

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА  
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ ТА ФАРМАЦІЇ

Топоров С.В., Хома Р. Є., Чеботарьов О. М.

# **ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ РЕЧОВИН ТА МАТЕРІАЛІВ**

Методичні вказівки

до лабораторних робіт для студентів

III курсу (денного відділення)

та IV курсу (заочного відділення)

факультету хімії та фармації

за спеціальністю 102 «Хімія»

ОДЕСА

ОНУ

2021

УДК 543.4./5

T584

**Рецензенти:**

**О. В. Перлова**, кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова;

**О. М. Гузенко** кандидат хімічних наук, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

Рекомендовано до друку вченою радою  
факультету хімії та фармації ОНУ імені І. І. Мечникова.  
Протокол № 4 від 20.10.2020 р.

**Топоров С. В.**

T584

Фізико-хімічні методи дослідження речовин та матеріалів: метод. вказівки для студентів ф-ту хімії та фармації першого (бакалавр.) рівня освіти, спеціальності 102 «Хімія» / С. В. Топоров, Р. Є. Хома, О. М. Чеботарьов. – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2021. – 74 с.

*Методичні вказівки складено відповідно до програми спецкурсу “Фізико-хімічні методи дослідження речовин та матеріалів”. Вони містять структуру, зміст навчальної дисципліни, деякі теоретичні положення та методики виконання лабораторних робіт, призначені студентам факультету хімії та фармації за спеціальністю 102 «Хімія».*

*Може бути рекомендовані для студентів при підготовці до занять “Аналітична хімія. Фізико-хімічні методи аналізу”, які навчаються за спеціальностями 102 «Хімія», 014 «Середня освіта (Хімія)» та 226 «Фармація, промислова фармація».*

УДК 543.4/5

© Топоров С. В., Хома Р. Є., Чеботарьов О. М., 2021

© Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2021

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП</b> .....	5
<b>I. ПРОГРАМА, ЗМІСТ, ЗАВДАННЯ ТА СТРУКТУРА НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ</b> .....	7
1.1. Програма курсу.....	7
1.2. Завдання курсу.....	8
1.3. Структура навчальної дисципліни .....	10
1.4. Теми лабораторних занять .....	11
1.5. Самостійна робота .....	12
1.6. Методи навчання .....	12
1.7. Методи контролю знань та вмінь.....	13
<b>II. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ</b> .....	14
2.1. Загальна характеристика .....	14
2.2. Методи оптичної (молекулярної) спектроскопії .....	17
2.3. Електрохімічні методи дослідження. ....	20
<b>III. МЕТОДИКИ ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ</b> .....	35
3.1. <b>Лабораторні роботи</b> .....	35
<i>Лабораторна робота № 3.1. Фотометричне визначення молібдену(VI) за кінетичним методом</i> .....	35
<i>Лабораторна робота № 3.2. Фотометричне дослідження суміші хрому та марганцю при аналізі сплавів</i> .....	38
<i>Лабораторна робота № 3.3. Дослідження методом твердофазної спектрофотометрії. Визначення хрому (VI)</i> .....	40
<i>Лабораторна робота № 3.4. Диференціальний фотометричний метод дослідження. Визначення нікелю(II) у вигляді комплексу з диметилгліоксимом</i> ...	43
<i>Лабораторна робота № 3.5. Встановлення граничного значення рН утворення гідроксидів металів за допомогою методу потенціометричного титрування</i> .....	46

<i>Лабораторна робота № 3.6. Дослідження вмісту HCl у зразку хлороводневої кислоти (кваліфікації «техн.») методом кулонометричного титрування .....</i>	49
<i>Лабораторна робота № 3.7. Дослідження буферних властивостей розчинів <math>H_3PO_4 - NH_2CH_2CH_2OH - H_2O</math> ....</i>	51
<i>Лабораторна робота № 3.8. Дослідження зразку мідного купоросу на вміст вільної сірчаної кислоти методом кондуктометричного титрування .....</i>	52
<i>Лабораторна робота № 3.9. Дослідження електрохімічних властивостей водних розчинів таурину методами рН-, редокс та кондуктометрії .....</i>	54
<i>Лабораторна робота № 3.10. Дослідження лікарської рослинної сировини на вміст флавоноїдів та її антиоксидантної активності методами спектрофотометрії та редоксиметрії .....</i>	55
<i>Лабораторна робота № 3.11. Електрогравіметричний метод дослідження складу електролітів на вміст міді ...</i>	60
<i>Лабораторна робота № 3.12. Потенціометричне визначення тетрафторборної кислоти. Розрахунок констант комплексоутворення в системі <math>HBF_4 - ГМТА - H_2O</math> .....</i>	61
<b>3.2.</b> Правила оформлення лабораторних робіт .....	66
<b>3.3.</b> Опрацювання результатів хімічного аналізу .....	66
<b>IV. Питання для підсумкового контролю .....</b>	69
<b>V. Рекомендована література .....</b>	74

## ВСТУП

«Аналітична хімія – не просто наукова дисципліна, що накопичує і систематизує знання; ця наука має величезне практичне значення в житті суспільства, вона створює засоби для хімічного аналізу і забезпечує його здійснення – в цьому її головне призначення. Без ефективного хімічного аналізу неможливе функціонування провідних галузей економіки, систем охорони природи і здоров'я населення, ..., неможливий розвиток багатьох суміжних галузей знань» (академік РАН Золотов Ю. А.).

В аналітичній практиці найважливіше місце посідають фізико-хімічні методи, однією із складових частин яких є дослідження хімічних взаємодій між сполуками, що входять до складу речовин і матеріалів.

Спецкурс “Фізико-хімічні методи дослідження речовин і матеріалів” розроблений на основі базового курсу “Фізико-хімічні методи аналізу” і адаптований до апробованих методик фізико-хімічних досліджень для вирішення конкретних аналітичних задач. В курсі зроблений акцент на дослідження властивостей індивідуальних сполук різної природи і складу, що володіють різними фізичними і хімічними властивостями і тому можуть бути виявлені і визначені в матеріалах різного походження, різного призначення, у сумішах тощо.

Фізико-хімічний аналіз служить засобом контролю якості продукції більшості областей народного господарства, досліджень в хімічній, а також в суміжних науках.

Об'єктивно в перших рядах серед речовин і матеріалів як об'єктів дослідження займають речовини високої чистоти, суміші речовин, індивідуальні продукти хімічної, фармацевтичної, металургійної, нафтопереробної промисловості. Встановлення хімічного складу об'єктів довкілля, складу ґрунтів, сільгосппродукції, аналізи в медицині неможливі без методів фізико-хімічного дослідження, його розвиненої інфраструктури, приладового парку, запасів необхідних реактивів, без наукових досягнень в аналітичній хімії в цілому.

Даний курс розрахований на студентів 3 або 4 курсів, які навчаються за спеціальністю 102 «Хімія», але може бути корисним для

студентів спеціальності 226 «Фармація. Промислова фармація» оскільки багато методів фізико-хімічних досліджень торкаються вирішення проблем фармацевтичної галузі знань та методів визначення лікарських препаратів.

**Метою курсу** є оволодіння теоретичними знаннями і практичними навичками кількісного визначення компонентів в речовинах і матеріалах різної природи, удосконалення аналітичного мислення, вміння обирати аналітичні методи дослідження речовини в залежності від її хімічного складу та поставлених задач. Студенти повинні оволодіти знаннями і вміннями, необхідними для виконання складних експертиз, розрахунків, вибору методів аналізу в залежності від якісного і кількісного складу зразків, що аналізують, від об'єкту аналізу тощо.

# **І. ПРОГРАМА, ЗМІСТ, ЗАВДАННЯ ТА СТРУКТУРА НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ**

## **1.1. Програма курсу «Фізико-хімічні методи дослідження сполук та матеріалів»**

### **Змістовий модуль 1. Оптичні методи аналізу**

**Тема 1.** Вступ. Мета і завдання спецкурсу, класифікація фізико-хімічних методів аналізу, їх роль і значення у вирішенні питань екології та охорони навколишнього середовища. Коротка характеристика методів аналізу. Об'єкти аналізу, їх класифікація.

**Тема 2.** Оптичні методи аналізу. Основні параметри електромагнітного випромінювання. Молекулярно-абсорбційна спектрометрія. Основні закони світлопоглинання. Молярний коефіцієнт поглинання та його значення. Основи якісного та кількісного спектрофотометричного аналізу. Апаратура і методи молекулярної абсорбційної спектрофотометрії, метрологія та застосування методів.

**Тема 3.** Диференціальна спектрофотометрія. Кінетичні методи аналізу. Екстракційно-фотометричний аналіз. Похідна та твердофазна спектрофотометрія. Методи атомної спектроскопії: емісійній та атомно-абсорбційній аналіз.

