмосфери. Для слабких електролітів при досягненні певної концентрації починає зменшуватися **ступінь дисоціації  $\alpha$** . В результаті число йонів у розчині зростає меншою мірою, ніж аналітична концентрація, що призводить до зменшення питомої електропровідності. Питома електропровідність розчинів електролітів залежить також від індивідуальних властивостей іонів, особливо від швидкості їх руху і заряду. Залежність її від температури є досить складною, оскільки остання впливає на кілька характеристик (в'язкість, ступінь дисоціації, гідратацію іонів і швидкість їх руху). Однак у загальному випадку **питома електропровідність ( $\chi$ )** розчинів завжди збільшується з підвищенням температури. Таким чином, дана величина залежить від багатьох факторів. Для врахування впливу на електропровідність розчинів електролітів їх концентрації та взаємодії між іонами ввели поняття молярної електропровідності.

## 9.2. Молярна електропровідність

Електропровідність об'єму розчину, що містить 1 кмоль розчиненої речовини і розміщений між електродами, які знаходяться на відстані 1 м один від одного називають **молярною електропровідністю ( $\lambda_m$ )**. Електропровідність 1 м<sup>3</sup> даного розчину називають **питомою електропровідністю**. Отже, молярна електропровідність дорівнює добутку питомої електропровідності на об'єм розчину (м<sup>3</sup>) в якому міститься 1 кмоль електроліту

$$\lambda = \chi V = \frac{1000}{c} \quad (9.4)$$

Концентрація речовини (с) пов'язана з об'ємом розчину V відношенням  $V=1/c$ . Ця величина називається розбавленням розчину і показує об'єм розчину (м<sup>3</sup>) даної концентрації, в якому міститься 1 кмоль розчиненої речовини. З врахуванням концентрації рівняння для молярної електропровідності буде мати вигляд

$$\lambda = \chi V = \frac{\chi}{c} \quad (9.5)$$

$\lambda$  – молярна електропровідність, См/моль(Ом м<sup>2</sup>/моль); V – розведення розчину (м<sup>3</sup>/моль);

Одиницею вимірювання молярної електропровідності є  $\text{См}\cdot\text{м}^2/\text{кмоль}$ . Раніше замість молярної електропровідності часто викоистовували поняття «еквівалентна електропровідність», тобто замість молярної концентрації у рівняння (3) вводили молярну концентрацію еквівалента ( $\text{кмоль}\cdot\text{екв}/\text{л}$ ). Молярна електропровідність, на відміну від питомої, відноситься не до одиниці об'єму розчину, а до одиниці маси розчиненої речовини – до 1 моль·екв.

Методи прямої кондуктометрії базуються на вимірюванні питомої електричної провідності  $\chi$  розчинів електролітів у спеціальних кондуктометричних комірках, основним елементом яких є два платинових електроди. В певних межах концентрацій розчинів спостерігається пряма пропорційна залежність між  $\chi$  і концентрацією електролітів. В практичній роботі використовують два методи визначення концентрації: калібрувального графіка і розрахунковий.

### **Лабораторна робота 23. Електропровідність розчинів сильних і слабких електролітів**

*Обладнання і реактиви:* розчини речовин з молярною концентрацією еквівалента 0,1 моль/екв·л: хлоридної кислоти, натрій гідроксиду, 1 моль/екв·л натрій хлориду, 1 моль/екв·л ацетатної кислоти, 1 моль/екв·л аміаку, натрій нітрату, склянки місткістю 100 або 250 мл, піпетки на 50 і 20 мл, прилад для вимірювання електропровідності.

**Дослід 1.** В одну із склянок наливають приблизно 20 мл 0,1 моль/екв·л розчину  $\text{HCl}$  або розчинів  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ , в іншу – 100 мл дистильованої води. В обидві склянки занурюють електроди приладу, вмикають електричний струм і за допомогою реостату домагаються однакової яскравості світіння обох лампочок приладу. Після цього прилад вимикають, виливають вміст обох склянок у третю склянку, перемішують і знов розливають по склянках – в першу приблизно 20 мл суміші, в другу – приблизно 100 мл. Повторюють дослід, спостерігаючи за зміною яскравості світіння обох ламп. Яскравість світіння обох ламп не змінюється. Досліджувані електроліти однаково проводять електричний струм, як до змішування їх з водою, так і після їх змішування між собою.

**Дослід 2.** В одну із склянок наливають 20 мл 0,10 моль/екв·л ацетатної кислоти або розчину аміаку тієї ж концентрації, а в другу –

100 мл дистильованої води і повторюють вимірювання, спостерігаючи за зміною інтенсивності світіння обох ламп приладу. Після перемішування розчинів індикаторна лампа горить значно яскравіше лампи порівняння. Розчини слабких електролітів при розведенні їх водою краще проводять електричний струм, ніж до розведення.

### **Висновок.**

### **Лабораторна робота 24. Вивчення залежності електричного опору провідника від його розмірів і матеріалу**

*Обладнання і реактиви:* амперметр, вольтметр, рулетка, лінійка, мікрометр, джерело струму, провідники з нікеліну і ніхрому (або інші), вимикач, з'єднувальні провідники. Дроти з великим питомим опором для зручності проведення вимірювань мають бути довжиною  $l = 70 - 90$  см і діаметром  $0,2 - 0,5$  мм. До кінців провідників варто прикріпити металеві наконечники підгвинтові затискачі.

#### **Виконання досліджень**

1. Вимірюють довжину дроту, опір якого будете визначати.
2. Вимірюють діаметр дроту за допомогою мікрометра кілька разів. Знаходять середнє значення діаметра та площу його поперечного перерізу. Діаметр дроту можна виміряти також іншим способом. Намотати провідник на олівець, визначають кількість витків. Щільно зсувають витки один до одного і вимірюють лінійкою товщину намотаної частини. За допомогою розрахунків визначають діаметр дроту та площу його поперечного перерізу.
3. Складають коло за схемою (рис 9.2).

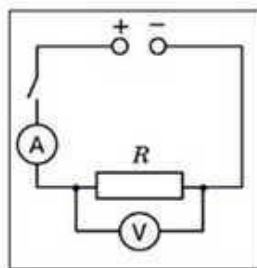


Рис. 9.2 Схема електричного кола

4. Вимірюють силу струму в колі та напругу на кінцях провідника.

За остаточне значення питомого опору ніхрому приймають середнє арифметичне значення всіх результатів, здобутих групами студентів. Вимірювання і розрахунки також повторюють для сталевого провідника. Отриманий результат порівнюють з табличними даними та роблять висновок про залежність електричного опору від його розмірів і матеріалу. Зразок запису результатів досліду та розрахунків поданий у таблиці

Параметри провідника	Провідник з ніхрому	Провідник зі сталі
Довжина провідника $l$ , м		
Довжина намотування $l$ , м		
Діаметри провідника $d$ , м		
Площа поперечного перерізу $S$ , мм <sup>2</sup>		
Сила струму у колі $I$ , А		
Напруга на кінцях провідника $U$ , В		
Опір провідника $R$ , Ом		
Питомий опір провідника $\rho$ , Ом.мм <sup>2</sup> /м		

**Дослід 2.** Складають електричне коло, в якому послідовно з'єднані джерело струму, амперметр і демонстраційна панель, на якій закріплені провідники. Два з них виготовлені з ніхрому й мають однакову довжину, але різну площу поперечного перерізу. Третій виготовлений зі сталі й має таку саму довжину, як інші провідники та площу поперечного перерізу, як у другого провідника з ніхрому. Прилад сконструйовано таким чином, що можна включати в електричне коло як увесь провідник (контакти з лівого боку панелі), так і його половину (один контакт із лівого боку панелі, а інший – із правого). Спочатку вмикають в електричне коло весь провідник і спостерігають за показами амперметра, а потім його половину. Помічають, що незалежно від речовини, з якої виготовлено провідник, та площі поперечного перерізу струм при вмиканні всього провідника вдвічі менший, ніж при вмиканні половини провідника. Тобто опір усього провідника вдвічі більший, ніж його половини. Це пояснюється тим, що чим більшою є довжина провідника ( $l$ ), тим більше електрони, що впорядковано рухаються,

стикатимуться з йонами металу, а отже, більшим буде електричний опір. Опір провідника прямо пропорційний його довжині:  $R \sim l$ .

Повторюють дослід, звертаючи увагу на покази амперметра в разі вмикання провідників з ніхрому однакової довжини, але різної площі поперечного перерізу. Якщо включено провідник із більшою площею поперечного перерізу, амперметр показує більший струм. Оскільки напруга є однаковою, а струм у провіднику з більшою площею поперечного перерізу більший, то опір такого провідника буде меншим. Пояснюється це тим, що чим більшим є поперечний переріз провідника ( $S$ ), тим із меншими перешкодами рухатимуться впорядковані електрони і тим меншим буде електричний опір. Опір провідника обернено пропорційний площі його поперечного перерізу  $R \sim \frac{1}{S}$ .

Проводять дослід, щодо визначення електропровідності, звертаючи увагу на показання амперметра в разі включення в електричне коло за тієї самої напруги провідників з ніхрому та сталі, які мають однакову довжину й площу поперечного перерізу. Помічають, величина струму відрізнятиметься. Це пояснюється тим, що провідники з різних металів мають різні кристалічні структури, отже, гальмівна дія зіткнень йонів і вільних електронів виявляється різною. Опір провідника залежить від речовини, з якої його виготовлено.

*Питомий опір провідника.* Залежність опору провідника від речовини, з якої його виготовлено, характеризують спеціальним параметром: питомим опором речовини. *Питомий опір провідника* ( $\rho$ ), Ом·мм<sup>2</sup>/м – фізична величина, що показує, який опір має виготовлений із цієї речовини провідник довжиною 1 м і площею поперечного перерізу 1 м<sup>2</sup>. 1 Ом·м – це питомий опір провідника довжиною 1 м та площею поперечного перерізу 1 м<sup>2</sup>, що має опір 1 Ом:  
 $1 \text{ Ом} \cdot \text{м}^2/\text{м} = 1 \text{ Ом}$ .

На практиці площу поперечного перерізу провідника виражають у мм<sup>2</sup>. Різні речовини мають різні питомі опори. Опір провідників залежить від температури. Під час проходження по металевому провіднику електричного струму він нагрівається. З підвищенням температури розмах коливань йонів зростає і частішими стають їхні співудари з електронами. Тому опір металів залежить від температури. Срібло, мідь, свинець, алюміній мають порівняно невеликий питомий опір. Для провідників в електричних колах використовують дроти з міді, алюмінію. В електричних лампах,

електронагрівальних приладах найчастіше використовують сплави з великим питомим опором (нікелін, ніхром, фехраль).

**Приклад 1.** Довжина мідного дроту в освітлювальній мережі 100 м, площа поперечного перерізу його 2 мм<sup>2</sup>. Чому дорівнює опір такого провідника? Питомий опір міді – 0,017 Ом·см.

$$R = 0,017 \text{ Ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м} \cdot 100\text{м}/2\text{мм}^2 = 0,85 \text{ Ом}.$$

**Приклад 2.** Провідник із константану довжиною 120 м і площею поперечного перерізу 0,5 мм<sup>2</sup> підключено в коло з напругою 220 В. Визначити силу струму в провідникові.

Силу струму знаходять за законом Ома  $I = U/R$ .

Невідомий опір обчислюємо за формулою:  $R = \rho \cdot l / S$ .

$$R = 0,5 \text{ Ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м} \cdot 120\text{м}/0,5 \text{ мм}^2 = 120 \text{ Ом}. \quad I = 220 \text{ В} / 120 \text{ Ом} = 1,8 \text{ А}.$$

**Приклад 3.** Манганіновий провідник довжиною 8 м і площею поперечного перерізу 0,8 мм<sup>2</sup> приєднано до джерела струму. Сила струму в колі 0,3 А. Визначити напругу на полюсах джерела струму.

Напруга на полюсах джерела струму дорівнює напрузі на кінцях провідника. Цю напругу можна визначити за формулою:  $U = I \cdot R$ .

Невідомий опір обчислюють за формулою:

$$R = \rho \cdot l / S. \quad \text{Звідси напруга становить: } U = I \cdot \rho \cdot l / S.$$

$$U = 0,3 \text{ А} \cdot 0,43 \text{ Ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м} \cdot 8\text{м}/0,8\text{мм}^2 = 1,3 \text{ В}.$$

**Приклад 4** Обмотку реостата виготовлено з нікелінового дроту довжиною 50 м і площею поперечного перерізу 0,5 мм<sup>2</sup>. Напруга на затискачах реостата становить 40 В. Чому дорівнює сила струму, що проходить крізь реостат?

Силу струму знаходять за законом Ома  $I = U/R$ .

Опір нікелінового дроту обчислюють за формулою:  $R = \rho \cdot l / S$ .

Силу струму визначають за формулою:  $I = U \cdot S / \rho \cdot l$ .

$$I = 40 \text{ В} \cdot 0,5\text{мм}^2 / 0,4 \text{ Ом}\cdot\text{мм}^2/\text{м} \cdot 50\text{м} = 1\text{А}.$$

**Висновки.**

### **Завдання для самостійного розв'язування**

1. Довжина одного провідника 20 см, другого 1,6 м. Площа перерізу й матеріал провідників однакові. У якого і у скільки разів опір провідника буде більшим?
2. У скільки разів опір алюмінієвого провідника більший від опору мідного провідника, який має таку саму довжину й поперечний переріз?