**Тема 4.** Явище люмінесценції та його використання в аналізі. Сутність метода та основні принципи. Класифікація видів люмінесценції: механізми світіння дискретних центрів та рекомбінаційного світіння. Основні характеристики та закономірності флуоресценції: квантовий та енергетичний виходи, правило Стокса, закон Стокса-Ломмеля, правило дзеркальної симетрії, апаратура і умови виконання робіт. Використання люмінесценції в різних галузях науки і техніки.

### **Змістовий модуль 2. Електрохімічні методи аналізу з накладеною електрикою зовні**

**Тема 5.** Електрогравіметричний метод аналізу. Теоретичні основи методу. Закони Фарадея. Природа напруги розкладу і перенапруги, хімічної і концентраційної поляризації. Особливості та переваги аналізу при контрольованому потенціалі електрода. Кулонометричний метод аналізу. Класифікація, вимоги, можливості, переваги.

Пряма кулонометрія при контрольованому потенціалі (ППК), кулонометри. Непряма кулонометрія при контрольованій силі току (КГК, кулонометричне титрування).

**Тема 6.** Поляррографічний метод аналізу. Сутність методу. Переваги та вади використання ртутного крапельного електрода. Поляррографія та вольтамперометрія. Нові методи вольтамперометрії. Постійноточкова поляррографія: дифузійний струм, максимуми, якісний аналіз, електрокапілярна крива, основи кількісного поляррографічного аналізу. Амперометричне титрування. Види кривих, титрування з біметалічними електродами

**Змістовий модуль 3.** Електрохімічні методи аналізу без накладення електрики зовні

**Тема 7.** Кондуктометрія: пряма кондуктометрія та кондуктометричне титрування. Хронокондуктометрія. Високочастотне титрування. Титрування сумішей речовин. Апаратура: мости, види електролітичних комірок.

**Тема 8.** Потенціометрія (іонометрія). Сутність методу. Рівняння Нернста, його використання в залежності від типу електрода. Класифікація іоноселективних електродів, електродна функція, селективність. Застосування іонометрії для визначення активності іонів металів і аніонів. Засоби кількісного аналізу за допомогою прямої потенціометрії. Потенціометричне титрування: переваги в порівнянні з титруванням із кольоровими індикаторами.

**1.2. Завдання курсу:** вивчення студентами основ сучасних фізико-хімічних методів з метою їх раціонального застосування при дослідженні різноманітних об'єктів.

Для досягнення вказаної мети слід вирішити наступні завдання:

- формування у студентів-хіміків уявлення про різноманітність речовин, складність їх дослідження та визначення їх вмісту, враховувати їх властивості, не завжди високу стійкість, а тому можливу зміну складу;
- ознайомлення з правилами відбору проб, попередньої обробки та підготовки їх до аналізу;

- засвоєння теоретичних основ фізико-хімічних та фізичних методів аналізу, які використовуються при дослідженні хімічного складу речовин і матеріалів, а також методів концентрування і розділення компонентів суміші;
- отримання студентами практичних навичок дослідження та визначення речовин і матеріалів різної природи;
- навчання методам математичної статистики обробки даних дослідження речовин при визначенні їх в різноманітних матеріалах.

Процес вивчення дисципліни спрямований на формування елементів наступних компетентностей:

### ***Системні***

КС.03 Здатність застосовувати набуті знання в практичних ситуаціях.

КС.04 Здатність використовувати теоретичні знання й практичні навички для оволодіння основами теорії й методів фізико-хімічних досліджень.

КС.05 Базові знання про принципи, метрологічні характеристики та можливості фізичних методів визначення будови, якісного та кількісного складу речовини.

### ***Фахові компетентності. Загальні***

КФЗ.01 Вміння використовувати стандартне хімічне обладнання.

КФЗ.02 Вміння здійснювати кількісні вимірювання фізико-хімічних величин, вміння описувати, аналізувати і критично оцінювати експериментальні дані.

КФЗ.09 Базові знання про природу, походження і властивості аналітичного сигналу хімічних та фізико-хімічних методів аналізу.

КФЗ.10 Здатність застосовувати сучасні методи дослідження для встановлення складу, будови і властивостей речовин, інтерпретувати результати досліджень.

КФЗ.11 Здатність застосовувати класичні та новітні аналітичні методи для одержання інформації про склад і будову речовин і матеріалів.

У результаті вивчення даного спецкурсу студент повинен:

**знати** класифікацію, місце і роль фізико-хімічних методів аналізу, глибоко знати сутність методів та способів фізико-хімічного аналізу, які широко застосовують для цілей кількісного аналізу; окремо знати місце і роль методів і способів визначання слідів сполук; особливу увагу слід приділити методам відокремлення та концентрування малих кількостей і слідів різноманітних речовин, зокрема, хроматографічними методами.

**вміти** обирати методи та способи для виконання: відокремлення та концентрування різних кількостей сполук, що аналізують, обирати методи визначення та виконання аналізу простих або складних сумішей; оволодіти методами визначення малих кількостей і слідів речовин.

**Здобути** навички самостійної роботи з літературою хіміко-аналітичної спрямованості.

**Отримати** досвід для аналізу, оцінювання і дослідження на належному рівні складу речовин та матеріалів.

### 1.3. Структура навчальної дисципліни

Назви тем
<b>Змістовий модуль 1. Оптичні методи аналізу</b>
Тема 1. Мета і завдання спецкурсу, класифікація фізико-хімічних методів аналізу
Тема 2. Молекулярно-абсорбційна спектрометрія. Основні закони світлопоглинання
Тема 3. Диференціальна спектрофотометрія. Кінетичні методи аналізу
Тема 4. Явище люмінесценції та його використання в дослідженні речовин та матеріалів
<b>Змістовий модуль 2. Електрохімічні методи аналізу з накладеною електрикою зовні</b>
Тема 5. Електрогравіметричний метод аналізу. Теоретичні основи методу. Закони Фарадея. Кулонометрія

Тема 6. Полярнографічний метод аналізу. Сутність методу. Переваги та вади використання ртутного крапельного електрода
<b>Змістовий модуль 3. Електрохімічні методи аналізу без накладеної електрики зовні</b>
Тема 7. Кондуктометрія: пряма кондуктометрія та кондуктометричне титрування. Хронокондуктометрія
Тема 8. Потенціометрія (іонометрія). Сутність методу. Рівняння Нернста, його використання в залежності від типу електрода

#### 1.4. Теми лабораторних робіт

№ з/п	Назва теми
1.	Фотометричне визначення молібдену(VI) за кінетичним методом
2.	Фотометричне дослідження суміші хрому та марганцю при аналізі сплавів
3.	Дослідження методом твердофазної спектрофотометрії: визначення хрому (VI)
4.	Диференціальний фотометричний метод дослідження: визначення нікелю(II) у вигляді комплексу з диметилглюксимом
5.	Встановлення граничного значення рН утворення гідроксидів металів за допомогою методу потенціометричного титрування
6.	Дослідження вмісту HCl у зразку хлороводневої кислоти (кваліфікації «техн.») методом кулонометричного титрування
7.	Дослідження буферних властивостей розчинів $\text{H}_3\text{PO}_4$ – $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ – $\text{H}_2\text{O}$
8.	Дослідження зразку сульфату міді (кваліфікації «техн.») на вміст вільної сірчаної кислоти методом кондуктометричного титрування
9.	Дослідження електрохімічних властивостей водних розчинів таурину методами рН-, редокс- та кондуктометрії
10.	Дослідження лікарської рослинної сировини на вміст флавоноїдів та її антиоксидантної активності методами спектрофото-

	метрії та редоксиметрії
11.	Електрогравіметричний метод дослідження складу електролітів на вміст міді
12.	Потенціометричне визначення тетрафторборної кислоти. Розрахунок констант комплексоутворення в системі $\text{HBF}_4$ – ГМТА – $\text{H}_2\text{O}$

### 1.5. Самостійна робота

№ з/п	Назва теми
1.	Сучасні варіанти кулонометричного аналізу
2.	Перспективи розвитку спектрофотометричного методу аналізу
3.	Вольтамперометричні методи як ефективні способи проведення аналізу малих кількостей речовин
4.	Твердофазна спектрофотометрія: питання та перспективи
5.	Класифікація методів люмінесценції
6.	Використання кулонометрії для визначення мікрокількостей органічних сполук
7.	Сучасні варіанти кондуктометрії
8.	Кінетичні методи визначення слідів

### 1.6. Методи навчання

Студенти приймають участь в обговоренні певних питань на лабораторних заняттях і лекціях, які читаються в діалоговому режимі. Під час викладання дисципліни використовуються словесні та наочні методи навчання: лекція з демонстраціями в Power Point, бесіда, пояснення; лабораторні заняття; практичні методи навчання – розв’язання хіміко-екологічних задач.

Передбачено проведення індивідуальних та групових очних консультацій, а також онлайн-консультації в месенджерах Telegram, Zoom та Viber.

### 1.7. Методи контролю знань та вмінь

- Поточне опитуванням (ПО) на лабораторних заняттях та лекціях;
- контрольні роботи (КР);
- модульні контрольні роботи (МКР);
- підсумковий залік.

Якість засвоєння студентом дисципліни оцінюється за 100-бальною шкалою. З них: 100 рейтингових балів становить максимальна оцінка навчальної роботи студента протягом семестру, 20 рейтингових балів – максимальна оцінка на підсумковому тестуванні. Мінімальна сума балів з предмету за семестр становить 60 балів для заліку.

#### Шкала оцінювання: національна та ECTS

Сума балів за всі види навчальної діяльності	Оцінка ECTS	Оцінка за національною шкалою	
		для екзамену	для заліку
90 – 100	<b>A</b>	відмінно	зараховано
85-89	<b>B</b>	добре	
75-84	<b>C</b>		
70-74	<b>D</b>	задовільно	
60-69	<b>E</b>		
35-59	<b>FX</b>	незадовільно з можливістю повторного складання	не зараховано з можливістю повторного складання
0-34	<b>F</b>	незадовільно з обов'язковим повторним вивченням дисципліни	не зараховано з обов'язковим повторним вивченням дисципліни

## II. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

### 2.1. Загальна характеристика

У фізико-хімічних методах дослідження (ФХМД) речовин і матеріалів визначають зміни фізичних властивостей системи (наприклад, електричної провідності або кількості електрики, поглинання світла або коефіцієнта заломлення світла, сили дифузійного струму і інших), що відбуваються в результаті хімічних або електрохімічних реакцій. Інтенсивність фізичного сигналу залежить від концентрації обумовленого компонента.

Розрізняють прямі та непрямі ФХМД. У прямих методах вимірюється фізична властивість (аналітичний сигнал), яка залежить безпосередньо від концентрації обумовленого компонента. Наприклад, визначити концентрацію іонів водню можна, вимірявши потенціал скляного електрода у водному розчині. У непрямих методах зміна властивості системи використовується для встановлення моменту завершення реакції між визначеним компонентом і реагентом.

Між фізико-хімічними та фізичними методами не завжди можна провести чітку межу. Наприклад, вимір електродного потенціалу не вимагає проведення хімічної реакції і, в цьому випадку, метод відноситься до фізичних. Але, якщо вимірюють зміну електродного потенціалу при титруванні кислоти (або основи), то метод є фізико-хімічним. ФХМД можна об'єднати під загальною назвою інструментальні методи аналізу, оскільки для вимірювання фізичних властивостей системи застосовуються досить прецизійні прилади різної складності.

Найчастіше в ФХМД визначають оптичні та електричні властивості. На визначенні оптичних властивостей засновані фотометричні методи. За способом використання ефекту взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням (ЕМВ) розрізняють: спектрофотометричний аналіз (поглинання променевої енергії при довжині хвилі ЕМВ від 180 до 1200 нм), нефелометричний і турбидиметричний аналіз (розсіювання світла суспензіями), поляриметричний аналіз (обертання площини поляризації розчинами оптично активних

речовин), рефрактометричний аналіз (вимірювання коефіцієнтів заломлення світла на межі двох рідких фаз), люмінесцентний аналіз (вимірювання власного випромінювання речовин).

Електрохімічні методи дослідження поділяються на: електрогравіметричний аналіз (вимірюють масу речовини, яку виділено на електроді під час електролізу розчинів або розплавів), кулонометричний аналіз (обчислення кількості електрики, яку витрачено на реакцію з обумовленою речовиною), полярографічний аналіз (вивчення залежності дифузійного струму від накладеної напруги), потенціометричний аналіз (вимір електродного потенціалу), кондуктометричний аналіз (вимірювання електричної провідності розчинів).

Фізико-хімічні методи дослідження характеризуються високою чутливістю, вибірковістю й експресністю, дають можливість автоматизувати хіміко-аналітичні визначення і є незамінними при аналізі малих та ультрамалих кількостей неорганічних і органічних речовин. Для дослідження необхідно незначну кількість аналізованої речовини і при цьому вміст компонента, що визначають, може бути надзвичайно малим.

Існує цілий ряд методів, в яких раціонально поєднуються переваги декількох методів – вони називаються гібридними: наприклад, хромато-маспектрометрія, екстракційно-фотометричний метод, проточно-інжекційний аналіз, тощо. Завдяки поєднанню способів відділення, концентрування і визначення, вдається створювати швидкі, селективні і високочутливі методи дослідження.

Щоб отримати надійні результати при аналізі за допомогою фізико-хімічних методів і найбільш повно використовувати їх можливості, необхідно розуміти не тільки сутність хімічних процесів, а й закономірності виникнення і вимірювання відповідних аналітичних сигналів. Дуже важливо вміти оцінити достовірність даних аналізу на основі результатів їх обробки методами математичної статистики.

Де знаходять застосування?

1. Виявлення, визначення і поділ неорганічних іонів і органічних сполук.

2. Хіміко-аналітичний контроль з метою забезпечення оптимальності хіміко-технологічних процесів, автоматизації та збору необхідної інформації.
3. Цим методам належить провідна роль в аналітичному контролі виробництва на підприємствах хімічної промисловості і, особливо, в контролі виробництв, що використовують у технологічних процесах високі температури і тиск, вогненебезпечні, отруйні вибухові і радіоактивні речовини, агресивні середовища.
4. Виконання науково-дослідних робіт в області хімії та хімічної технології:
  - а) з метою отримання об'єктивної інформації про перебіг реакції, оцінки виходів і чистоти одержуваних сполук, наявності домішок у вихідних, проміжних і кінцевих продуктах, вивчення властивостей і будови речовин;
  - б) експериментальна перевірка теоретичних положень і розроблення нових теорій в різних областях хімічної науки;
  - в) наукові дослідження в області комплексоутворення: вивчення констант іонізації реагентів, констант екстракції і стійкості комплексів, їх складу, встановлення складу частинок, що утворюють комплексні сполуки, тощо.
  - г) титрування у водних і неводних розчинах без використання кольорових індикаторів.

Запропоновані методичні вказівки включають найбільш важливі методи дослідження, що знаходять своє практичне застосування на лабораторних практикумах для студентів і в науковій праці кафедри аналітичної та токсикологічної хімії ОНУ імені І. І. Мечникова. Лабораторії для ФХМД оснащені колориметрами, фотоелектроколориметрами, спектрофотометрами, ІЧ-спектрометром, потенціометрами (рН- і редоксметрами та іономерами), кондуктометрами, полярографами і кулонометрами. За допомогою цих приладів можна вимірювати оптичну густину, записувати спектри поглинання в ультрафіолетовій, видимій та інфрачервоній областях ЕМВ, дифузійний струм деполяризаторів, контролювати значення рН і активність іо-

нів у розчинах, знаходити кількість електрики, здійснювати титрування в автоматичному режимі.

## **2.2. Методи оптичної (молекулярної) спектроскопії**

Спектрофотометричний метод аналізу (або метод абсорбційної молекулярної спектроскопії, СФМА) оснований на взаємодії речовини з променистою енергією та відноситься до групи методів, в котрих використовується випромінювання оптичного спектрального діапазону: ближня УФ-, видима та ближня ІЧ-області.

На відміну від інших оптичних методів (емісійний спектральний аналіз, люмінесценція, полум'яна фотометрія), в яких вимірюється випромінювання, випущене попередньо збудженою системою, СФМА оснований на вибіркового поглинанні однорідною системою, що не розсіює електромагнітне випромінювання різних ділянок оптичного спектру.

Якщо маємо справу з однорідною системою, то кількість поглинутої енергії буде пропорційна концентрації поглинаючої речовини у розчині. Якщо система неоднорідна, то окрім поглинання буде відбуватися також розсіювання променистої енергії.

Кожна однорідна система володіє здатністю вибірково поглинати випромінювання конкретної довжини хвилі. Прилади, призначені для вимірювання поглинання світла, мають, окрім джерела та приймача випромінювання, ще одну дуже важливу складову – монохроматор. В фотоелектроколориметрах монохроматором служать кольорові світлофільтри зі ступенем монохроматизації 20-40 нм, в спектрофотометрах – диспергуючі призми або дифракційні решітки (1,0 – 0,1 нм).