3. Яку напругу треба прикласти до кінців мідного провідника опором 20 Ом, щоб дістати силу струму 3 А? Визначте довжину провідника, якщо його поперечний переріз 0,1 мм<sup>2</sup>.
4. У спіралі електронагрівача, виготовленого з нікелінового дроту площею поперечного перерізу 0,1 мм за напруги 220 В сила струму 4 А. Визначити довжину дроту.
5. Обчисліть питомий опір круглого провідника діаметром 1 см, якщо частина цього провідника завдовжки 2,5 м має опір 0,00055 Ом.
6. Два відрізки залізного дроту мають однакову вагу, а довжина одного з них у 10 разів більша за довжину другого. Який з відрізків має більший опір і у скільки разів?
7. Один із двох провідників з однаковою площею поперечного перерізу, виготовлених з одного й того самого матеріалу, вдвічі коротший за другий. Який із провідників має більший електричний опір й у скільки разів?
8. Обчисліть опір 1 м залізного дроту, з поперечним перерізом 10 мм<sup>2</sup>.
9. Опір мідного дроту довжиною 90 м дорівнює 2 Ом. Яка площа поперечного перерізу?
10. Електричне коло містить 2 ділянки з мідного дроту, що мають однакову довжину, але різну площу перерізу: 1,6 мм<sup>2</sup> і 0,8 мм<sup>2</sup>. Яка ділянка має менший опір і в скільки разів?
11. Визначте, скільки метрів нікелінового дроту перерізом 0,1 мм<sup>2</sup> потрібно для виготовлення реостата опором 180 Ом.
12. Яка маса мідного дроту довжиною 2 км, опором 8,5 Ом.  $\rho = 8,9 \text{ г/см}^3$ .
13. До будинку підведено кабель із мідним дротом загальним перерізом 100 мм<sup>2</sup>. Довжина кабелю дорівнює 80 м. Який його опір?
14. Який опір 1 км мідного трамвайного дроту, з площею поперечного перерізу 51 мм<sup>2</sup>.
15. Крізь нікеліновий провідник довжиною 5 м і поперечним перерізом 0,12 мм<sup>2</sup> протікає 1,5 А струму за напруги 24 В. Визначити питомий опір.
16. Якої довжини має бути мідний дріт перерізом 3 мм<sup>2</sup>, щоб його опір був таким самим, як опір алюмінієвого дроту перерізом 4 мм<sup>2</sup> і довжиною 15 м? ( $R = \rho \cdot l / S$  або  $R = 1,27 \cdot \rho \cdot l / d^2$ ).

### Питомі електричні опори речовин ( $t = 20^{\circ}\text{C}$ )

Речовина	Питомий опір ( $\rho$ ), Ом $\cdot$ мм <sup>2</sup> /м	Речовина	Питомий опір ( $\rho$ ), Ом $\cdot$ мм <sup>2</sup> /м
Срібло	0,016	Фехраль	1,3
Мідь	0,017	Графіт	13
Золото	0,024	Морська вода	$3 \cdot 10^5$
Алюміній	0,028	Дистильована вода	$10^9$
Вольфрам	0,055	Суха деревина	$10^{15}$
Латунь	0,07-0,08	Пінопласт	$10^{17}$
Залізо	0,10	Гума	$10^{18}$
Платина	0,10	Скло	$10^{15} - 10^{19}$
Свиненць	0,21	Порцеляна	$10^{19}$
Нікелін (сплав)	0,42	Ебоніт	$10^{18} - 10^{20}$
Мангалін (сплав)	0,43	Слюда	$10^{17} - 10^{21}$
Константан(сплав)	0,50	Повітря	$10^{21} - 10^{24}$
Ніхром(сплав)	1,1		

### Лабораторна робота 25. Визначення залежності питомої та молярної електропровідності, ступеня і константи дисоціації ацетатної кислоти від ступеня розбавлення

*Обладнання і реактивим:* ацетатна кислота з концентраціями: 0,01; 0,1; 0,25; 0,5; 1 моль/екв-л, водний розчин аміаку з концентраціями: 0,01; 0,1; 0,25; 0,5; 1 моль/екв-л, склянки об'ємом 50 мл, піпетки на 50 або 20 мл, прилад для вимірювання електропровідності.

Електричний опір розчину вимірюють в електролітичній комірці з платиновими електродами за допомогою моста Кольрауша, який живиться змінним струмом високої частоти. Використання останнього необхідно для усунення впливу електролізу і поляризації електродів. Спочатку визначають константу комірки. Для цього використовують розчин KCl, питома електропровідність якого визначена з великою точністю для різних концентрацій і температур (табл. 9.2).

Стандартний розчин KCl наливають у вимірювальну посудину, ставлять його в термостат і визначають опір. Константу посудини  $\varphi$  знаходять за формулою  $\varphi = R_{\text{KCl}} \cdot \chi_{\text{KCl}}$



Таблиця 9.2

Залежність питомої електропровідності розчину КСІ від концентрації та температури

Температура, °С	Питома електропровідність $\chi$ , См·м		
Концентрація	0,1М	0,02М	0,01М
15	1,032	0,213	0,1114
18	1,048	0,2243	0,1147
21	1,119	0,2397	0,1225
25	1,191	0,2553	0,1305
28	1,288	0,2765	0,1413

При цій же температурі вимірюють опір розчинів оцтової кислоти різних концентрацій. Виходячи з рівняння (9.5), розраховують питому електропровідність розчинів оцтової кислоти  $\chi$  за формулою:

$$\chi = \frac{\varphi}{R} \quad (9.6)$$

Вимірювання опору розчинів електролітів за допомогою реохордного моста Р-5506. У лабораторіях для вимірювання опору розчинів широко використовують мости змінного струму Р-5506, кондуктометри.

Схема робочої панелі моста наведена на рис. 9.3. Вимірювання проводять наступним чином:

1. Ступінчасті перемикачі 5 і 6 встановлюють на нуль, стрілка на реохорді 7 має бути на покажчику 0,3.
2. Підключають електролітичну посудину з розчином до клем LR і  $\perp$ .
3. Підключають міст до сітки змінного струму 220 В, 50 Гц.
4. Натискають кнопку 3 – «живлення ~ внутрішн».
5. Натискають чорну кнопку без номера, яка включає в мережу діапазон опору  $\Omega$ . У клітинках діапазону  $\Omega$ . нанесені значення множника К, на який треба помножити значення опору, що вимірюється за допомогою ступінчастих перемикачів 5, 6, 7. Наприклад, якщо опір розчину буде в межах  $10^2 \dots 10^3$  Ом, необхідно натиснути білу кнопку, яка знаходиться під множником  $10^2$ .

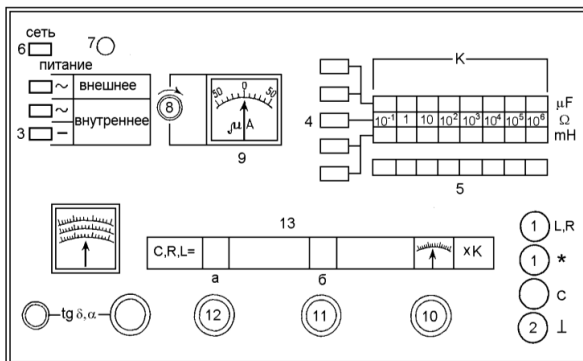


Рис. 9.3. Схема робочої панелі моста

6. Вмикають живлення моста, натиснувши кнопку «мережа». При цьому засвічується індикаторна лампочка.

7. Вмикання живлення моста без підключення посуду з розчином заборонено. В подальших вимірюваннях при заміні розчину в посудині необхідно кожного разу відмикати кнопку «мережа».

8. Повільно повернути кнопку «Чутливість» за годинниковою стрілкою до положення, при якому стрілка мікроамперметра відхиляється вправо на 20...30 мкА.

9. На перемикачі K вмикають значення  $K = 10^3$ , тобто на порядок вище за початкове вибране  $K = 10^2$ . Рух стрілки в напрямку до нуля свідчить про те, що початкове вибране значення множника  $K = 10^2$  – дійсне. У протилежному разі необхідно вибирати інше значення  $K = 10^3$  або  $10^4$ .

10. Натискаючи кнопку, що відповідає значенню  $K = 10^2$ , вимірюють опір розчину за допомогою послідовного включення ступінчастих перемикачів 5 і 6, одночасно стежачи за переміщенням стрілки мікроамперметра до нуля. Остаточню встановлюють стрілку на нуль за допомогою реохорда 7. За шкалою 8 проводять відлік опору і перемножують результат на відповідний множник K.

11. Закінчивши виміри, спочатку потрібно натиснути кнопку «мережа», а потім демонтувати прилад. Одержані дані заносять до таблиці й будують залежність опору R від концентрації розчину оцтової кислоти.

За наведеними вище формулами розраховують питому  $\chi$  і молярну електропровідність  $\lambda$ , ступінь електролітичної дисоціації  $\alpha$  і константу дисоціації  $K_{\text{дис}}$  (табл. 9.3).

Таблиця 9.3 Результати вимірювань та розрахунків при 25°C:

$C(\text{Cl}) = 0,01 \text{ M}$ ;  $R=10^5 \text{ Ом}$ ;  $\varphi = 105 \cdot 0,1413 = 14,83$

$c$ , моль/л	$V=1/C$	$R$ , Ом	$\chi = \varphi / R$	$\lambda = \chi / C$ См <sup>2</sup> /кмоль	$\alpha = \lambda / \lambda_{+}$ $\lambda_{-}$	$K = \alpha^2 C$
1,0	1,0	95,1	0,156	0,156	0,00399	$1,6 \cdot 10^{-5}$

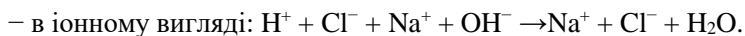
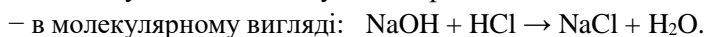
Крім графіка залежності  $R = f(c)$  будують графіки залежностей  $\chi = f(c)$ ,  $\lambda = f(c)$ ,  $\alpha = f(c)$ . Якщо вимірювання виконані з достатньою точністю, значення констант дисоціації, розрахованих при різних концентраціях розчину, різняться мало. Необхідно обчислити середнє значення константи і порівняти його із значенням, наведеним у підручниках.

**Висновки.**

### Лабораторна робота 26. Побудова кривих титрування у методі кондуктометрії

#### а) кондуктометричне титрування сильних кислот сильними основами

*Теоретичні відомості.* При титруванні розчину сильної кислоти HCl сильним лугом NaOH відбувається реакція:



**Електрична провідність** ( $W$ ) розбавленого розчину HCl ( $\alpha = 1$ ) до додавання луку визначається, перш за все, наявністю іонів гідрогену, які мають найвищу серед іонів рухливість. При додаванні до розчину кислоти титранту NaOH електрична провідність різко зменшується внаслідок заміщення іонів  $\text{H}^+$  менш рухливими йонами  $\text{Na}^+$ . Зменшення електропровідності буде мати місце до точки еквівалентності (т.е.), тобто до моменту, коли вся кислота буде відтитрована лугом (рис. 9.4, пряма АВ).

У точці еквівалентності електропровідність мінімальна внаслідок того, що в розчині знаходяться тільки йони  $\text{Na}^+$  і  $\text{Cl}^-$ , які мають низьку рухливість. Після точки еквівалентності подальше додавання луку приводить до різкого збільшення електропровідності (рис. 9.4., пряма ВС), що зумовлено збільшенням загальної кількості іонів і особливо  $\text{OH}^-$ , які мають досить високу рухливість, але значно меншу порівняно з йонами  $\text{H}^+$ . Тому збільшення електричної провідності по ВС буде більш

похилим, ніж зменшення по АВ внаслідок того, що рухливість іону  $\text{OH}^-$  майже в 2 рази менше рухливості йону  $\text{H}^+$ .

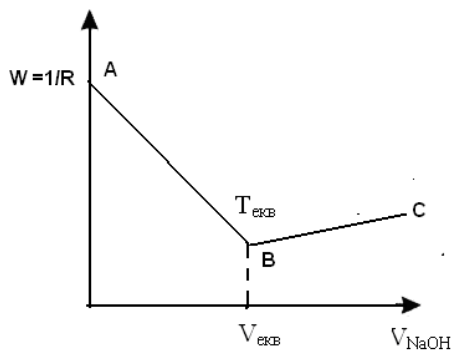


Рис. 9.4 Крива кондуктометричного титрування сильної кислоти HCl сильним лугом NaOH.

Точку еквівалентності знаходять графічним методом. Знаючи об'єм і концентрацію луку, що пішов на титрування певного об'єму розчину кислоти, розраховують концентрацію кислоти та її масу:

$$\tilde{N}(\text{HCl}) = \frac{\tilde{N}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{HCl})} \quad (\text{іюї / ё}) \quad (9.7)$$

$$m(\text{HCl}) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(\text{HCl})}{1000} \quad (\text{ã}) \quad (9.8)$$

де  $C_{\text{HCl}}$ ,  $C_{\text{NaOH}}$  – молярні концентрації кислоти та луку, відповідно, моль/л;  $V_{\text{HCl}}$  – об'єм кислоти, що титрувався, мл;  $V_{\text{NaOH}}$  – об'єм розчину луку, що пішов на повну нейтралізацію, мл;  $m_{\text{HCl}}$  – маса хлоридної кислоти, г;  $M$  – молярна маса хлоридної кислоти, г/моль.

*Обладнання і реактиви:* розчини сильних кислот ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ) різної концентрації (0,1 – 1,0 М); розчин 0,1 М і 1,0 М луку; конічні колби об'ємом 100 мл; бюретки; піпетки.