В основі методів визначення лежать фотометричні реакції, за допомогою яких обумовлений компонент переводять у відповідні аналітичні форми (частіше в комплекси з неорганічними, а краще з органічними лігандами), розчини яких поглинають променисту енергію. Однак є хімічні сполуки, розчини яких мають власне забарвлення і можуть бути виміряні без попередньої хімічної підготовки – *визначення за власним поглинанням* (перманганат калію, дихромат

натрію, солі міді, кобальту, нікелю, органічні реагенти та деякі органічні речовини).

Таким чином, будь-яке спектрофотометричне визначення складається з двох етапів: 1 – проведення фотометричної реакції або приготування розчину самопоглинаючої речовини, 2 – вимірювання світлопоглинання (запис спектрів поглинання на реєструючих приладах).

Кожен з цих етапів має однаково важливе значення, так як від правильності виконання усіх операцій і врахування усіх факторів, які впливають на точність спектрофотометричних визначень, залежить кінцевий результат. Тому перед використанням тої чи іншої фотометричної реакції проводиться ретельний пошук оптимальних умов її проведення та спектрофотометрирування (вибір довжини хвилі, товщини шару, що поглинає світло, приладу для вимірювання тощо). Тому при виконанні вимірювань слід пунктуально дотримуватись усіх вказівок і самих дрібних подробиць методики аналізу, які вказані в прописах.

### **Закони поглинання променевої енергії**

Єдиною теоретичною базою усіх різновидів спектрофотометрії являється об'єднаний закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \varepsilon \cdot \ell \cdot c \quad (2.1)$$

Коефіцієнт поглинання  $\varepsilon$  в даному виразі називається *молярним коефіцієнтом поглинання*.

Молярний коефіцієнт поглинання – важливіша спектрофотометрична характеристика, яка не залежить від концентрації і товщини поглинаючого шару. Вона може служити об'єктивним критерієм чутливості фотометричного визначення.

Перший закон світлопоглинання (закон Бугера і Ламберта):

***Відносна кількість поглинутого пропускаючим середовищем світла не залежить від інтенсивності початкового випромінювання. Кожен шар рівної товщини поглинає рівну долю проникаючого монохроматичного потоку випромінювання.***

Математичний запис відповідає рівнянню:

$$I_1 = I_0 \cdot 10^{-k \cdot l} \quad (2.2)$$

де  $k$  – коефіцієнт поглинання, рівний оберненій товщині поглинаючого шару, яка необхідна для послаблення інтенсивності випромінювання в 10 разів. Якщо  $k = 1/l$ , то  $I_1/I_0 = 1/10$ . Таким чином, закон Бугера і Ламберта встановлює залежність між інтенсивністю поглиненої променевої енергії і товщиною поглинаючого шару.

Другий закон світлопоглинання (закон Бера): **Поглинання потоку випромінювання прямо пропорційне числу частинок поглинаючої речовини, через яку проходить дане випромінювання:**

$$I_1 = I_0 10^{-\varepsilon \cdot l \cdot c} \quad (2.3)$$

$$\lg(I_0/I_1) = -k'c, \text{ де } k' = \varepsilon l. \quad (2.4)$$

Таким чином, закон Бера встановлює залежність світлопоглинання від концентрації поглинаючої речовини в однорідному розчині.

Величину  $A$  (2.5) називають оптичною густиною, яка є величиною безрозмірною, а відношення (2.6) називають пропусканням або прозорістю, яка вимірюється у частках або відсотках.

$$A = \lg(I_0/I_1) \quad (2.5)$$

$$T = I_1/I_0 \quad (2.6)$$

Між  $A$  і  $T$  існує зв'язок, що виражається співвідношеннями:  $A = \lg(1/T)$ , звідки  $A = -\lg T$  або  $A = 2 - \lg T$  (якщо  $T$  виражено в %).  $A$  і  $T$  являються основними величинами, які характеризують поглинання розчину даної речовини з його даною концентрацією при оптимальній або вибраній довжині хвилі і товщині шару, що поглинає. Як впливає з рівнянь (2.5) та (2.6) залежності  $A$  від  $C$  (або  $l$ ) при постійному  $\varepsilon$  мають пряmolінійний, залежності  $T$  від  $C$  (або  $l$ ) при тих же умовах експоненційний, а залежності  $\lg T$  від  $C(l)$  мають зворотній характер.

Фізичний зміст  $\varepsilon$ : **молярний коефіцієнт поглинання дорівнює оптичній густині розчину з концентрацією в 1 моль/л, виміряній при товщині поглинаючого шару в 1 см:**

$$\varepsilon = \frac{A}{C \cdot l}, \quad (2.7)$$

тобто при  $C=1$  моль/л та  $l = 1$  см  $\epsilon=A$  і має розмірність  $л \cdot моль^{-1} \cdot см^{-1}$ . Якщо концентрація виражена в г/л, товщина шару в см, то розмірність буде  $л \cdot г^{-1} \cdot см^{-1}$ , і така одиниця позначається літерою **a**, яка називається **питомою поглинаючою здатністю** або **коефіцієнтом питомого поглинання**.

Спектр поглинання речовини – графічне зображення розподілу поглинаючої енергії по довжинам хвиль. Способи представлення спектрів відрізняються величинами, що відкладені по осям абсцис та ординат. По осі ординат відкладають оптичну густину, логарифм оптичної густини, пропускання (в частках пропускання або в процентах). По осі абсцис відкладають довжину хвилі, частоту, хвильове число. Вибір тієї чи іншої величини визначається поставленими перед дослідником задачами, областю спектра; величиною поглинання і т. д.

Для цілей якісного аналізу зручно представити спектр в координатах: молярний коефіцієнт поглинання – довжина хвилі. У випадку підпорядкування закону Бугера-Ламберта-Бера незалежно від концентрації спектр зберігає свій вигляд. При відхиленнях від закону спостерігається зміщення максимуму поглинання або інші зміни.

## **2.3. Електрохімічні методи дослідження**

### *2.3.1. Загальна характеристика*

Електрохімічні методи дослідження (ЕХМД) засновані на процесах, що відбуваються на електродах або в міжелектродному просторі. Електродний процес – гетерогенна реакція, що полягає в переносі зарядженої частинки (іона, електрона) через границю розподілу двох дотичних фаз, які проводять електричний струм. У результаті на поверхні електрода виникає різниця потенціалів.

В електрохімічному аналізі аналітичним сигналом є електричний параметр (різниця потенціалів, сила струму, кількість електрики тощо), величина якого залежить від концентрації і природи визначуваного компонента.

В аналітичній практиці ЕХМД найчастіше за способом виконання поділяють на:

- прямі (іонометрія, полярографія, вольтамперометрія, пряма кулонометрія та кондуктометрія);
- непрямі (методи титрування з електрохімічною індикацією моменту стехіометричності, наприклад, потенціометричне, кулонометричне, амперметричне, високочастотне та кондуктометричне титрування тощо).

У порівнянні із класичними методами використання ФХМД дозволяє вирішити цілий комплекс нових завдань, викликаних потребами сучасної науки, техніки та виробництва: зниження межі виявлення, підвищення правильності аналітичних визначень, збільшення швидкості проведення аналізу (експресність), підвищення вибірковості (селективності) аналізу, створення локальних дистанційних методів.

За допомогою ЕХМД виконується більшість масових хімічних досліджень у хімічній та металургійній промисловості, електроніці, у сільському господарстві, біології, медицині, у службі контролю забруднення навколишнього середовища, при розвідці корисних копалин.

### *2.3.2. Електрогравіметрія*

У електрогравіметричному методі аналізовану речовину кількісно виділяють з розчину за допомогою електролізу (хімічного розкладання речовини під дією електричного струму) і по масі металу або його оксиду, яка виділяється на індиферентному електроді, розраховують вміст визначуваного елемента в пробі. Електрогравіметричний аналіз можна розглядати як один з видів гравіметрії, в якому роль осаджувача виконують електрони! Електролітично одержувані осадки металів або їх оксидів, є осаджуваною і ваговою (гравіметричною) формами. Найважливішими вимогами до осаджуваної форми є практична нерозчинність і чистота. У електрогравіметрії ці вимоги виконуються ідеально тому, що більшість металів і їх оксиди нерозчинні в воді, а при їх електролітичному осадженні практично не відбувається співосадження, що можна регулювати вибором умов електролізу. Осадки при цьому легко промиваються і зважуються.

Метод характеризується високою точністю: погрішність визначення становить 0,1-0,2 %. Перевагами є також можливість проведення аналізу без попереднього поділу і порівняно проста апаратура. Обмеження: 1) можливість застосування до відносно невеликого числа елементів, 2) придатні для аналізу порівняно великих вмістів, 3) тривалість виконання аналізу.

Перспективними напрямками розвитку електрогравіметричного методу є: 1) пошук умов для визначення елементів у складних сумішах без поділу, 2) вдосконалення методів внутрішнього електролізу і 3) розширення можливостей практичного застосування до різних об'єктів.

#### 2.3.1.1. *Внутрішній електроліз*

У цьому варіанті використовується здатність металів з більш позитивним електродним потенціалом виділятися у вільному вигляді з розчинів їх солей під дією металів з меншим значенням потенціалу. Платівка менш благородного металу (анода) з'єднується з платиновим катодом і при невисокій концентрації металу, що визначається (не більше 50 мг), його осадження на платиновій сітці протікає без будь-яких ускладнень. При великих вмістах (для уникнення цементації – виділення металу на аноді) анодний і катодний простір поділяють пористої перегородкою або анод покривають тонкою захисною плівкою колодію (ПАР), забезпечують хороший контакт катода і анода, застосовують аноди з можливо чистих металів, виділення металів ведуть при нагріванні.

Істотною перевагою внутрішнього електролізу є також надзвичайна простота апаратурного оформлення. Однією з найважливіших переваг методу внутрішнього електролізу є можливість проведення тонких хімічних розділень, так як на платиновому катоді виділяються лише ті метали, які більш благородні, ніж метал, з якого виготовлений анод.

### 2.3.2. Кулонометрія

Кулонометричний аналіз заснований на тому, що випробуваний розчин піддають електролізу, вимірюючи при цьому кількість електрики ( $Q$ ), яка витрачається на електрохімічне окислення або відновлення речовини, що визначається за законами Фарадея:

1. *Маса речовини, яка виділяється на електроді під час електролізу, пропорційна кількості електрики, що пройшла через розчин.*
2. *При проходженні через розчини однакової кількості електрики на електродах виділяється однакове число молей еквівалентів речовин.*

Об'єднаний закон Фарадея математично записується у вигляді рівняння:

$$m = Q \cdot M / (n \cdot F), \quad (2.8)$$

де  $m$  – маса речовини, що виділилась при електролізі, (г);

$Q = I \cdot t$  – кількість електрики, (Кл);  $M$  – молярна маса речовини, (г/моль);  $F$  – число Фарадея (стала, дорівнює 96500 Кл/моль);  $n$  – число електронів, що беруть участь в електрохімічній реакції. Співвідношення  $M/n$  – молярна маса еквівалента речовини (г/моль), а  $M/(n \cdot F)$  – електрохімічний еквівалент (г/Кл).

Це рівняння окрім аналітичних цілей (обчислення маси речовини), може бути використане для визначення  $Q$ ,  $M$  або  $n$ .

Найважливішою характеристикою процесу електролізу є **вихід за струмом або ефективність струму генерації (ЕСГ)** – відношення кількості електрики, реально витраченої на одержання даної речовини в процесі електролізу до теоретичної кількості електрики, яку розраховано на основі закону Фарадея:  $ЕСГ = Q_{\text{теорет.}} / Q_{\text{практ.}}$

#### 2.3.2.1. Класифікація методів кулонометрії

Розрізняють прямий кулонометричний метод аналізу і непрямий, який більш відомий як кулонометричне титрування. Для проведення будь-якого з методів обов'язково виконання наступних вимог:

1. Електроперетворення аналізованої речовини має протікати практично з 100% -вою ЕСГ;
2. Наявність надійного способу для визначення моменту завершення процесу;
3. Точне визначення  $Q$ , що пройшла через електролізер до моменту завершення контрольованої реакції.

Аналіз методом прямої кулонометрії можна проводити при контрольованому потенціалі робочого електроду ( $E_{p.e.}$ ), аноду або катоду – пряма потенціостатична кулонометрія (ППК), або при контрольованому струмі електролізу ( $I_e$ ) – пряма гальваностатична кулонометрія – ПГК. Вміст речовини в аналізованому розчині розраховують за величиною  $Q$ , витраченої на електроперетворення визначуваної речовини, якщо вона електроактивна: для визначення методом прямої кулонометрії використовується лише електрохімічний процес.

Визначення методом непрямої кулонометрії складається з електрохімічного процесу і хімічної реакції (реакцій): при цьому розраховують  $Q$ , витрачений на електроперетворення допоміжного реагенту. Титрант у відповідних кількостях можна отримати електрогенерацією з води, розчинів допоміжних реагентів, твердих електроактивних (робочих) електродів або амальгам металів при контрольованому  $I_e$  – непряма гальваностатична кулонометрія (НГК), або при контрольованому  $E_{p.e.}$  – непряма потенціостатична кулонометрія (НПК). В обох випадках електрогенерація титранту може бути здійснена безпосередньо в уже згадуваному розчині (кулонометрія з внутрішньою генерацією) або поза ним (кулонометрія з зовнішньою генерацією).

Велика концентрація допоміжного реагенту в електролізері забезпечує високу, максимально близьку до 100 % ЕСГ і служить свого роду кулонометричним буфером, тому що перешкоджає зрушенню  $E_{p.e.}$  до значень, при яких можливі побічні електрохімічні реакції.

Метод кулонометрії відрізняється високою вибірковістю. Його використовують для визначення близько 40 елементів, які електрохімічно активні в розчинах, а також ряду органічних речовин.

Метод кулонометричного титрування характеризується високою чутливістю ( $10^{-6}$  моль/л) і точністю (0,1 ... 0,05 %), перевершуючи в цьому відношенні багато інших методів. Він не вимагає попереднього приготування, стандартизації та зберігання стандартних розчинів. Кулонометричне титрування може бути легко автоматизовано.

*Кулонометрія не вимагає градуювання вимірвальних приладів, а також побудови градуйованих графіків і в цьому сенсі її можна вважати абсолютним методом.*

Для визначення кількості електрики використовують **кулонометри** різного типу, засновані на вимірі кількості продуктів електрохімічної реакції або на безпосередньому інтегруванні величини струму. Кулонометри включаються в ланцюг послідовно з експериментальною електрохімічною ячейкою, що містить визначені компоненти. У будь-якій частині електричного кола струм однаковий, отже, через всі частини в одиницю часу протікає одна і та ж кількість електрики.

### *2.3.3. Вольтамперометрія*

Розділ електроаналітичної хімії, в якому вивчаються вольтамперні або поляризаційні криві, називають вольтамперометрією. Її застосування в аналітичних цілях почалося з розробки в 1922 році чеським вченим Яном Гейровским вольтамперометричного методу аналізу із застосуванням ртутного електроду. За відкриття і розвиток цього методу Гейровский в 1959 році був удостоєний Нобелівської премії. Вольтамперометрію, пов'язану з використанням ртутного електроду, що капає, стали називати полярографією.

Амперометричне титрування застосовується для визначення катіонів та аніонів в різних технічних природних об'єктах, мінеральній сировині та продуктах його переробки, природних водах, промислових розчинах, продуктах металургії і т. д., а також в аналізі багатьох органічних речовин.

Використання реакцій осадження, комплексоутворення і окислення-відновлення дозволяє підбирати умови амперометричного ти-

трування для більшості елементів ПС. Значно розширилися його можливості в зв'язку з застосуванням органічних реагентів за рахунок збільшення селективності і чутливості визначень. Багато органічних реагентів здатні до електрохімічних перетворень на електродах, що ще більше підвищує їх цінність, тому що дозволяє проводити амперометричне титрування за струмом титранту.

Для амперометрического титрування характерна експресність, його можна проводити в розведених до  $10^{-5}$  моль/л і менше розчинах, аналізувати мутні і забарвлені розчини.

Аналітичне застосування полярографії пов'язано з прямою залежністю між дифузійним струмом і концентрацією деполяризатора в об'ємі розчину. Існують три механізми, згідно з якими електроактивна речовина може досягти поверхні електрода: 1) міграція заряджених частинок, 2) конвекція, що викликається перемішуванням розчину, 3) дифузія речовини від області з високою до області з низькою концентрацією деполяризатора. Для полярографії важливо, щоб деполяризатор переносився до поверхні ртутної краплі виключно за рахунок дифузії, тому що тільки вона є єдиним процесом, що піддається прямій математичній інтерпретації.

Дифузія деполяризатора до зростаючої краплі ртуті є складним процесом і, з урахуванням деяких припущень, зв'язок дифузійного струму з концентрацією описується рівнянням Ільковича:

$$I_{\text{гр}} = 607 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C, \quad (2.9)$$

де  $I_{\text{гр}}$  – граничний дифузійний струм або середнє за часом значення дифузійного струму (мкА), що виникає під час життя краплі;  $n$  – число електронів;  $D$  – коефіцієнт дифузії деполяризатора ( $\text{см}^2/\text{с}$ );  $m$  – маса ртуті, що впливає з капіляра за 1 с (мг);  $t$  – період капання краплі ртуті (час її життя, с);  $C$  – концентрація деполяризатора (моль/л).