*Хід роботи:* Реакції нейтралізації сильних кислот сильними основами перебігають кількісно. Кондуктометричне визначення цих кислот можливе не лише у відносно концентрованих розчинах, але й у розбавлених (до  $10^{-4}$  М). Аліквотну частину розчину сильної кислоти (30–50 мл) переносять в електролітичну комірку. Проводять кондуктометричне титрування кислоти 0,1 або 1,0 М розчином NaOH,

додаючи його по 2,0–5,0 мл при неперервному перемішуванні та вимірюючи опір R (або електропровідність). Одержані дані заносять до таблиці і будують графік залежності питомої електропровідності від об'єму доданого лугу. Точка перетину двох прямих відрізків залежності покаже об'єм лугу  $V_{\text{лугу}}$ , необхідний для нейтралізації кислоти. Концентрацію останньої обчислюють за рівнянням:

$$C_{\text{к-ти}} \cdot V_{\text{к-ти}} = C_{\text{лугу}} \cdot V_{\text{лугу}}$$

$$C_{\text{к-ти}} = C_{\text{лугу}} \cdot V_{\text{лугу}} / V_{\text{к-ти}}$$

**Кондуктометричне титрування** ґрунтується на зміні електропровідності в результаті хімічної реакції, яка відбувається в процесі титрування. В кондуктометричному титруванні використовують реакції: нейтралізації, комплексоутворення, окислення-відновлення, осадження. Електрична провідність розчину змінюється в процесі додавання титранту і фіксується графічно. Одержану залежність називають кривою кондуктометричного титрування (рис.9.4). Точку еквівалентності (ТЕ) визначають перетинанням лінійних ділянок кривої. Аналіз проводять, використовуючи спеціальні установки для кондуктометричного титрування (рис.9.1).

*Хід роботи:*

### Виконати завдання

**Задача 1.** Під час кондуктометричного титрування 50 мл розчину хлоридної кислоти з концентрацією 0,01 моль/л натрій гідроксидом отримали такі результати. Обчислити молярну концентрацію HCl за даними кондуктометричного титрування.

V(NaOH), мл	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
$\chi$ См·м <sup>-1</sup>	1,5	1,09	0,67	0,63	0,99	1,35

**Задача 2.** Під час кондуктометричного титрування 100,0 мл розчину HCl розчином NaOH з концентрацією 4,5012 М одержали такі результати:

VNaOH, мл	0,32	0,60	0,92	1,56	2,0	2,34
$\chi$ , См/см	3,2	2,56	1,84	1,64	2,38	2,96

Обчислити молярність розчину HCl.

*Розв'язання.* Будуємо криву кондуктометричного титрування. Як видно з кривої, точку еквівалентності досягнули за об'єму NaOH, який дорівнює 1,25 мл. Обчислюємо молярність розчину HCl.

**Відповідь:** 0,0563 М.

**б) титрування слабкої кислоти  $\text{CH}_3\text{COOH}$  сильним лугом  $\text{NaOH}$**

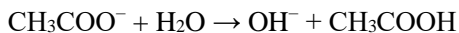
*Теоретичні відомості:* при титруванні розчину слабкої кислоти  $\text{CH}_3\text{COOH}$  сильним лугом  $\text{NaOH}$  відбувається реакція:

– в молекулярному вигляді:  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$ ;

– в іонному вигляді:



При титруванні слабкої кислоти сильною основою хід кривої спотворюється гідролізом солі в процесі титрування. Утворення солі зменшує дисоціацію слабкої кислоти, внаслідок чого електропровідність спочатку падає. З нагромадженням солі в розчині а результатом гідролізу згідно схеми:



малорухливий іон  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  замінюється сильно рухливим іоном  $\text{OH}^-$  і поблизу точки еквівалентності електропровідність розчину трохи зменшується. Ці протилежні ефекти дають криві з мінімумом, положення якого залежить як від концентрації, так і від сили слабкої кислоти. Електрична провідність розчину до точки еквівалентності незначно зростає (рис.9.5, пряма АВ) внаслідок заміщення малодисоційованих молекул кислоти добре дисоційованими молекулами солі, однак оскільки рухливість утворених іонів  $\text{Na}^+$  і  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  мала, то і зростання електричної провідності незначне. Після точки еквівалентності має місце різке зростання електричної провідності, що пов'язане з появою в розчині йонів  $\text{O}^-$  з високою рухливістю (рис.9.5, пряма ВС). Розрахунок концентрації та маси кислоти проводять за рівняннями (9.8, 9.9).

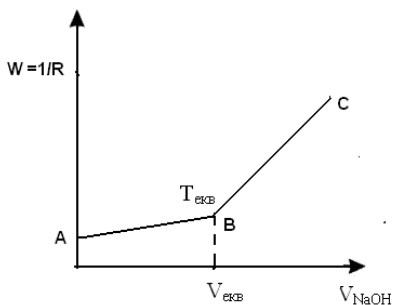


Рис. 9.5 Крива кондуктометричного титрування слабкої кислоти  $\text{CH}_3\text{COOH}$  сильним лугом  $\text{NaOH}$

**Задача 3.** При кондуктометричному титруванні 50 мл розчину бензойної кислоти 0,1 М розчином NaOH отримані такі дані:

$V_{\text{NaOH}}$ , мл	0	0,3	0,6	0,9	1,2	1,4	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0
$W$ , Ом <sup>-1</sup> (См)	1,7	5,5	10	14,1	18	21	26,5	31,5	36,4	41,2	46,3

Побудувати криву кондуктометричного титрування і розрахуйте концентрацію розчину бензойної кислоти (моль/л). Відповідь: 0,003 моль/л.

**Задача 4.** Під час титрування 100 мл розчину ацетатної кислоти 0,5 М розчином натрій гідроксиду отримали такі результати:

$V$ 0,5 М NaOH, мл	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	15,0	17,0
Опір, Ом	75,0	68,1	62,3	57,0	53,2	50,8	51,5	52,1

Визначити молярну концентрацію та масову частку  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в розчині. Густина розчину становить 1,03 г/мл.

**в) криві титрування суміші слабкої і сильної кислот сильним лугом**

При титруванні суміші слабкої і сильної кислот сильним лугом (рис. 9.6) крива титрування має два зломи, що відповідають двом точкам еквівалентності: перший показує об'єм лугу, який пішов на титрування сильної кислоти (рис.9.6, точка В) – кінцева точка титрування хлоридної кислоти; а другий дає загальний об'єм лугу, витраченого на титрування обох кислот (рис.9.6, точка С) – кінцева точка титрування ацетатної кислоти

Різке зниження електричної провідності при титруванні сильної кислоти (рис.9.6, пряма АВ) пов'язане із зменшенням концентрацій іонів  $\text{H}^+$ , які мають найвищу рухливість. Незначне зростання електропровідності при титруванні слабкої кислоти (рис.9.8, пряма ВС) пов'язане із появою в розчині менш рухливих іонів  $\text{Na}^+$  і  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Досить різке зростання електропровідності на останній ділянці кривої титрування (рис.9.6, пряма CD) пов'язане із появою рухливих іонів  $\text{OH}^-$ .

Якщо титрується, наприклад, суміш хлоридної і оцтової кислот, то розрахунок їх вмісту проводять за формулами:

Молярна концентрація хлоридної кислоти становить:

$$\tilde{N} = \frac{\tilde{N}(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{HCl})} \quad (\text{їїїї} / \text{ї})$$

де  $V_1$  – об'єм NaOH, що пішов на титрування HCl (об'єм NaOH, у першій точці еквівалентності В), мл, маса хлоридної кислоти становить:

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

Молярна концентрація оцтової кислоти становить:

$$\tilde{N} = \frac{\tilde{N}(NaOH) \cdot V_2(NaOH) - V_1(NaOH)}{V(HCl)} (\tilde{ii}\tilde{ii} / \tilde{e})$$

де  $V_2$  – об'єм NaOH, у другій точці еквівалентності С, мл.

маса оцтової кислоти становить:

$$m(\tilde{N}H_3\tilde{C}\tilde{ii}\tilde{i}) = \frac{\tilde{N}(NaOH) \cdot V_2(NaOH) - V_1(NaOH) \cdot M(HCl)}{V(HCl)} (\tilde{a})$$

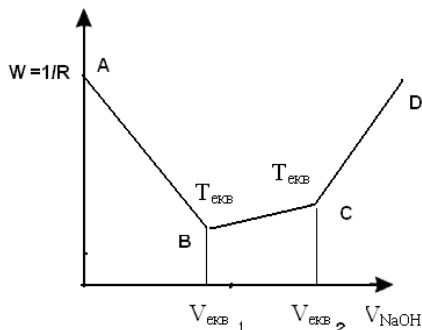


Рис.9.6. Крива титрування суміші сильної і слабкої кислот сильним лугом

**Задача 5.** Суміш HCl і CH<sub>3</sub>COOH, що аналізується, вмістили у мірну колбу місткістю 50,00 мл і довели водою до мітки. При кондуктометричному титруванні 10,00 мл розчину розчином з молярною концентрацією NaOH 0,1 моль/л (стала посудини  $k = 1,104$ ) отримали результати:

$V_{NaOH}$ , мл	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
$\chi$ , См. м <sup>-1</sup>	2,5	2,2	1,9	1,93	1,96	2,0	2,2	2,5	2,85	3,2

Побудувати криву титрування і визначити масу HCl і CH<sub>3</sub>COOH у вихідному розчині.

**Висновки.**

### Лабораторна робота 27. Визначення сульфатної кислоти та купрум(II) сульфату методом кондуктометричного титрування

На кривій кондуктометричного титрування суміші H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> та CuSO<sub>4</sub> калій гідроксидом спостерігається два злами. До першої точки



еквівалентності, яка відповідає нейтралізації сульфатної кислоти, електропровідність зменшується внаслідок заміни йонів  $H^+$  на катіони з меншою рухливістю:



При подальшому додаванні лугу електропровідність практично не змінюється, оскільки йони купруму  $Cu^{2+}$  в розчині заміщуються на близькі за рухливістю катіони натрію  $Na^+$  за реакцією:



Після повного осадження  $Cu(OH)_2$ , додавання лугу призводить до різкого збільшення електропровідності в результаті виникнення в розчині надлишку йонів  $OH^-$ .

*Обладнання та реактиви:* стандартні розчини  $H_2SO_4$ ,  $CuSO_4$ ,  $NaOH$  з концентраціями 0,01 моль·екв/л; кондуктометр марки DIST WP4.

*Порядок виконання роботи:* Суміш сульфатної кислоти та купрум(II) сульфату поміщають у мірну колбу на 25 мл, розбавляють водою до мітки, перемішують. Піпеткою відбирають аликвотну частину (5,0 мл) та переносять її в склянку об'ємом 100 мл, розводять водою до 30 – 40 мл, занурюють електроди кондуктометра, вмикають прилад та починають титрування. Додають стандартний розчин  $NaOH$  порціями по 0,1 мл та записують значення електропровідності ( $W$ ,  $Om^{-1}$ ).

Результати заносять в таблицю:

$V_{NaOH}$ , мл	$W$ , $Om^{-1}$	$V_{NaOH}$ , мл	$W$ , $Om^{-1}$
2	1,2	4,5	1,7
2,5	1,4	5,0	1,75
3,0	1,5	5,5	1,8
3,5	1,55	6,0	1,83
4,0	1,6	6,5	1,9

За отриманими даними будують графік залежності електропровідності ( $W$ ,  $Om^{-1}$ ) від доданого об'єму  $NaOH$  ( $V$ , мл). За перегинами визначають точки еквівалентності та розраховують вміст  $H_2SO_4$  та  $CuSO_4$  в суміші (в г):

$$\text{Для } H_2SO_4 \quad g = \frac{V_1 \cdot C(NaOH) \cdot M \cdot V_{\text{екв}}}{1000 \cdot V_{\text{екв}}}$$

$$\text{Для } CuSO_4 \quad g = \frac{(V_2 - V_1) \cdot C(NaOH) \cdot M \cdot V_{\text{екв}}}{1000 \cdot V_{\text{екв}}}$$

де  $V_1$ ,  $V_2$  – об'єм титранту у відповідній точці еквівалентності, мл;

$C_{NaOH}$  – концентрація стандартного розчину  $NaOH$ , моль/л;

$M$  – молярна маса  $H_2SO_4$  або  $CuSO_4$ , г /моль;

$V_{\text{зад}}$ ,  $V_{\text{ал}}$  – об'єми задачі та її аліквотної частини, відповідно, мл.

Результати трьох паралельних дослідів статистично обробляють.

## **Висновки**

### **Контрольні запитання**

1. Молярна, питома та еквівалентна електропровідність. Визначення та взаємозв'язок.
2. Кондуктометрія. Принцип методу. Класифікація. Области застосування. Апаратурне оформлення.
3. Чим зумовлена зміна електропровідності у процесі титрування?
4. Прямий кондуктометричний аналіз. Кондуктометричне титрування. Переваги та недоліки методів.
5. В яких випадках застосовують кондуктометричне титрування, доцільність його використання і недоліки.
6. Типи реакцій, що застосовують в методі кондуктометричного титрування. Типи кривих, що отримують в кожному випадку.

## **Тема 10. Потенціометрія**

**Потенціометрія** – це електрохімічний метод визначення концентрації речовин та інших фізико-хімічних параметрів, який ґрунтується на вимірюванні електродного потенціалу та знаходженні залежності між його величиною і концентрацією, точніше, активністю потенціалоутворюючого компонента в розчині. За допомогою потенціометрії можна знайти коефіцієнти активності, рН, константи дисоціації електролітів, добуток розчинності, деякі термодинамічні параметри (стандартну спорідненість хімічних реакцій), а в простих випадках – числа переносу.