Якісною характеристикою в полярографії є величина потенціалу напівхвилі ( $E_{1/2}$ ) – це те значення потенціалу, при якому відбувається зростання сили струму до половини граничного значення. Його розрахунок можливий за допомогою рівняння Гейровського-Ільковича:

$$E = E_{1/2} - \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{I}{I_{2p} - I} \quad (2.10)$$

Потенціал напівхвилі не залежить від концентрації деполаризатора, а залежить від його природи, від концентрації і природи фонового електроліту, природи розчинника, рН середовища, побічних реакцій з утворенням комплексів, осадів та ін. Полярнографічну хвилю, яка підпорядковується рівнянню Гейровського-Ільковича, називають оборотною; вона має характерну крутизну (швидкість підйому). У напівлогарифмічних координатах нахил прямої дорівнює  $R \cdot T / (n \cdot F)$ , що дозволяє визначити число електронів, які беруть участь в реакції.

Для кількісного аналізу використовують всі відомі способи, головним з яких є метод градуйованого графіку, а також методи стандартних розчинів і метод добавок.

Амперометричний метод аналізу (амперометрія) – це титриметричний метод, в якому використовується зміна величини граничного дифузійного струму в процесі титрування в результаті протікання хімічної реакції, при якій концентрація деполаризатора зменшується або збільшується. В процесі амперометричного титрування після додавання чергової порції реагенту вимірюють силу струму при потенціалі, відповідному величині граничного струму. За отриманими даними будують залежність в координатах сила струму – об'єм реагенту (криву амперометричного титрування) і за графіком знаходять кінцеву точку титрування. В якості індикаторного електрода можна використовувати ртутний крапельний електрод, але частіше застосовують обернені платинові або графітові тверді електроди. У деяких випадках застосовується амперометричне титрування з двома індикаторними електродами.

Форма кривої амперометричного титрування залежить від того, який з компонентів використовуваної хімічної реакції є електроактивним. Особливістю методу є можливість титрування речовин, які при заданому потенціалі не є електроактивними: досить, щоб електроактивним був або титрант, або продукт хімічної реакції.

У методі АМТ використовуються реакції різних типів: осадження, комплексоутворення і окислення-відновлення. Необхідно,

щоб ці реакції задовольняли тим вимогам, які пред'являються до реакцій в титриметрії, в першу чергу досягнення повноти протікання і достатньою їх швидкості.

#### 2.3.4. Кондуктометрія

Кондуктометричний метод аналізу заснований на вивченні залежності між провідністю розчину і концентрацією іонів в цьому розчині. Електрична провідність (електропровідність) розчину електроліту є результатом дисоціації розчиненої речовини і міграції іонів під дією зовнішнього джерела напруги. В полі електричного струму іони, що рухаються в розчині, відчувають гальмівну дію з боку молекул розчинника і оточуючих протилежно заряджених іонів. Це так звані релаксаційний і електрофоретичний ефекти. Результатом такої гальмуючої дії є опір розчину проходженню електричного струму. Електропровідність розчину визначається, в основному, числом, швидкістю (рухливістю) мігруючих іонів, кількістю перенесених ними зарядів і залежить від температури та природи розчинника.

Розрізняють питому  $\chi$  і еквівалентну  $\lambda$  електропровідність розчину. Питома електропровідність ( $\text{См}\cdot\text{см}^{-1}$  або  $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ) – це електропровідність розчину, що знаходиться між електродами площею кожен  $1\text{ см}^2$ , відстань між якими дорівнює  $1\text{ см}$ :

$$\chi = \alpha \cdot c \cdot F \cdot (z_+ \cdot u_+ + z_- \cdot u_-), \quad (2.11)$$

де  $\alpha$  – ступінь дисоціації електроліту;  $c$  – концентрація електроліту, моль/ $\text{см}^3$ ;  $F$  – число Фарадея;  $u_+$ ,  $u_-$ ,  $z_+$ ,  $z_-$  – швидкість руху (м/с) і заряд іонів при напруженості електричного поля  $1\text{ В/см}$ .

Еквівалентна електропровідність ( $\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ ) – це електропровідність розчину, що містить  $1\text{ моль}$  електроліту, виміряна при відстані між електродами  $1\text{ см}$ . Питома та еквівалентна електропровідність зв'язані між собою рівнянням:

$$\lambda = (1000/c) \cdot \chi. \quad (2.12)$$

У міру збільшення концентрації розчиненого електроліту збільшується кількість іонів-переносників заряду, тобто росте питома електропровідність. Однак після досягнення певного максимального

значення питома електропровідність починає зменшуватися, оскільки для сильних електролітів підсилюються релаксаційний і електрофоретичний ефекти, а для слабких електролітів зменшується ступінь їхньої дисоціації. Електропровідність нескінченно розведеного розчину  $\lambda_{\infty}$  визначається рухливістю іонів під час відсутності гальмуючих ефектів:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty+} + \lambda_{\infty-} \quad (2.13)$$

З ростом концентрації еквівалентна електропровідність розчину зменшується і для сильного 1:1 валентного електроліту вона може бути розрахована за рівнянням:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - (A - B \cdot \lambda_{\infty}) \cdot \sqrt{c}, \quad (2.14)$$

де  $A$  та  $B$  – величини, що залежать від температури, в'язкості розчину і діелектричної проникності розчинника.

Метод може бути реалізований у варіанті прямої кондуктометрії, кондуктометричного титрування, хронокондуктометричного і високочастотного титрування.

Пряму кондуктометрію використовують для визначення концентрації розчинів порівняно рідко, оскільки реєстрований аналітичний сигнал не вибірковий: електропровідність розчину – величина адитивна, що визначається наявністю всіх іонів в розчині.

Більшого поширення в аналітичній практиці отримав метод кондуктометричного титрування, заснований на використанні хімічної реакції, в результаті якої відбувається помітна зміна електропровідності розчину. При кондуктометричному титруванні можуть бути використані хімічні реакції всіх типів.

При проведенні кондуктометричного титрування для отримання різкого зламу на кривих титрування необхідно враховувати ефект розведення. Ефект розведення можна звести до мінімуму, титруючи великий об'єм розведеного розчину в ячейці концентрованим розчином з мікробюретки. Для отримання надійних результатів при кондуктометричному титруванні слід мати на увазі, що питома електропровідність змінюється в процесі хімічної реакції, є аналітичним сигналом, що залежить від багатьох чинників, які треба враховувати:

константи дисоціації всіх учасників хімічної реакції, константи автопротолізу розчинника, рухливість іонів, іонну силу розчину тощо. Використання неводних органічних розчинників значно розширює можливості кондуктометричного методу дослідження.

Кондуктометричне титрування має ряд переваг: можливо диференційоване титрування сумішей рядка кислот або основ, титрування каламутних, забарвлених розчинів, а також можливо титрування при утворенні солей, які гідролізуються. Нижня межа визначуваних концентрацій  $\sim 10^{-4} - 10^{-5}$  моль/л, похибка визначень 2 %.

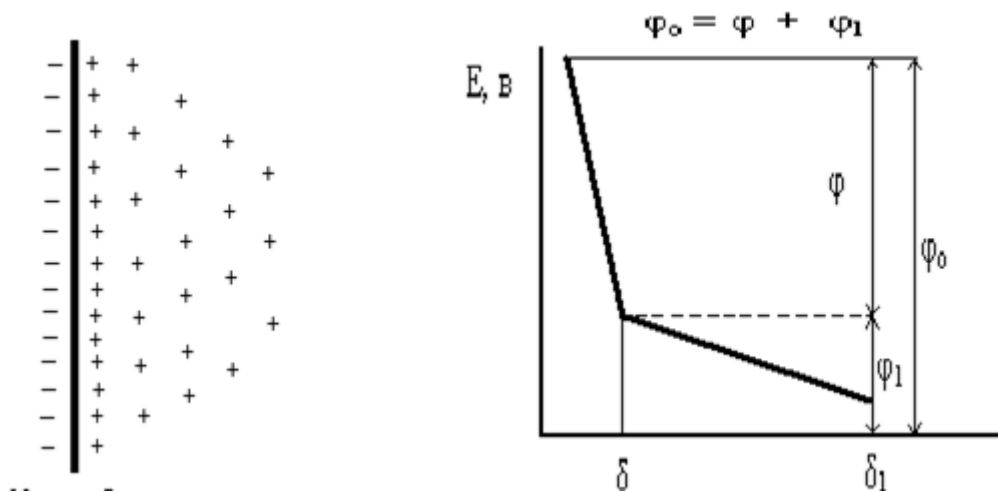
### *2.3.5.Потенціометрія*

Електрохімічні методи, засновані на процесах, що відбуваються на електродах або в міжелектродному просторі. Електродний процес – гетерогенна реакція, яка полягає в перенесенні зарядженої частинки (іонів, електронів) через кордон розділу двох дотичних електропровідних фаз. В результаті на поверхні електрода виникає різниця потенціалів. Якщо в розчин солі металу занурити пластинку з цього ж металу, то на границі метал-розчин проходять процеси (рис. 2.1), що призводять до виникнення подвійного електричного шару (ПЕШ).