Потенціометричний метод аналізу ґрунтується на вимірюванні електрорушійних сил (ЕРС) гальванічних елементів:

$$ЕРС = E_{\text{кат}} - E_{\text{ан}} \quad (10.1)$$

де  $E_{\text{кат}}$  і  $E_{\text{ан}}$  – електродні потенціали катода і анода гальванічного елемента, В.

Електродний потенціал – один з головних електрохімічних параметрів, що пов'язаний з напівреакціями, які відбуваються на електродах.

Залежність потенціалу електрода ( $E$  або  $\varphi$ ) від природи металу електрода, температури та співвідношення активностей (концентрацій) окиснювальної і відновлювальної форми речовини, що бере участь в електродній реакції, описується рівнянням Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{a(Ox)}{a(Re d)} = \varphi^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg \frac{[Ox] \cdot \gamma(Ox)}{[Re d] \cdot \gamma(Re d)}. \quad (10.2)$$

$\varphi^0$  – стандартний електродний потенціал, В;  $R$  – універсальна газова стала, що дорівнює 8,314 Дж/(моль·К);  $T$  – абсолютна температура, К;  $F$  – стала Фарадея, що дорівнює 96500 Кл/моль;  $n$  – кількість електронів, які беруть участь в електродній реакції;  $a(Ox)$ ,  $a(Re d)$  – активності окиснювальної та відновлювальної форм, відповідно;  $[Ox]$ ,  $[Red]$  – молярні концентрації окиснювальної та відновлювальної форм;  $\gamma(Ox)$ ,  $\gamma(Re d)$  – коефіцієнти активності.

За температури 298 К і підстановці значень усіх сталих у формулу (10.2) рівняння Нернста набуває вигляду:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a(Ox)}{a(Re d)} = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox] \cdot \gamma(Ox)}{[Re d] \cdot \gamma(Re d)} \quad (10.3)$$

Усі електрохімічні рівноваги ґрунтуються на перетвореннях у гетерогенних системах за участю частинок – носіїв заряду. Система, яка складається з металу та розчину відповідного йона, називається **напівелементом** (або електродом). Кожен напівелемент складається з двох фаз, одна з яких має електронну, інша – йонну провідність. Якщо сполучити між собою два напівелементи, то на межі розділу фаз кожного з напівелементів відбуватиметься електродна реакція – процес за участю компонентів обох фаз, внаслідок якого відбувається перенесення йонів або електронів через межу розділу. Рух заряджених частинок зумовлює електричний струм. Робота одного з напівелементів незалежно від іншого неможлива. Система, яка складається щонайменше з двох напівелементів, де рідкі фази перебувають між собою в електрохімічному контакті, називається **електрохімічною коміркою** (або чарункою). Будь-яка електрохімічна комірка повинна мати щонайменше два електроди й електроліт. Розчин, який забезпечує направлений рух іонів, називається **електролітом**.

**Електродом** називають електрохімічну систему, яка складається з речовини, що проводить електричний струм (електронний провідник, або провідник першого роду), і розчину або розплаву електроліту (йонний провідник, або провідник другого роду), в який занурений електронний провідник. Таку систему також називають напівелементом.

Електронним провідником є металевий стержень (або пластинка), які приєднують до вимірювального приладу. Як матеріал електроду використовують не тільки тверді метали (у вигляді дроту, пластини, спресованого порошку), а також рідкі метали (ртуть, амальгами ртуті, розплави металів), неметали і сполуки (графіт, скловуглець, карбід, рутеній – титан(IV) оксид) і напівпровідники (прозорі станум(IV) оксид, індій(III) оксид, кремній, германій на ін.). Відомі і газові електроди, в яких газоподібний елемент контактує з розчином, що містить відповідні йони, на поверхні платинового електрода.

Електрохімічна комірка, яка слугує джерелом електричної енергії, що виникає внаслідок перебігу хімічної реакції, називається **гальванічним елементом** (рис. 10.1), який може пропускати або не пропускати електрони в зовнішній ланцюг. Якщо електрони не будуть проходити в зовнішній ланцюг, струм  $I = 0$ , то електрохімічну комірку використовують для вимірювання потенціалу. Якщо цю комірку приєднати до зовнішнього джерела напруги, тобто замінити пасивний інструмент у зовнішньому ланцюгу на активний, тоді за достатньої напруги можна змінити напрям окисно-відновної реакції і примусити струм протікати в протилежному напрямі.

Отже, гальванічний елемент, названий на честь Луїджі Гальвані, є джерелом електричної енергії завдяки перебігу окисно-відновної реакції. Хімічна енергія системи перетворюється на електричну.

Гальванічний елемент у потенціометрії складають з індикаторного електрода, потенціал якого залежить від концентрації визначаємого іону, та електрода порівняння, потенціал якого відомий, добре відтворюється і не змінюється при вимірюваннях.

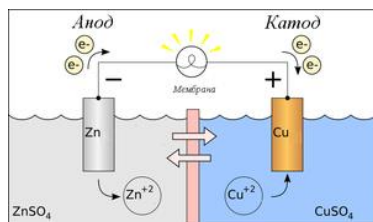


Рис. 10.1 Схема найпростішого гальванічного елемента

Потенціометричні методи аналізу поділяють на дві групи, перша з них – це пряма потенціометрія (йонOMETрія), друга – потенціометричне титрування.

**Метод прямої потенціометрії** ґрунтується на безпосередньому використанні рівняння Нернста для знаходження активності або концентрації йонів, що визначає перебіг електродної реакції. Для цього для серії стандартних розчинів проводять вимірювання електрорушійної сили  $E$  або потенціалу  $j$ ; будують калібрувальний графік залежності  $E - C$  або  $j - C$  від концентрації стандартних розчинів ( $C$ ) визначуваного йона. Потім вимірюють  $E$  або  $j$  досліджуваного розчину і за калібрувальним графіком знаходять концентрацію визначуваного йона. В досліджуваній розчин занурюють потрібний індикаторний електрод і вимірюють його потенціал щодо електрода порівняння, найчастіше хлорсрібного. Найбільше застосування прямих потенціометричних методів – метод визначення рН, хоча створення в останнє десятиріччя надійних іоноселективних електродів значно розширило практичні можливості прямих методів. Прямі потенціометричні методи аналізу називають йонометричними методами або йонометрією.

Метод **потенціометричного титрування** ґрунтується на реєстрації зміни ЕРС гальванічного елемента (або рН розчину) при поступовому додаванні певного об'єму титранта. За цими даними будують криву титрування – графік залежності  $E$  від об'єму титранту  $V$ , або рН від  $V$ . Так, за титрування хлоридної кислоти (HCl) сильним лугом NaOH інтегральна потенціометрична крива титрування має вигляд (рис. 10.2 а, б).

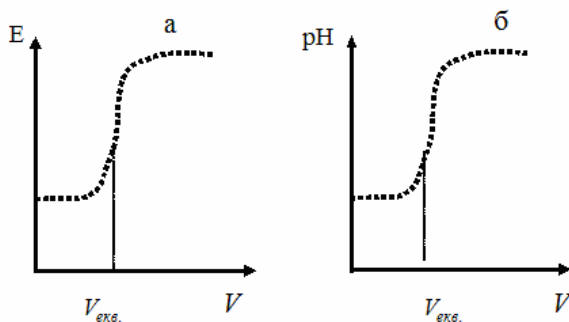


Рис.10.2. Інтегральна крива потенціометричного титрування розчину HCl розчином NaOH

Точку еквівалентності знаходять за різкою зміною (стрибком) величин  $E$ (рН) поблизу точки еквівалентності. Для більш точного знаходження точки еквівалентності будують диференційну криву

титрування – залежність  $\Delta E / \Delta V$  від об'єму титранту  $V$  або  $\Delta pH / \Delta V$  від об'єму титранту  $V$  (рис. 10.3, а, б).

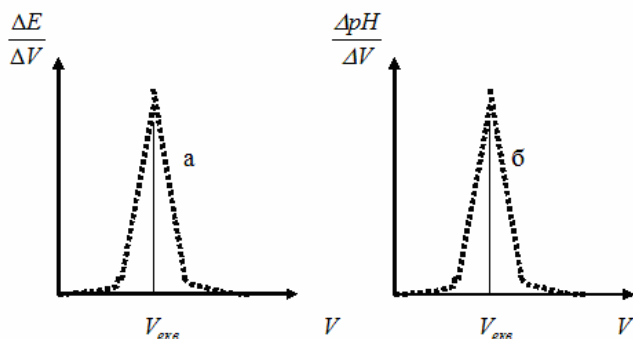


Рис.10.3. Диференційна крива потенціометричного титрування.

Розрахунок концентрації визначуваного йона (речовини) здійснюють за формулою:

$$\tilde{N}(HCl) = \frac{C(NaOH) \cdot V(NaOH) \cdot 1000}{V(HCl)} \quad (10.4)$$

### Лабораторна робота 28. Потенціометричне визначення концентрації йонів $[H^+]$ в розчині

**Мета роботи:** визначити концентрацію йонів  $H^+$  в досліджуваному розчині.

**Обладнання і реактиви:** 0,1 М розчин хлоридної кислоти, дистильована вода, рН-метр-мілівольтметр.

1. 1. Калібрування приладу.
- 1.2. Приготування стандартних буферних розчинів з рН 1,68; 4,01; 9,18.
- 1.3. Побудова калібрувального графіка.

**Виконання роботи:** Виготовлені розчини по чергово, починаючи з меншої концентрації, вносять в потенціометричну комірку і вимірюють потенціал  $E$  (мВ). Одержані результати заносять в таблицю, будують калібрувальний графік в координатах  $E - pH$ . Лінійна залежність  $E - pH$  – критерій придатності скляного електроду для подальших вимірювань за  $pH = 4,01$ .

$$pH = 1,68 \quad [H^+] = 2,1 \cdot 10^{-2}$$

$$pH = 4,01 \quad [H^+] = 1,09 \cdot 10^{-5}$$

$$pH = 9,18 \quad [H^+] = 6,55 \cdot 10^{-10}$$

№ ст. р-ну	$C_{(p-ну)}$ , моль/л	$[H^+]$ , моль/л	pH	$E_1$ , мВ	$E_{сер}$ , мВ
	0,1	$1 \cdot 10^{-1}$	1	0,45	
	0,01	$1 \cdot 10^{-2}$	2	0,6	
	0,001	$1 \cdot 10^{-3}$	3	0,85	
	0,0001	$1 \cdot 10^{-4}$	4	1,05	
	0,00001	$1 \cdot 10^{-5}$	5	1,3	

## Висновки.

### Лабораторна робота 29. Визначення pH та лужності води

Лужність води зумовлена вмістом аніонів слабких органічних та неорганічних кислот, а також, гідроксильними йонами. У більшості незабруднених поверхневих водах лужність обумовлена співвідношенням концентрацій карбон(IV) оксиду та йонів гідрогенкарбонату, яке обумовлене значенням pH розчину. Користуючись значеннями рК карбонатної кислоти, можна встановити, що в лужних розчинах присутні, в основному,  $[CO_3^{2-}]$  іони. За зменшення pH збільшується вміст іонів  $[HCO_3^-]$ , внаслідок перебігу реакції:  $CO_3^{2-} + H^+ \leftrightarrow HCO_3^-$ ;

за  $pH \approx 8,3$  досягається рівновага  $[CO_3^{2-}] = [HCO_3^-]$ .

За подальшого зменшення pH протікає реакція:  $HCO_3^- + H^+ \leftrightarrow H_2CO_3$ ;

за  $pH \approx 4,5$  досягається рівновага  $[HCO_3^-] = [H_2CO_3]$ .

За  $pH < 4$  гідрогенкарбонати та карбонати у воді практично відсутні. На практиці визначення розчинених у воді вільних лугів та компонентів карбонатної системи ( $CO_3^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $H_2CO_3$ ) проводиться титруванням проби води розчином сильної кислоти до певних значень pH, які фіксуються за допомогою кольорових індикаторів або потенціометри-но із скляним pH – чутливим електродом. Перевагою останнього методу є можливість його застосування для аналізу будь-яких вод, в тому числі, забарвлених та каламутних. Лужність виражають в моль/л. Лужність визначають безпосередньо після відбору проби води, оскільки внаслідок проходження в ній хімічних та біохімічних процесів pH та співвідношення компонентів карбонатної системи може значно змінюватися. За необхідності, пробу води транспортують в лабораторії в

спеціальній склянці, забезпечивши відсутність контакту з повітрям, визначення проводять не пізніше ніж через 24 години після відбору.

*Обладнання та реактиви:* скляний рН-чутливий електрод, стандартний розчин 0,1 М розчин НСІ;

*Порядок виконання роботи.* Підготувати до роботи рН-метр згідно інструкції.

*Визначення рН води.* Електроди промивають дистильованою водою, а потім досліджуваною та занурюють у склянку з досліджуваною водою. Склянку поміщають на магнітну мішалку та вмикають її. (Перевіряють, щоб якір магнітної мішалки не торкався електродів). Вмикають рН-метр, натисненням кнопки “рН”. Після досягнення сталого значення записують показання приладу. Розраховують концентрацію йонів  $[H^+]$  за наближеною формулою:  $[H^+] = 10^{-pH}$  моль/л. Якщо виміряне значення рН досліджуваного зразка води  $> 5,4$ , визначають її лужність. Якщо  $pH \leq 5,4$ , то  $L =$  нулю.

## 2. Визначення лужності.

Піпеткою відбирають пробу води об'ємом 100,0 мл, переносять її в склянку об'ємом 250 мл, занурюють електроди та вмикають прилади. Титрують стандартним розчином НСІ, додаючи його з мікробюретки по 0,2 мл, а поблизу рН 8 та 4 – по 0,1 мл. Після додавання кожної порції титранту та встановлення рівноваги, записують рН. За отриманими результатами будують криву в координатах рН–  $V_{НСІ}$ . За перегинами кривої визначають  $V_1$  та  $V_2$ . За  $V_1$  (при рН  $\approx 8,3$ ) визначається вільна лужність ( $n$ ), яка обумовлена наявністю йонів  $[OH^-]$  та  $CO_3^{2-}$  йонів

$$n = \frac{C_{екв} \cdot V_1 \cdot 1000}{V} \quad (10.5)$$

де  $V$  – об'єм аликвоти води, мл;  $C_{екв}$  – молярна концентрація еквівалентів стандартного розчину НСІ, моль/екв/л.

За  $V_2$  (при рН  $\approx 4,0$ ) визначають загальну лужність ( $q$ ).

$$q = \frac{C_{екв} \cdot V_2 \cdot 1000}{V} \quad (10.6)$$

За різницею ( $q - n$ ) визначають карбонатну (тимчасову) лужність, що обумовлена наявністю лише гідрогенкарбонат-іонів.

$V_{НСІ}$	0,6	0,5	0,4	0,46	0,5	0,55	0,6	0,65	0,7	0,74	0,8	0,9
$pH_1$	1	2	3	4	5	6	7	8	8,3	8,5	9	10



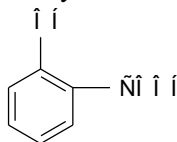
$V_{\text{HCl}_2}$	0,76	0,67	0,61	0,65	0,7	0,75	0,8	0,85	0,9	0,94	1,08	1,12
pH <sub>2</sub>	1,2	2,3	3,0	4,1	5,2	6,0	7,3	8,0	8,3	8,5	9,1	10,0

Дослід проводять тричі, результати статистично обробляють.

## Висновки.

### Лабораторна робота 30. Визначення константи дисоціації саліцилової кислоти

*Теоретичні відомості:* Молекула саліцилової кислоти (о-гідроксобензойної) кислоти ( $\text{o-C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{Sal}$ ) містить 2 кислотні групи – карбоксильну та фенольну.



Константа дисоціації дорівнює  $1,06 \cdot 10^{-3}$ . В концентрованих розчинах солей, ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaClO}_4$ ), карбоксильна група дисоціює в інтервалі pH 2 – 4, а фенольна – pH 12 – 14. Інтервал pH 2 – 4 більш зручний для потенціометричного визначення констант дисоціації, оскільки в цих умовах дифузійний потенціал на границі розділу визначуваний розчин/насичений розчин  $\text{KCl}$ , в якому знаходиться електрод порівняння, дуже незначний і ним можна знехтувати. Для визначення першої константи дисоціації ( $K_{\text{дис}_1}$ ) саліцилової кислоти проводять pH-метричне титрування розбавленого розчину саліцилату натрію ( $\text{NaHSal}$ ) розбавленим розчином  $\text{HCl}$  в присутності 3 М розчину  $\text{NaCl}$  як фонового розчину. При розрахунках використовують концентрацію йонів  $[\text{H}^+]$ , яку знаходять із залежності pH 3 М розчину  $\text{NaCl}$  від концентрації введеної в нього сильної кислоти.

*Обладнання і реактиви:* скляний pH-селективний індикаторний електрод,  $1 \cdot 10^{-2}$  М розчин  $\text{NaHSal}$ , в 3 М розчині  $\text{NaCl}$ ;  $1 \cdot 10^{-2}$  М розчин  $\text{HCl}$  в 3 М розчині  $\text{NaCl}$ ; 3 М розчин  $\text{NaCl}$ .

#### Порядок виконання роботи

1. Вмикають pH-метр за 10–15 хв до початку вимірювань.
2. Наливають в склянку 20,0 мл  $1 \cdot 10^{-2}$  М розчину  $\text{NaHSal}$  в 3 М розчині  $\text{NaCl}$ .

3. Вимірюють рН вихідного розчину. Мірною піпеткою додають 20,0 мл  $10^{-2}$  М розчин НСІ в 3 М розчині NaCl порціями по 2,0 мл.
4. Кожен раз вимірюють рН після встановлення рівноваги. Результати заносять в таблицю:

№ розчину	V <sub>НСІ</sub> , мл	рН

Будують градувальний графік в координатах рН – V<sub>НСІ</sub>. З отриманих залежностей знаходять рН при V<sub>НСІ</sub> = 10,0 мл (рН<sub>1/2</sub>). При цьому значенні рН половина саліцилат-іонів присутня у вигляді однозарядних аніонів [HSal<sup>-</sup>], які знаходяться в рівновазі з H<sub>2</sub>Sal та H<sup>+</sup>. Концентрацію йонів [H<sup>+</sup>] за рН 1/2 позначимо [H<sup>+</sup>]<sub>1/2</sub>. Розраховують концентраційну константу дисоціації H<sub>2</sub>Sal:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{HSal}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{Sal}]} = \frac{(5 \cdot 10^{-3} + [\text{H}^+]_{1/2}) \cdot [\text{H}^+]_{1/2}}{5 \cdot 10^{-3} - [\text{H}^+]_{1/2}}$$

Отримані результати порівнюють з табличними даними.

### Висновки.

## Лабораторна робота 31. Визначення рН і лужності природної води методом потенціометричного титрування

### Дати відповіді на запитання:

1. Потенціометричний метод аналізу, його суть.
2. Потенціометричне титрування. Види титрування.
3. Інтегральні й диференційні криві титрування. Визначення точки еквівалентності в методі потенціометричного титрування.
4. Переваги і недоліки потенціометричного титрування.
5. Криві потенціометричного титрування в координатах E – V і  $\Delta E / \Delta V - V$  і розрахувати концентрацію CaCl<sub>2</sub> у розчині (г/л), якщо за титрування 20,0 мл цього розчину розчином трилону Б (концентрація) одержані такі дані:

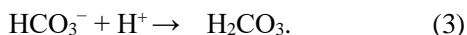
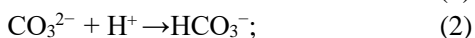
V трилону Б 0,05 моль/екв/л	10	15	17	17,5	17,9	18	18,1	18,5	19
E, мВ	382	411	442	457	498	613	697	700	709

6. Розрахувати лужність води, якщо на титрування 100 мл води з метилоранжем витрачено 8 мл 0,1 моль/екв/л розчину НСІ, а на титрування 100 мл води у присутності фенолфталеїну 5 мл тієї ж кислоти.

### Теоретичні відомості

Потенціометричному визначенню рН у воді не заважають кольоровість і каламутність води, присутність вільного хлору, окисників та відновників, високий вміст солей у пробі. Під загальною лужністю води розуміють суму аніонів  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ , що містяться у воді. За  $\text{pH} < 9$  головним компонентом лужності природних вод є аніони  $\text{HCO}_3^-$ . За  $\text{pH} > 9$  компонентами лужності води можуть бути аніони:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ . Одночасно всі аніони існувати не можуть внаслідок протікання кислотно-лужної взаємодії:  $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$ . Йони  $\text{HCO}_3^-$  і  $\text{OH}^-$  існують за  $\text{pH} > 9$ , іони  $\text{HCO}_3^-$  – в інтервалі  $\text{pH} 4 - 9$ .

Метод визначення загальної лужності води і її компонентів базується на потенціометричному титруванні проби води 0,1 моль.екв/л розчином  $\text{HCl}$  з індикаторним скляним електродом і насиченим хлоросрібним електродом порівняння з реєстрацією всіх стрибків рН. При цьому можливе протікання таких реакцій:



Залежно від наявності того чи іншого компонента лужності виділяють варіанти титрування (рис.10.4).

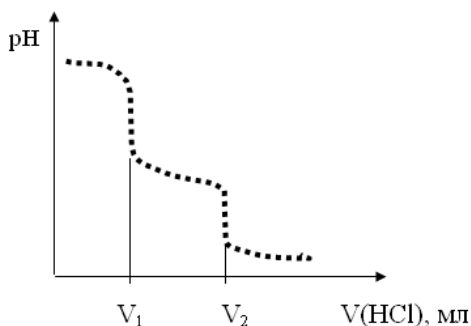


Рис.10.4. Крива потенціометричного титрування.

#### 1. На кривій титруванні один стрибок:

- початкове  $\text{pH} < 9$ ; єдиний компонент лужності – аніони  $\text{HCO}_3^-$ ; (титрування за рівнянням реакції (3));
- початкове  $\text{pH} > 9$ ; компоненти лужності – аніони  $\text{OH}^-$  (титрування за рівнянням реакції (1)).

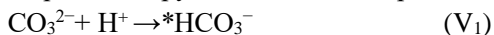
**2. На кривій титрування два стрибки:** а) якщо  $V_1=V_2$ ; компонентами лужності – аніони  $\text{CO}_3^{2-}$ , які титрують ступінчасто. Для обчислення карбонатної лужності використовують об'єм

$$V_1 + V_2 = 2V_1 = 2V_2$$

б) якщо  $V_1 > V_2$ , то компонентами лужності є аніони  $\text{OH}^-$  і  $\text{CO}_3^{2-}$ . Перший стрибок титрування відповідає реакціям (1) і (2) та об'єму  $V_1 - \text{HCl}$ , другий стрибок титрування відповідає реакції (3) і об'єму  $V_2 - \text{HCl}$ . Для обчислення карбонатної лужності використовують об'єм  $2V_2$ , лужності, яка зумовлена аніонами  $\text{OH}^-$  – об'єм  $(V_1 - V_2)$ .

в) якщо  $V_1 < V_2$ ; компонент лужності – йони  $\text{CO}_3^{2-}$ , і  $\text{HCO}_3^-$ .

Перший стрибок титрування відповідає реакції:



другий стрибок титрування:



Для обчислення карбонатної лужності використовують об'єм  $2V_1$ , гідрогенкарбонатної лужності – об'єм  $V_2 - V_1$ . Загальну лужність води обчислюють з урахуванням  $(V_1 + V_2)$ .

### **Виконання лабораторної роботи.**

*Обладнання і реактиви:* установка для потенціометричного титрування, скляний індикаторний електрод, хлорсрібний електрод порівняння, мірна колба на 100 мл, піпетка на 10 мл, бюретка на 25 мл, 0,1 моль/екв/л розчин хлоридної кислоти.

### **Виконання роботи**

1. Ознайомлюються з інструкцією до приладу.
2. Калібрування приладу за буферними розчинами. Перед кожним вимірюванням електроди та склянку промивають дистильованою водою. Залишки води вилучають фільтровальним папером. Торкатися руками до вимірювальної частини електродів не можна! В склянку наливають буферний розчин, занурюють в нього електроди (**кулька скляного електрода має бути повністю вкрита рідиною**; одночасно треба уникати дотику кульки до стінок і дна склянки). Після цього проводять вимірювання значення рН у першому буфері, рН якого відомо. Прилад придатний до роботи, якщо теоретичне і експериментальне значення рН співпадають.
3. При визначенні лужності води – піпеткою на 10 мл відбирають пробу води і поміщають її в комірку для титрування, додають певний об'єм дистильованої води до позначки, вмикають магнітну мішалку. Спочатку

вимірюють рН вихідної води, а далі починають титрувати 0,1 моль-екв/л розчином HCl, додаючи титрант порціями по 0,5 мл. Після додання кожної порції титранту дають певний час (1–2 хв.) на повне перемішування і встановлення показання приладу. Виходячи з початкового рН води, роблять висновки про існування одного чи двох стрибків титрування. Якщо є два стрибки титрування, то по досягненні першого стрибка, титрування продовжують до отримання другого стрибка і далі до незначної зміни рН. Титрування повторюють до отримання трьох співпадаючих результатів. Дані вимірів занотують до таблиці:

VNaOH, мл	$\Delta V$	pH	$\Delta pH$	$\Delta pH / \Delta V$

4. За даними таблиці будують криві титрування в координатах рН – V і  $\frac{\Delta pH}{\Delta V} - V$ , знаходять точки еквівалентності і визначають об'єми титранту  $V_1$  і  $V_2$

5. Проаналізувавши криві титрування, здійснюють висновки про склад компонентів лужності води.

6. Лужність води розраховують за формулою

$$Л = \frac{C_{HCl} \cdot V_{HCl} \cdot 1000}{V_{H_2O}}, \text{ (ммоль/л)}$$

## Висновки

### Лабораторна робота 32. Визначення вмісту хлоридної та борної кислоти в суміші методом рН-метричного титрування

Роздільне визначення сильної (HCl) та слабкої (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) кислот ґрунтується на великій різниці їх ступенів дисоціації. Сильна хлоридна кислота повністю дисоціює у водному розчині, слабка одноосновна борна кислота у водному розчині дисоціює не повністю,  $K_{\text{дис. H}_3\text{BO}_3} = 5,8 \cdot 10^{-10}$ . ( $pK_{\text{дис.}} = 9,24$ ). Титрування таких слабких кислот у водному розчині в присутності кислотно-основних індикаторів практично неможливе. Відомо, що борна кислота утворює з багатоатомними спиртами (гліцерол, манніт) асоціати, які мають більш сильно виражені кислотні властивості. Це дає можливість проводити титриметричне визначення борної кислоти, як в індивідуальному розчині, так і в суміші

з сильними кислотами. Потенціометрична індикація точки еквівалентності при титруванні такої суміші (із застосуванням скляного  $H^+$  – чутливого електроду) дозволяє збільшити точність та чутливість визначення порівняно із титруванням з кислотно-основними індикаторами.