Іони металу під впливом полярних молекул розчинника (води) відриваються від поверхні пластинки і переходять у розчин. При цьому поверхня пластинки заряджається негативно за рахунок електронів, що залишилися, а шар води заряджається позитивно за рахунок іонів металу, які перейшли в розчин. Через деякий час швидкість розчинення металу (відрив його іонів від поверхні металевої пластинки) та швидкість осадження іонів металу з розчину (відновлення іонів на поверхні металу) зрівнюються та виникає динамічна рівновага, якій відповідає певний потенціал металу щодо розчину. При цьому іони металу концентруються на поверхні пластинки, утримуючись його зарядом.

Значна кількість катіонів знаходиться в безпосередній близькості від поверхні металу, на відстані  $\delta_0$ , утворюючи щільний шар Гельмгольца. Тут реалізується майже весь стрибок потенціалу ( $\phi$ ). Далі

йде “розмита” частина ПЕШ, де концентрація іонів поступово падає і на відстані  $\delta_1$  досягає концентрації, властивої даному розчину в цілому. На цій ділянці теж є деяке падіння потенціалу ( $\varphi_1$ ), зазвичай значно менше. Загальне падіння потенціалу  $\varphi_0 = \varphi + \varphi_1$ .



**Рис. 2.1. Будова подвійного електричного шару за Гельмгольцем**

В електрохімії відлік потенціалів прийнято вести або щодо водневого електрода, потенціал якого приймається за нуль, або відносно насиченого каломельного електрода, прийнятого за стандартний. Якщо досліджуваний потенціал більше водневого, він вважається позитивним, якщо менше – негативним. У першому випадку метал заряджений позитивно, у другому – негативно.

Метали, що володіють малою здатністю віддавати свої іони в розчин (золото, срібло, іридій, платина), можуть отримувати іони з розчину, заряджаючись при цьому позитивно; ПЕШ в цьому випадку має протилежні заряди. Різні метали мають різну активність і тому більш активні мають більш негативний рівноважний потенціал.

Як всякий рівноважний процес, електродна реакція з плином часу приходить до рівноваги. З цієї причини електричний струм через границю розділу фаз не протікає і на електроді встановлюється рівноважний потенціал ( $E_{\text{рівн.}}$ ).

Відповідно до рівняння Нернста  $E_{\text{рівн.}}$  може змінюватися при зміні активності іонів в досліджуваному розчині:

$$E_{\text{рівн}} = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln a_M, \quad (2.15)$$

де  $E^0$  – стандартний електродний потенціал,  $a_M$  – активність іонів у розчині. Після перетворення (2.15) одержимо (2.16):

$$E_{\text{рівн}} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_M. \quad (2.16)$$

Ці рівняння справедливі для електродів I роду, тобто електродів, виготовлених у вигляді спіралі з дроту, або у вигляді пластинки з металів, потенціали яких залежать від активності своїх іонів в розчині (або оборотні щодо своїх іонів в розчині). Наприклад, срібний електрод в розчині, що містить іони  $\text{Ag}^+$ , ртутний в розчині з  $\text{Hg}^{2+}$ , мідний та інші. До електродів I роду також відносять електроди з благородних металів (платини, осмію, іридію, золота та ін.), які оборотні щодо будь-якої ОВ пари іонів:

$$E_{\text{рівн}} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}, \quad (2.17)$$

де  $a_{\text{ox}}$  і  $a_{\text{red}}$  – активності окисленої та відновленої форми аналізованої речовини.

Потенціали електродів II роду оборотні щодо аніонів, що утворюють з катіонами металу електрода малорозчинний осад, наприклад, електрод зі срібла, опущений в насичений розчин  $\text{AgCl}$  у присутності  $\text{Cl}^-$  іонів (хлорідсрібний електрод), електрод з металевої ртуті в насиченому розчині  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  у присутності  $\text{Cl}^-$  іонів (каломельний електрод). Для таких електродів рівняння Нернста матиме такий вигляд:

$$E_{\text{рівн}} = E^0 + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+} = E^0 + 0,059 \cdot \lg \text{PP}_{\text{AgCl}} - 0,059 \cdot \lg a_{\text{Cl}^-} = \\ = E_{\text{ф}} - 0,059 \cdot \lg [\text{Cl}^-], \text{ де} \quad (2.18)$$

$$E_{\text{ф}} = E^0 + 0,059 \cdot \lg \text{PP}_{\text{AgCl}} - 0,059 \cdot \lg f_{\text{Cl}^-} \quad (2.19)$$

$$E^0 = E^0_{(\text{Ag}^+/\text{Ag}^0)} + E^0_{(\text{AgCl}/\text{Ag}^+\text{Cl}^-)} \quad (2.20)$$

$E_{\text{ф}} = E_{\text{рівн}}$  при  $[\text{Cl}^-] = 1$  моль/л.  $E_{\text{ф}}$  – формальний (або реальний) потенціал, який легко піддається експериментальному визначенню та дозволяє судити про електрохімічну і хімічну поведінку досліджуваних систем у заданих (реальних) умовах.

До електродів III роду відносяться такі, в яких метал покритий шаром своєї важкорозчинної сполуки з аніоном, який з іншим катіоном утворює також важкорозчинну сполуку, але з більшою розчинністю, наприклад:  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS}$ . Потенціал такого електрода залежить від активності катіонів міді (II) в досліджуваному розчині.

*Іоноселективні електроди* – це електроди особливого роду, що дозволяють вимірювати активність будь-яких іонів при участі значних концентрацій інших.

Всі електроди діляться також на дві групи: стандартні (електроди порівняння) та індикаторні (вимірювальні електроди). Рівноважний потенціал індикаторних електродів залежить від складу аналізованого розчину. Рівноважний потенціал стандартних електродів не змінюється, навіть якщо через осередок тече струм: їх потенціал не залежить від складу досліджуваного розчину.

Фактично вимірюють різницю потенціалів або електрорушійну силу (ЕРС) гальванічного елемента (ГЕ), складеного з чутливого індикаторного електрода і електрода порівняння, поміщених в досліджуваний розчин.

ЕРС вимірюють за допомогою потенціометрів чутливість і точність яких багато в чому залежать від використовуваного гальванометра. Найбільш досконалі з них дозволяють вимірювати струм на рівні  $10^{-10}$  А в комірках з опором  $1 \text{ Мом} = 10^6$  ом і вище, а значить фіксувати ЕРС близько 0,1 В і нижче. У сучасних приладах (рН-метрах і іономірах) гальванометр замінили на електронні підсилювачі з високим вхідним опором. При цьому малі струми посилюються на кілька порядків і потім детектуються за допомогою досить грубого міліамперметра.

ЕРС досліджуваного ГЕ виражається різницею:

$$E = E_{\text{пор.}} - E_{\text{інд.}} + E_{\text{д}}, \quad (2.21)$$

де  $E_{\text{пор.}}$  – потенціал електрода порівняння,  $E_{\text{інд.}}$  – потенціал індикаторного електрода,  $E_{\text{д}}$  – потенціал рідинного сполучення або дифузійний потенціал.

Цей потенціал виникає на межі між розчинами двох різних електродолітів або розчинами різної концентрації одного електродоліту, ро-

зділених мембранною перегородкою. У найпростіших випадках, наприклад, при зіткненні розчинів одного електроліту різної концентрації  $E_d$  може бути приблизно розрахований. Однак в реальних умовах склад досліджуваного розчину невідомий і теоретична оцінка величини  $E_d$  неможлива.

На практиці дифузійний потенціал намагаються елімінувати за допомогою сольового містка, який поміщають між розчинами, замінюючи, таким чином, кордон розділу і практично знижуючи дифузійний потенціал до мінімуму.

Розрізняють методи прямої потенціометрії і потенціометричне титрування.

Методи прямої потенціометрії засновані на безпосередньому застосуванні рівняння Нернста для знаходження активності або концентрації учасників електродної реакції за експериментально вимірюваною ЕРС складеного ланцюга. Найбільшого поширення набув метод визначення активності іонів водню або рН розчинів. В даний час розроблені методи для прямого визначення активності і багатьох інших іонів, які об'єднані назвою іонометричні методи аналізу або просто іонометрія, в яких використовуються іоноселективні електроди. Для експериментального визначення рН можуть бути використані такі індикаторні електроди як водневий, хінгдронний, сурм'яний і інші. Найбільше практичне значення має скляний електрод.