*Обладнання і реактиви:* скляний рН-селективний електрод, 1 М розчин NaOH; 0,1 М розчин HCl; 0,1 М розчин  $H_3BO_3$ .

*Порядок виконання роботи*

1. Підготовка до роботи рН-метр згідно інструкції.
2. Встановлення потенціалів точок еквівалентності. В склянку об'ємом 100 мл, вносять по 5 мл розчинів хлоридної та борної кислот, обережно опускають якір магнітної мішалки, занурюють електроди. Суміш розбавляють дистильованою водою з таким розрахунком, щоб вона покрила електроди. Титрують суміш кислот стандартним розчином NaOH, додаючи його порціями по 0,5 мл до досягнення значення рН точки еквівалентності хлоридної кислоти (стрибка значень рН на мілівольтметрі приладу). Після цього в розчин додають 10 мл гліцеролу і продовжують титрувати до досягнення другого стрибка рН. Після цього знімають ще 3 – 4 точки. Дані заносять в таблицю:

VNaOH, мл	рН

3. За отриманими результатами будують графік в координатах рНсуміші –  $V_{NaOH}$ . З графіка визначають (як точку максимального нахилу) рН кінцевої точки титрування кожної з кислот.

**Дослідження невідомої суміші.** Досліджувану суміш переносять у мірну колбу на 100 мл та розбавляють водою до мітки. Аліквотну частину (10,0 мл) переносять в склянку об'ємом 50 мл, додають дистильовану воду, так щоб електроди були занурені в розчин, і титрують як описано вище стандартним розчином NaOH до досягнення рН першої точки еквівалентності (порціями по 2–3 мл, біля точки еквівалентності – по 1–2 краплині). Після цього додають в розчин 10 мл гліцеролу і продовжують титрувати до досягнення другої точки еквівалентності.

Вміст кислот у суміші (в мл/г) розраховують за формулами:

$$g(HCl) = \frac{C_{HCl} \cdot V_1 \cdot E_{HCl} \cdot V_{\text{дод}}}{1000 \cdot V_{\text{дод}}}$$

$$g(H_3BO_3) = \frac{C_{екв} \cdot (V_2 - V_1) \cdot E_{H_3BO_3} \cdot V_{\zeta}}{1000 \cdot V_{\text{ал}}}$$

де  $V_1, V_2$  – об'єми NaOH, що пішли на титрування до рН першої та другої точки еквівалентності, відповідно, мл;  $C_{екв}$  – молярна концентрація еквівалентів NaOH, моль·екв/л;  $E_{HCl}, E_{H_3BO_3}$  – молярна маса еквівалентів хлоридної та борної кислот, моль/екв.;

$V_{\text{зар}}, V_{\text{ал}}$  – загальної об'єм задачі та об'єм її аліквотної частини, мл.

Дослід повторюють тричі і обробляють результати методами математичної статистики.

## **Висновки.**

### **Тема 11. Вольтамперометричний метод аналізу**

**Вольтамперометрія** – це сукупність електрохімічних методів дослідження і аналізу, заснованих на вивченні залежності сили струму в електролітичній комірниці (чарунці) від потенціалу зануреного в аналізований розчин індикаторного мікроелектрода, на якому реагує досліджувана електрохімічно активна (електроактивна) речовина. Метод аналізу ґрунтується на дослідженні залежності струму поляризації від напруги, що прикладається до електрохімічної чарунки, коли електричний потенціал робочого електрода значно відрізняється від рівноважного значення. За різноманітністю методів вольтамперометрія – найчисленніша група зі всіх електрохімічних методів аналізу, широко використовується для визначення речовин в розчинах і розплавах (наприклад, полярографія, амперометрія, циклічна вольтамперометрія та ін.).

#### **11.1. Вольтамперометрія**

**Вольтамперометрія** – це метод аналізу і фізико-хімічних досліджень, який пов'язаний з вивченням поляризаційних кривих (вольтамперограм), тобто кривих залежності сили струму електрохімічної реакції, що виникає внаслідок окисно-відновних процесів на індикаторному електроді, що легко поляризується і занурений в аналізований розчин, від потенціалу його поляризації. В методі вольтамперометрії вивчають процеси електролізу розчину, що містить аналізовану речовину, де поступово збільшують напругу, фіксуючи силу струму. Для отримання вольтамперограм потрібне

джерело постійної напруги або струму (потенціостат) і електрохімічна комірка, яка складається з індикаторного електрода (його ще називають робочим), допоміжного електрода (або протиелектрода) й електрода порівняння, занурених в розчин електроліту (рис.11.1).

**Електродом порівняння**, зазвичай слугує насичений хлорсрібний або каломельний електрод, або шар ртуті на дні електролізера (донна ртуть). Індикаторний (робочий) електрод – ртутний крапельний електрод, платинові, графітові або інші електроди. Вони легко поляризується. Ідеально поляризованим електродом вважається ртутний. Допоміжний електрод, навпроти, повинен не поляризуватись у разі проходження струму через комірку, завдяки тому, що його площа багато разів перевищує площу індикаторного електрода. Таким електродом може бути платинова або нікелева сітка, донна ртуть.

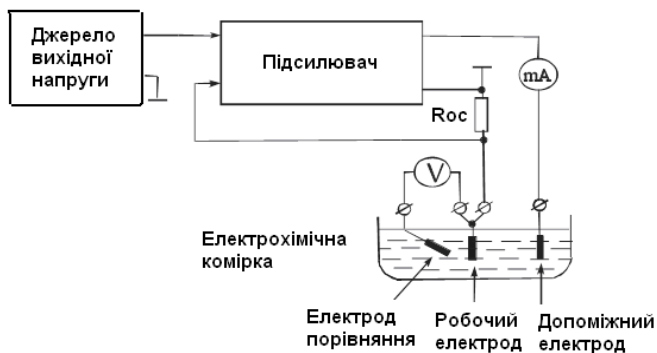


Рис.11.1 Принципова схема потенціостата і електрохімічної комірки

Залежно від типу індикаторного електрода вольтамперометричні методи прийнято поділяти на **полярографію та вольтамперометрію**. Якщо індикаторним електродом є ртутний крапельний мікроелектрод (РКЕ), то отримані залежності сили струму від напруги називають полярограмами, і, відповідно, метод – полярографія.

Вольтамперометрію поділяють на: різницеву та диференційну полярографію; осцилографічну полярографію; полярографію змінного струму; височастотну вольтамперометрію; імпульсну вольтамперометрію; інверсійну вольтамперометрію.



## 11.2. Полярографія

Полярографічний метод дослідження запропонував у 1922 р. чеський хімік Ярослав Гейровський. Метод ґрунтується на вивченні явищ, які відбуваються на ртутному крапельному електроді (РКЕ), який зазвичай є катодом. Назва методу пов'язана з процесами поляризації, які виникають під час пропускання електричного струму крізь розчини електролітів.

В основу полярографії покладено автоматичну реєстрацію сили струму у разі поступового збільшення напруги на електродах, занурених у досліджуваній розчин. У полярографічному методі використовують явище концентраційної поляризації, яка виникає на електроді з малою поверхнею, коли пропускають електричний струм крізь розчин електролітів. Зі збільшенням різниці потенціалів між електродами зростає сила струму, що проходить крізь розчин, та густина струму на малому електроді. У цьому випадку концентрація розчину в безпосередній близькості до поверхні малого електрода зростає, як і зростає опір проходження струму на межі електрод – розчин.

**Вольтамперометричні методи**, залежно від способу проведення аналізу, поділяють на прямі, непрямі (амперометричне титрування) та інверсійні. Якщо для поляризації РКЕ використовують повільну лінійну розгортку постійної напруги зі швидкістю  $2-5 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ , то отримують так звану класичну **полярограму** (полярографічну хвилю). В присутності електроактивних речовин (деполяризаторів, здатних окиснюватися або відновлюватися на робочому електроді) полярограма має S-подібну форму (коли не має електрохімічної реакції, залежність лінійна, як впливає з закону Ома). Криву залежності сили струму від напруги називають **вольтамперною** або **поляризаційною кривою**.

Типова залежність сили струму від прикладеної напруги на РКЕ називається полярограмою або полярографічною хвилею (рис. 11.2).

За невеликого потенціалу катода сила струму з зростанням потенціалу повільно збільшується – це так званий залишковий струм порядку ( $10^{-7} \text{ А}$ ). Досягнувши потенціалу відновлення, на катоді розпочинається розрядження йонів і сила струму різко зростає, прагнучи до граничної величини дифузійного струму. Потенціал відновлення, за якого розпочинається процес розряджання йонів на

катоді, і залежить від їхньої концентрації, є величина стала. Постійну величину сили струму, яка відповідає горизонтальній ділянці кривої залежності сили струму від напруги (рис.11.3), називають **дифузійним струмом** ( $I_{\text{диф.}}$ ). Кожен йон або нейтральна молекула (у випадку органічних сполук) мають визначений потенціал відновлення (чи окиснення).

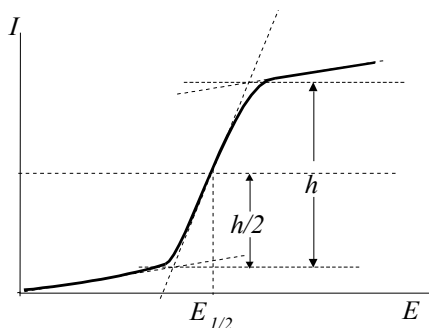


Рис. 11.2 Полярографічна хвиля:  $h$  – висота хвилі (зсуву);  $E_{1/2}$  – потенціал півхвилі

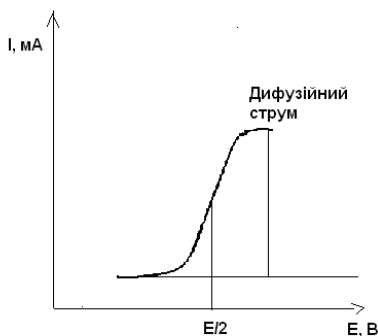


Рис. 11.3 Крива залежності сили струму від напруги

Найважливішими характеристиками полярограми є **потенціал напівхвилі  $E_{1/2}$**  і **висота полярографічної хвилі  $h$** , яка відповідає дифузійному струму. Значення  $E_{1/2}$  не залежить від концентрації реагуючої речовини в розчині. Воно визначається тільки складом розчину, величиною рН, а також наявністю комплексоутворювачів. Дотримуючись постійних умов для визначення потенціалу півхвилі, можна визначити наявність певної речовини в розчині, тому часто

потенціал напівхвилі вимірюють для якісного аналізу органічних сполук.

Полярнографічна хвиля описується рівнянням

$$\hat{A} = \hat{A}(1/2) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I(d) - I}{I} \quad (11.1)$$

де  $E$  – потенціал відновлення;  $E_{1/2}$  – потенціал на напівхвилі,  $B$ ;  $I$  – сила струму в будь-якій точці кривої;  $I_{(d)}$  – дифузійний струм,  $A$ ,  $R$  – газова стала;  $T$  – абсолютна температура,  $K$ ;  $n$  – кількість електронів, які беруть участь у реакції;  $F$  – число Фарадея.

Потенціали напівхвиль різних речовин, розташовані в порядку збільшення їхніх негативних значень, утворюють так званий **полярнографічний спектр** (таблиці значень  $E_{1/2}$ ). Потенціал напівхвилі суттєво залежить від складу розчину (середовища), то у полярнографічних таблицях обов'язково зазначають фон.

У випадку необоротних процесів рівняння полярнографічної хвилі ускладнюється. Потенціалом напівхвилі називають величину потенціалу, за якої струм зростає на половину граничного значення. Потенціал напівхвилі є якісною характеристикою йона в розчині і становить основу якісного полярнографічного аналізу. У кількісному полярнографічному аналізі використовують кілька методів: градувальний графік, добавки та порівняння.

За методом градувального графіка одержують полярнограми кількох стандартних розчинів, вимірюють **висоту хвилі ( $h$ )** і будують градувальний графік у координатах висота хвилі – концентрація. На одержаному графіку за висотою хвилі для досліджуваного розчину ( $h_x$ ) визначають невідому концентрацію ( $C_x$ ).

**За методом порівняння** вимірюють висоту хвилі на полярнограмах двох-трьох стандартних розчинів і визначають середній коефіцієнт пропорційності

$$h_1 = K_1 C_1; h_2 = K_2 C_2 \quad (11.2)$$

$$\text{Звідси } \hat{E}_1 = \frac{h_1}{C_1}; K_2 = \frac{h_2}{C_2}; \hat{E} = \frac{\hat{E}_1 + \hat{E}_2}{2} \quad (11.3)$$

Вимірявши висоту хвилі досліджуваного розчину та використавши розрахований коефіцієнт пропорційності, визначають  $C_x$

$$C_x = \frac{h_x}{K} \quad (11.4)$$

За методом додатків вимірюють висоту хвилі для досліджуваного розчину  $h_1$ , потім до нього додають певний об'єм стандартного розчину з концентрацією  $C_0$  і знову визначають висоту хвилі  $h_2$ . Визначувану концентрацію речовини  $C_x$  знаходять, розв'язуючи систему рівнянь

$$h_1 = KC_x; \quad h_2 = K(C_x + C_0). \quad (11.5)$$

У класичній полярографії з використанням ртутного крапельного електрода залежність сили дифузійного струму від концентрації виражена рівнянням Ільковича

$$I_{\text{диф}} = 605n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C_1, \quad (11.6)$$

$I_{\text{диф}}$  – сила дифузійного струму, мкА;  $n$  – кількість електронів, які беруть участь в електрохімічній реакції;  $D$  – коефіцієнт дифузії іона,  $\text{см}^2 \text{с}^{-1}$ ;  $m$  – швидкість витікання ртуті з капіляра, мг/с;  $t$  – час утворення краплини, с;  $C_1$  – концентрація визначуваної речовини, ммоль/л.

Величина  $m^{2/3} \cdot t^{1/6}$  – характеристика капіляра, яку можна досить просто визначити експериментально. Величина  $n$  залежить від природи йона, який бере участь в електрохімічній реакції. Величина коефіцієнта дифузії  $D$  залежить від багатьох чинників (природи електроактивного йона, наявності сторонніх іонів у розчині). Для деяких іонів ці величини наведені в довідниках. За певних умов, коли точно відомі концентрація йона, величина дифузійного струму та константа капіляра, коефіцієнт дифузії можна обчислити досить просто. У методі полярографії зі змінним струмом базою для кількісних розрахунків є рівняння

$$I_{\text{max}} = K(\Delta E) D^{1/2} n^2 w^{1/2} C A, \quad (11.7)$$

де  $I_{\text{max}}$  – струм піка, мкА;  $D$  – коефіцієнт дифузії,  $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ;  $n$  – кількість електронів;  $w$  – частота;  $A$  – площа електрода,  $\text{см}^2$ ;  $C$  – концентрація, ммоль/л;  $\Delta E$  – амплітуда змінної напруги, мВ.

Рівняння Ільковича засвідчує, що за сталих умов електролізу сила дифузійного струму пропорційна концентрації йона в розчині.

Отже, силу дифузійного струму можна використовувати для кількісного визначення концентрації йонів металу у розчині. Для якісного визначення йонів вимірюють потенціал півхвилі  $E_{1/2}$ , тобто величину потенціалу, за якого величина дифузійного струму дорівнює  $h/2$  (тобто половині висоти хвилі). Зі збільшенням концентрації йонів металу висота хвилі зростає, але величина  $E_{1/2}$  завжди залишається

сталою і тому саме це використовують для якісної ідентифікації визначуваних іонів.

Якщо в розчині є декілька йонів, що здатні відновлюватися на РКЕ, то одержують криву, на якій стільки ж сходинок (полярографічний спектр). Для кожної з них визначають значення  $E_{1/2}$ , а відтак якісний склад аналіту (аналізованої суміші йонів). Полярографічний метод також можна використати для якісного і кількісного визначення аніонів. Для цього в електролізній камері РКЕ під'єднують анодом, а донну ртуть – катодом.

### 11.3. Амперометрія й амперометричне титрування

**Амперометрія** – метод визначення концентрації речовини у зразку за допомогою вимірювання електричного струму фіксованого робочого потенціалу в перемішуваних (або поточних) розчинах або при використанні обертового робочого електрода.

**Амперометричне титрування** – це різновид полярографічного аналізу. Метод побудовано на залежності дифузійного струму від концентрації речовини, яка бере участь в електродному процесі й обумовлює дифузійний струм. У випадку амперометричного титрування треба попередньо визначити, за якого значення потенціалу відбувається електрохімічна реакція окиснення або відновлення визначуваного йона. Потім зі знайденим значенням потенціалу виконують титрування, реєструючи силу струму залежно від доданого об'єму титранту. За одержаними даними будують криву титрування. За точкою перетину відрізків прямих визначають об'єм титранту в точці еквівалентності. Якщо для полярографічного аналізу потрібно, щоб електродну реакцію давав іон, що визначається, то для амперометричного титрування це не обов'язково. Достатньо, щоб на електроді окиснювався або відновлювався один з учасників реакції, що відбувається під час титрування. Точку кінця титрування знаходять по різкій зміні дифузійного струму, який проходить через розчин за постійної напруги. Титрування припиняють, вимірюють об'єм титрованого розчину, який було витрачено на реакцію з речовиною, що визначається, і розраховують вміст речовини.

Криві амперометричного титрування є прямими лініями, які перетинаються в точці еквівалентності. Їхній вигляд визначається

лінійною залежністю граничного дифузійного струму від концентрації електрохімічно активного йона. В даному методі використовують будь-які хімічні реакції, які відповідають загальним вимогам до титриметричних реакцій. вигляд кривої амперометричного титрування визначається тим, який з компонентів титриметричної реакції є електрохімічно активним при обраному потенціалі індикаторного електрода. Криві амперометричного титрування набувають вигляду, показаному на рис. 11.4.

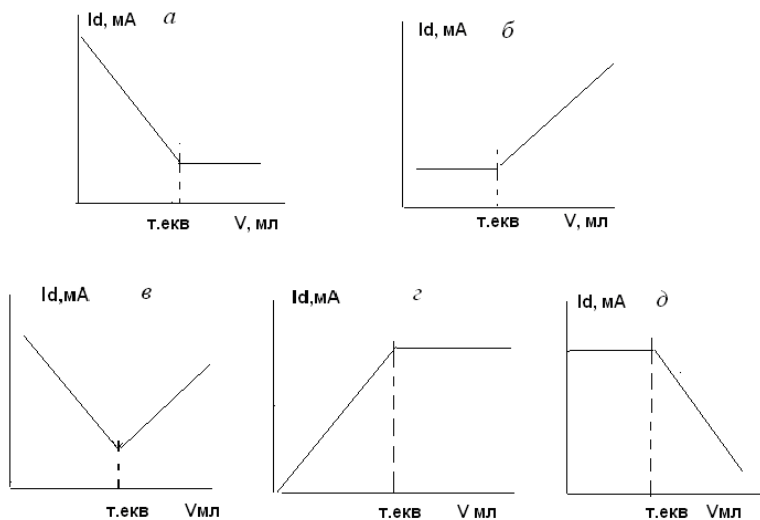


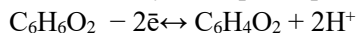
Рис. 11.4. Криві амперометричного титрування: *а* – електрохімічно активним є визначуваний іон; *б* – електрохімічно активним є йон титранту; *в* – електрохімічно активним є визначуваний іон та йон титранту; *г* – електрохімічно активним є продукт реакції; *д* – електрохімічно активний компонент в реакції титрування відсутній (титрування з полярографічним індикатором)

Метод амперометричного титрування дуже чутливий (можна титрувати розчини з концентраціями  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  М, а в окремих випадках до  $10^{-8}$  М).

### Лабораторна робота 33. Визначення концентрації гідрохінона

*Обладнання тарективи:* 0,001 М розчин гідрохінона, який містить 1,5 М сульфатної кислоти; 1,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; склянка хімічний об'ємом 100 мл; піпетка на 10 мл; мірний колба об'ємом 50 мл; промивалка

*Принцип методу.* В розчині гідрохінона при анодній поляризації при E<sub>1/2</sub> = +1,3 В на платиновому мікроелектроді, що обертається на платиновому електроді проходить електрохімічна реакція:



На полярограмі є площадка, яка відповідає граничному струму дифузії молекул гідрохінона (I<sub>гп</sub>).

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

$$\bar{N}_o = \frac{\bar{N}\bar{n}\bar{\delta} \cdot \bar{2}\bar{\delta}}{\bar{2}\bar{\delta} + \bar{n}\bar{\delta} - \bar{2}\bar{\delta}} \quad (11.8)$$

де C<sub>x</sub>, C<sub>ст</sub> – відповідно концентрації досліджуваного та стандартного розчинів; I<sub>x</sub>, I<sub>x+ст.</sub> – граничний струм досліджуваного розчину та після додавання стандартного розчину.

*Хід аналізу.* Визначуваний об'єм досліджуваного розчину, який знаходиться в мірній колбі об'ємом 50 мл, доводять за допомогою 1,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до мітки. Отриманий розчин переливають в електрохімічну комірку об'ємом 100 мл та на полярографі знімають вольтамперну криву в діапазоні потенціалів 0 – 1,2 В відносно насиченого каломельного електрода. Розчин перемішують. Потім не знімаючи склянку з магнітної мішалки додають 10 мл 0,001 М розчину гідрохінона (стандартний розчин). Обчислюють концентрацію гідрохінона.

Отримані дані заносять в таблицю

№ розчину	V станд. розчину гідрохінону, мл	C гідрохінону, М	h <sub>хвилі</sub> , мм

Для визначення потенціалу на півхвилі одну з кривих будують в координатах  $\lg(I_{гр} - I)/I$  від  $E$ . При  $\lg(I_{гр} - I)/I=0$  знаходять значення  $E_{1/2}$ .

За даними таблиці будують градувальний графік в координатах « $pH_{хвилі}$ , мм - Сгидрохінону, моль/л». За графіком знаходять вміст гідрохінону в розчинах п.2. та розраховують його вміст в задачі (в г):

$$g = \frac{C \cdot V_{досл} \cdot V_{зад} \cdot M_{екв}}{V \cdot 1000} \quad (11.9)$$

де  $C$  – концентрація гідрохінону в досліджуваному розчині (п.2), моль/л;  $V_{досл}$ ,  $V_{зад}$ ,  $V_{ал}$  – об'єми досліджуваного розчину, задачі та її аліквотної частини, мл;  $M_{(екв)}$  – молярна маса еквіваленту гідрохінону, г/моль.

## **Висновок.**

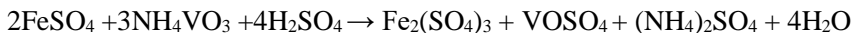
### **Контрольні запитання.**

1. Суть полярографічного метода. Електроди. Принципова схема полярографічної установки.
2. Рівняння полярографічної хвилі. Основи якісного полярографічного аналізу.
3. Якісний та кількісний полярографічний аналіз. Методи визначення концентрації.
4. Суть метода визначення концентрації гідрохінона. Запропонуйте інші методи визначення концентрації.

### **Лабораторна робота 34. Визначення йонів $Fe^{2+}$ за допомогою амоній ванадату**

*Обладнання та реактиви:* амперометрична установка, хімічна склянка об'ємом 50 мл; мірний циліндр об'ємом 50 мл; промивалка, платиновий обертовий електрод, каломелевий електрод, мікро бюретка 2 – 5 мл; 0,5 М розчин  $H_2SO_4$ ; 0,01 М розчин  $NH_4VO_3$ , аналізований розчин солі Мора.

*Принцип методу.* При титруванні сполук  $Fe^{2+}$  розчином амоній ванадату  $NH_4VO_3$  відбувається окисно-відновний процес (хімічна реакція):



В електродній реакції бере участь визначувана речовина, що здатна окислюватись на платиновому мікро аноді при накладенні зовнішньої напруги 1 В (нас. к.е.)



$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  (електродний процес).

При зануренні електродів у досліджуваний розчин за рахунок окиснення йонів  $\text{Fe}^{2+}$  у ланцюзі фіксується високий дифузійний струм, величина якого пропорційна концентрації йонів  $\text{Fe}^{2+}$ . При титруванні кількість йонів  $\text{Fe}^{2+}$  зменшується, знижується відповідно величина дифузійного струму. За точкою еквівалентності значення струму стає мінімальним і залишається постійним (рис 11.5).

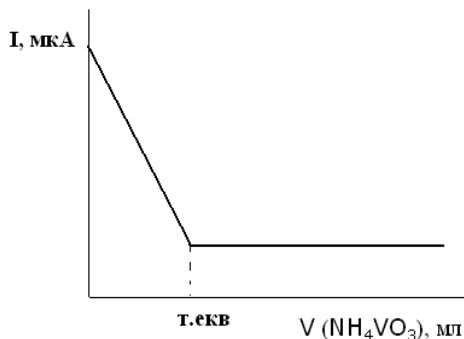


Рис. 11.5. Крива амперометричного титрування йонів  $\text{Fe}^{2+}$  амоній ванадатом

**Хід аналізу.** До аналізованої речовини з невідомим вмістом йонів  $\text{Fe}^{2+}$  додають 30 мл 0,5 М розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . На електроди накладають напругу 1,0 В і опускають їх у розчин. Включають перемішування і титрують сполуку  $\text{Fe}^{2+}$  розчином амоній ванадату по 0,1 мл, записуючи через кожні 15 с показання гальванометра. Титрування виконують до постійного значення сили струму. Точку еквівалентності визначають графічно. Визначають об'єм  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  за графіком, розраховують масу заліза в грамах:

$$m(\text{Fe}^{2+}) = \frac{C(\text{NH}_4\text{VO}_3) \cdot V(\text{NH}_4\text{VO}_3) \cdot M(\text{Fe})}{1000}$$

$C(\text{NH}_4\text{VO}_3)$  – концентрація (моль/л) розчину  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ;  $V$  (л) – об'єм розчину  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ;  $M(\text{Fe})$  (г/моль) – молярна маса Fe.

**Висновки.**

## Лабораторна робота 35. Визначення солей $Zn^{2+}$ методом амперометричного титрування

Об'ємне визначення солей  $Zn^{2+}$  калій гексаціанофератом ґрунтується на реакції утворення малорозчинної сполуки, згідно рівняння:  $3ZnSO_4 + 2K_4[Fe(CN)_6] = K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 + 3K_2SO_4$

Еквівалентний об'єм калій гексаціаноферату визначають методом амперометричного титруванням. За умов проведення досліду йони  $Zn^{2+}$  електрохімічно неактивні, а  $K_4[Fe(CN)_6]$  здатний оборотно окислюватися на платиновому, анодно поляризованому електроді, згідно рівняння:  $[Fe(CN)_6]^{4-} - 1e \leftrightarrow [Fe(CN)_6]^{3-}$ .

Отже, до досягнення точки еквівалентності, струм в індикаторному ланцюзі не протікає, внаслідок зв'язування йонів  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  іонами  $Zn^{2+}$ . Після точки еквівалентності в системі з'являється надлишок йонів  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ , які окиснюються на аноді і в індикаторному ланцюзі починає протікати струм, величина якого збільшується із збільшенням вмісту йонів  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  в розчині.

*Обладнання і реактиви:* посуд, установка для амперометричного титрування АУ-4М, мікроамперметр М-244, платиновий, каломельний електроди з агар-агаровим містком, стандартні розчини речовин: 0,08 М  $K_4[Fe(CN)_6]$ , 0,1 моль·екв/л  $ZnSO_4$  0,7 моль·екв/л  $H_2SO_4$ .

*Порядок виконання роботи:*

1. Готують до роботи установку АУ-4М згідно інструкції. На передній панелі приладу перемикач «чутливість» переводять в положення «3», перемикач «компенс.» – в положення «0», тумблер «поляр.-гальван.» – в положення «поляр.», перемикач «мотор» в положення «2». Перемикач гальванометра ставлять в положення «10 мкА». Вибирають значення потенціалу робочого електрода.
2. В склянку об'ємом 50 мл поміщають 25,0 мл розчину фонового електроліту 0,7 моль·екв/л розчину  $H_2SO_4$ , занурюють електроди, якір магнітної мішалки та вмикають установку.
3. Записують вольтамперну криву системи.
2. До розчину з п.1 додають 0,2 мл стандартного розчину  $K_4[Fe(CN)_6]$  та знімають вольтамперну криву, повторюючи операції п.1.
3. Залежності, отримані в п.1, 2 представляють у вигляді графіків в координатах «I, мА – E, В». Знаходять оптимальну для подальшої роботи область потенціалів, як область, де спостерігається максимальна

різниця  $I_2 - I_1$  (область потенціалів, де відбувається максимальне окиснення жовтої кров'яної солі  $K_4[Fe(CN)_6]$ )

Кількісне визначення йонів  $Zn^{2+}$ . Досліджуваний розчин поміщають в мірну колбу об'ємом 100 мл, доводять до мітки розчином фонового електроліту, перемішують. Аліквоту отриманого розчину (25,0 мл) піпеткою переносять у склянку та занурюють електроди. Ручкою вольтметра встановлюють вибраний в п.3 потенціал робочого електроду та вмикають прилад. Після встановлення рівноваги записують показання гальванометра, додають із мікробюретки стандартний розчин  $K_4[Fe(CN)_6]$  порціями по 0,1 мл і кожного разу записують показання гальванометра. Титрування продовжують до різкого відхилення стрілки гальванометра. Отримані дані заносять у таблицю.

V доданого титранту, мл	I, мкА		
	Дослід 1	Дослід 2	Дослід 3

Будують графічну залежність  $I, \text{мкА} - V (K_4[Fe(CN)_6]), \text{мл}$ . За зломом на графіку визначають об'єм доданого титранту в точці еквівалентності. Розрахунок кількості солі  $ZnSO_4$  проводять за формулою:

$$g = \frac{C(\text{екв}) \cdot V \cdot M_{\text{екв}}(Zn) \cdot V_{\text{заг}}}{V_{\text{ал}}}$$

$C(\text{екв})$  – молярна концентрація еквівалента, моль·екв /л;

$V$  – еквівалентний об'єм титранта, мл;  $M(\text{екв}) Zn$  г/моль;

$V_{\text{заг}}$  та  $V_{\text{ал}}$  – загальний об'єм розчину задачі та об'єм її аліквотної частини, мл.

Дослід проводять ще двічі, дані обробляють статистично.

## Висновки

### Контрольні питання

1. Суть методу амперометричного титрування. Принципова схема амперометричної установки.
2. Вибір напруги, яка накладається на електроди при амперометричному титруванні. Види кривих амперометричного титрування.
3. Послідовне (диференціальне) титрування, умови проведення. Амперометричні індикатори.
4. Вибір поляризованих електродів в полярографії та амперометрії. У чому полягає суть амперометричного титрування?
5. Електроди в методах амперометричного титрування?

6. Методи визначення точки еквівалентності для амперометричного титрування.
7. Форми кривих амперометричного титрування.
8. Практичне використання методу амперометричного титрування.
9. Які тверді електроди використовують в амперометричному титруванні? Які їхні переваги?
10. Як визначають кінцеву точку амперометричного титрування?
11. Потенціал індикаторного електрода для амперометричного титрування?
12. Переваги амперометричного титрування над полярографією?
13. Чи можна, знаючи значення потенціалів катодного й анодного піків циклічної вольтамперограми, зробити висновок про оборотність чи необоротність реакції? (Пояснити чому?)
14. Під час реєстрації вольтамперограм з постійною швидкістю розгортки потенціалу з'ясували, що висота (струм) піка прямо пропорційна кореню квадратному зі швидкості розгортки. Чи можна стверджувати, що реакція відбувається оборотно?

## РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

### *Основна література*

1. Фізико-хімічні методи аналізу. Навчальний посібник. / Зінчук В.К., Левицька Г.Д., Дубенська Л.О. Львів. Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка. 2008. 362с.
2. Методи розділення та концентрування в аналізі складних речовин. Лабораторний практикум з курсу. Навчальний посібник. / Врублевська Т.Я., Тимошук О.С. Львів. Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка. 2006. 216с.
3. Аксіментьєва О.І., Мартинюк Г.В., Мартинюк І.В. Нерівноважні електрохімічні процеси. Теоретичний практикум. – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2018.– 282с.
4. Зінчук В.К., Гута О.М. Хімічні методи якісного аналізу. – Львів.: Видавн. центр ЛНУ ім. І. Франка, – 2006 – 151 с.
5. Методи розділення та концентрування в аналізі складних речовин. Лабораторний практикум з курсу. Навчальний посібник. / Врублевська Т.Я., Тимошук О.С. Львів. Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка. 2006. 216с.
6. Хімічні та фізико-хімічні методи аналізу в екологічних дослідженнях. Навчально-методичний посібник. /Я.Ф. Ломницька, Н.Ф. Чабан. Л.О. Львів. Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка. 2009. 304с.

### *Додаткова література*

1. Ковальчук Х.П., Решетняк О.В. Фізична хімія. Хімічна термодинаміка. Львів. Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2003.-244с.
2. Ковальчук Є.П. Фізична хімія. Кінетика і каталіз. Курс лекцій для студентів хімічного факультету. Львів. Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 1998.-153с.
3. Ковальчук Є.П. Фізична хімія. Електрохімія. Львів. Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 1998.-103с.
5. Білий О.В. Фізична хімія. Київ: ЦУЛ. Фітоцентр, 2002.-567с
6. Бугаєнко В.В. Самостійна робота з фізичної та колоїдної хімії .Суми, вид-во Сум ДПУ.- 2002, 84с.
7. Каданер Л.І. Практикум з фізичної та колоїдної хімії .- Київ. Вища школа ,1977.- 140с.

## ЗМІСТ

Від автора.....	3
1. Оптичні методи аналізу.....	3
1.1 Фотометричний метод аналізу.....	5
1.2. Основний закон світло поглинання.....	5
1.3. Вимірювання поглинання світла.....	8
1.4. Принцип вибору світлофільтра.....	10
1.5. Способи визначення концентрації речовин у фотометрії.....	10
1.5.1. Метод порівняння оптичної густини стандартного розчину ( $D_{cm}$ ) і розчину, який досліджують ( $D_x$ ) або метод стандартів.....	11
1.6. Візуальна колориметрія.....	13
1.7. Фотоелектроколориметрія .....	13
1.8. Спектрофотометрія .....	14
Лабораторна робота 1. Визначення вмісту йонів міді методом візуального колориметричного дотитрування .....	19
Лабораторна робота 2 Дослідження спектрального розподілу оптичної густини і визначення концентрацій водних розчинів.....	19
Лабораторна робота 3. Визначення кофеїну в натуральній каві.....	24
Лабораторна робота 4 Спектрофотометричне визначення нітритів у промислових водах за допомогою реактиву Грися.....	26
Лабораторна робота 5. Визначення каламутності води методом фотометрії.....	27
Тема 2. Застосування атомно-абсорбційного методу аналізу при дослідженні об'єктів навколишнього середовища .....	29
Лабораторна робота 6 Полумєневий варіант атомно-абсорбційного визначення йонів $Fe^{3+}$ у воді.....	30
Тема 3. Поляриметричний метод аналізу.....	31
Лабораторна робота 7. Визначення вуглеводів поляриметричним методом.....	32
Тема 4. Рефрактометричний метод аналізу (рефрактометрія) .....	36
4.1. Закони відбиття і заломлення світла. Показник заломлення .....	36
4.2. Закон заломлення світла. ....	37
4.3. Визначення концентрації речовин за показником заломлення .....	38
4.4. Фактори, що впливають на значення показника заломлення.....	41
4.5. Практичне вимірювання показника заломлення.....	42
Лабораторна робота 8. Рефрактометричне визначення концентрації розчину.....	45
Лабораторна робота 9. Контроль якості приготованих розчинів.....	46

Лабораторна робота 10. Визначення масової частки етанолу в водно-спиртових розчинах рефрактометричним методом.....	47
Лабораторна робота 11. Ідентифікація речовин методом рефрактометрії.....	47
Тема 5. Нефелометричний і турбідиметричний методи аналізу.....	50
5.1. Нефелометричний метод аналізу .....	50
5.2. Турбідиметричний метод аналізу .....	52
Лабораторна робота 12. Визначення вмісту йонів $\text{SO}_4^{2-}$ у досліджуваних розчинах нефелометричним методом аналізу.....	53
Лабораторна робота 13. Визначення концентрації йонів $\text{Cl}^-$ методом нефелометрії.....	56
Лабораторна робота 14. Визначення каламутності, прозорості водопровідної і річкової води.....	57
Лабораторна робота 15. Визначення масової частки сульфатів в ґрунтах турбідиметричним методом.....	59
Лабораторна робота 16. Визначення розміру дисперсних систем методом спектру мутності (визначення розмірів жирових частинок у молоці).....	63
Тема 6. Хроматографічні методи аналізу .....	67
6.1. Хроматограма та її характеристики .....	69
6.2. Якісний хроматографічний аналіз.....	70
6.3. Метод хроматографії на папері.....	70
Лабораторна робота 17. Аналіз катіонів за допомогою хроматографії на папері.....	72
Лабораторна робота 18. Розділення та виявлення йонів $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ методом осадкової хроматографії на папері.....	76
Лабораторна робота 19. Ідентифікація риванолу методом тонкошарової хроматографії (ТШХ).....	77
Тема 7. Кінетичні методи аналізу .....	78
7.1. Основні характеристики кінетичних методів аналізу.....	78
Лабораторна робота 20. Визначення концентрації натрій тіосульфату кінетичним методом. ....	79
Розділ 2. Електрохімічні методи аналізу.....	80
Тема 8. Кулонометрія та електроаналіз.....	80
8.1. Основи кулонометрії. Закони Фарадея.....	81
8.2. Пряма кулонометрія. ....	82
8.3. Непряма кулонометрія. ....	82

Лабораторна робота 21. Електроліз розплавів та розчинів електролітів.....	83
Лабораторна робота 22. Визначення міді в металічному цинку або нікелю методом внутрішнього електролізу.....	85
Тема 9. Основи кондуктометрії. Електропровідність розчинів електролітів.....	86
9.1. Поняття про електропровідність розчинів або розплавів.....	87
9.2. Молярна електропровідність.....	93
Лабораторна робота 23. Електропровідність розчинів сильних і слабких електролітів.....	90
Лабораторна робота 24. Вивчення залежності електричного опору провідника від його розмірів і матеріалу.....	91
Лабораторна робота 25. Визначення залежності питомої та молярної електропровідності, ступеня і константи дисоціації оцтової кислоти від ступеня розбавлення. ....	96
Лабораторна робота 26. Побудова кривих титрування у методі кондуктометрії.....	99
Лабораторна робота 27. Визначення сульфатної кислоти та купрум(II) сульфату методом кондуктометричного титрування.....	104
Тема 10. Потенціометрія.....	106
Лабораторна робота 28. Потенціометричне визначення концентрації йонів $[H^+]$ в розчині.....	110
Лабораторна робота 29. Визначення рН та лужності води.....	111
Лабораторна робота 30. Визначення константи дисоціації саліцилової кислоти.....	113
Лабораторна робота 31. Визначення рН і лужності природної води методом потенціометричного титрування.....	114
Лабораторна робота 32. Визначення вмісту хлоридної та борної кислоти в суміші методом рН-метричного титрування .....	117
Тема 11. Вольтамперометричний метод аналізу .....	119
11.1. Вольтамперометрія.....	119
11.2. Полярографія.....	121
11.3. Амперометрія й амперометричне титрування.....	125
Лабораторна робота 33. Визначення концентрації гідрокінона.....	127
Лабораторна робота 34. Визначення заліза амоній ванадатом.....	128
Лабораторна робота 35. Визначення солей $Zn^{2+}$ методом амперометричного титрування.....	129
РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА.....	133



Навчальне видання

**Г.В. МАРТИНЮК**

# **ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ**

## **Лабораторний практикум**

Технічний редактор  
Олег Борилюк-Міськов

Підп. до др. 21.12.2023.  
Формат 60x84 1/16.  
Папір офсетний.  
Друк цифровий.  
Гарнітура Таймс.  
Ум. друк. арк. 8,1.  
Обл. вид. арк. 8,1.  
Наклад 300 прим.

Видавець: Олег Зень  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи  
серія РВ № 26 від 6 квітня 2004 р.  
вул. Кн. Романа, 9/24, м. Рівне, 33022,  
068 025 067 4; olegzen@ukr.net

Друк: VPM Поліграф  
вул. Київська, 36, м. Рівне, 33000  
642134@ukr.net