При потенціометричному титруванні вивчають залежність між потенціалом електродної комірки (ЕРС) і об'ємом реагенту. Розрізняють такі види потенціометричного титрування як кислотно-основне, комплексометричне, осаджувальне і окислювально-відновне. Потенціометричні методи успішно застосовуються для вимірювань у мутних і забарвлених розчинах, а також в змішаних і наведених середовищах.

Головною вимогою в методі ПТ є вірне фіксування к.т.т. Розрізняють інтегральні ( $E-V$ ), диференціальні за першою ( $\Delta E/\Delta V-V$ ) і другою ( $\Delta E^2/\Delta V^2-V$ ) похідною, а також метод Грана ( $\Delta V/\Delta E-V$ ).

### III. МЕТОДИКИ ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

#### 3.1. Лабораторні роботи

##### Лабораторна робота 3.1. Фотометричне визначення молібдену(VI) за кінетичним методом

**Суть роботи.** Залежність між швидкістю хімічної реакції й концентрацією речовин, які реагують, може бути використано в аналітичних цілях.

З експерименту знаходять швидкість реакції (за зміною концентрації одного з реагентів за деякий проміжок часу), а потім, знаючи залежність між швидкістю та концентрацією, знаходять концентрацію другого реагенту. Особливо вигідно застосовувати вказаний метод для визначення концентрації речовин, які є каталізаторами. В цих випадках можливо знаходити чималі концентрації каталітично активних речовин.

Реакція між йодид-іонами та пероксидом водню у кислому середовищі протікає за рівнянням:



Швидкість реакції визначають по концентрації йоду, який утворюється в одиницю часу. Концентрацію йоду можна визначити за оптичною густиною йод-крохмального розчину або сполуки з варіаміновим синім.

Кінетичне рівняння для молібдену, в якості каталізатора, має таку формулу:

$$d(\text{I}_2)/dt = K \cdot C_{\text{Mo}} \cdot C(\text{H}_2\text{O}_2) \cdot C_{\text{I}^-}.$$

Слід зауважити, що швидкість каталітичної реакції залежить від концентрації іонів водню, тому треба ретельно дбати про рН середовища.

У початковий період залежність концентрації йоду (а також оптичної густини розчинів) від часу має лінійний характер, а тангенс кута прямої “час – оптична густина” пропорційний швидкості реакції або концентрації молібдену у розчині.

## Реактиви

1. Стандартний розчин А молібдату амонію з концентрацією 100 мкг/мл
2. Робочий розчин В з концентрацією 1 мкг/мл отримують розведенням розчину А дистильованою водою
3. Калію йодид, 0,02 моль/л водний розчин
4. Водню пероксид, 0,01 моль/л свіжоприготовлений водний розчин
5. Сірчана кислота, 2 моль/л водний розчин
6. Крохмаль, 0,2 % водний розчин

## Прилади та посуд

1. Фотоелектроколориметр марки КФК-2
2. Секундомір
3. Скляні кювети з  $l=1,0$  см
4. Мірні колби ємністю 50 мл
5. Піпетки на 1, 5, 10 мл

## Хід роботи

### *1. Перевірка працездатності системи*

а) Виготовлення свіжого розчину пероксиду водню

В мірну колбу на 100 мл піпеткою відмірюють 1,2 мл вихідного 3%-вого розчину пероксиду водню, розводять дистильованою водою до позначки та ретельно перемішують.

б) Перевірка появи кольору та зростання оптичної густини за часом

В мірну колбу на 50 мл послідовно вносять 1 мл розчину В, 5 мл розчину йодиду калію, 5 мл розчину крохмалю, 1 мл розчину сірчаної кислоти, додають дистильовану воду до  $\sim 40$  мл, а потім додають 5 мл розчину щойно виготовленого пероксиду водню та одночасно вмикають секундомір. Об'єм розчину негайно доводять до позначки й ретельно перемішують. Якщо з'явилося слабке синє забарвлення, можна констатувати, що виготовлені реагенти працюють. За хвилину слід вимірити оптичну густину розчину, а потім вимірювати її кожні 30 секунд протягом 4-5 хвилин. Якщо отримані дані мо-

нотонно зростають та спостерігається пряма залежність між оптичною густиною і часом, слід констатувати, що система є працездатною та перейти до пункту 2.

## ***2. Побудова градуйованого графіку***

В мірну колбу на 50 мл вносять 2 мл розчину В, 5 мл розчину йодиду калію, 5 мл розчину крохмалю, 1 мл розчину сірчаної кислоти, додають дистильовану воду до ~40 мл, а потім додають 5 мл розчину щойно виготовленого пероксиду водню та одночасно вмикають секундомір. Об'єм розчину негайно доводять до позначки й ретельно перемішують. За хвилину вимірюють оптичну густину розчину, а потім вимірюють її кожні 30 секунд протягом 4-5 хвилин. Повторюють цю процедуру з 3, 4, 5, 6 мл розчину В.

Обробляють отримані дані за методом найменших квадратів, розраховують тангенси кутів для кожної залежності та будують градуйований графік залежності тангенсу кута нахилу від концентрації молібдену.

## ***3. Визначення молібдену***

До невизначеної кількості молібдену в розчині, що аналізують, додають послідовно 5 мл розчину йодиду калію, 5 мл розчину крохмалю, 1 мл розчину сірчаної кислоти, додають дистильовану воду до ~ 40 мл, а потім додають 5 мл розчину щойно виготовленого пероксиду водню та одночасно вмикають секундомір. Об'єм розчину негайно доводять до позначки й ретельно перемішують. За хвилину вимірюють оптичну густину розчину, а потім вимірюють її кожні 30 секунд протягом 4-5 хвилин.

Повторюють аналіз з іншими двома пробами, отримані дані обробляють за методом найменших квадратів, розраховують тангенси кутів та за градуйованим графіком визначають концентрацію (Сх) молібдену в кожній пробі. Виконують статистичну обробку даних та представляють результати аналізу у вигляді середнього значення, довірчого інтервалу та відносного стандартного відхилення Sr.

## **Лабораторна робота 3.2. Фотометричне дослідження суміші хрому та марганцю при аналізі сплавів**

**Суть роботи.** Даний метод використовують для визначення хрому й марганцю в сталях. Після розчинення зразків сталі хром й марганець окислюють до дихромат- та перманганат-іонів, які мають власні жовто-гарячий та червоно-фіолетовий колір.

### **Реактиви**

1. Стандартний розчин  $\text{KMnO}_4$ . Виготовляють розчин А з  $C(1/6\text{KMnO}_4) = 0,1$  моль/л, а потім готують розчин В, який вміщує 0,1 мг Mn / мл, для чого відбирають 9,1 мл розчину А в мірну колбу на 100 мл, розводять дистильованою водою до позначки та ретельно перемішують
2. Стандартний розчин  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Наважку 0,2818 г  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  розчиняють у воді та розводять до об'єму 1 л. Таким чином одержують розчин С, який вміщує 0,1 мг Cr /мл
3. Розчин сірчаної кислоти, розведеної 1:1
4. Дистильована вода

### **Прибори та посуд**

1. Спектрофотометр Spesord з автоматичною реєстрацією спектрів поглинання;
2. Спектрофотометр СФ-26 або фотоелектроколориметр КФК-2
3. Кювети з товщиною поглинаючого шару 0,5-2 см

### **Хід роботи**

#### **1. Спектри поглинання**

В мірну колбу на 50 мл вносять 5 мл розчину В, додають 5 мл сірчаної кислоти, а в другу мірну колбу на 50 мл вносять 20 мл розчину С. В обох колбах об'єм доводять до позначки дистильованою водою та ретельно перемішують. Отримані розчини фотометрують на СФ-18 в кюветах з  $l = 0,5 - 2$  см відносно дистильованої води. Аналізують спектри поглинання й роблять висновки.

## 2. Побудова градуйованих графіків

- а) В мірні колби ємністю 50 мл вносять 1, 2, 3, 4, 5, 6 мл розчину В, в кожному з них додають по 5 мл сірчаної кислоти, розводять до позначки дистильованою водою та ретельно перемішують. Одержані розчини фотометрують на СФ-26 (або КФК-2) в кюветах з  $l = 0,5 - 2$  см при  $\lambda = 550$  нм і при  $\lambda = 430$  нм.
- б) В мірні колби ємністю 50 мл вносять 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10 мл розчину С, розводять до позначки дистильованою водою та ретельно перемішують. Одержані розчини фотометрують на СФ-26 (або КФК-2) в кюветах з  $l = 0,5 - 2$  см при  $\lambda = 430$  нм.

**Примітка:** оптичну густина розчинів вимірюють відносно дистильованої води.

Отримані дані використовують для побудови градуйованих графіків (див. рис. 3.1).

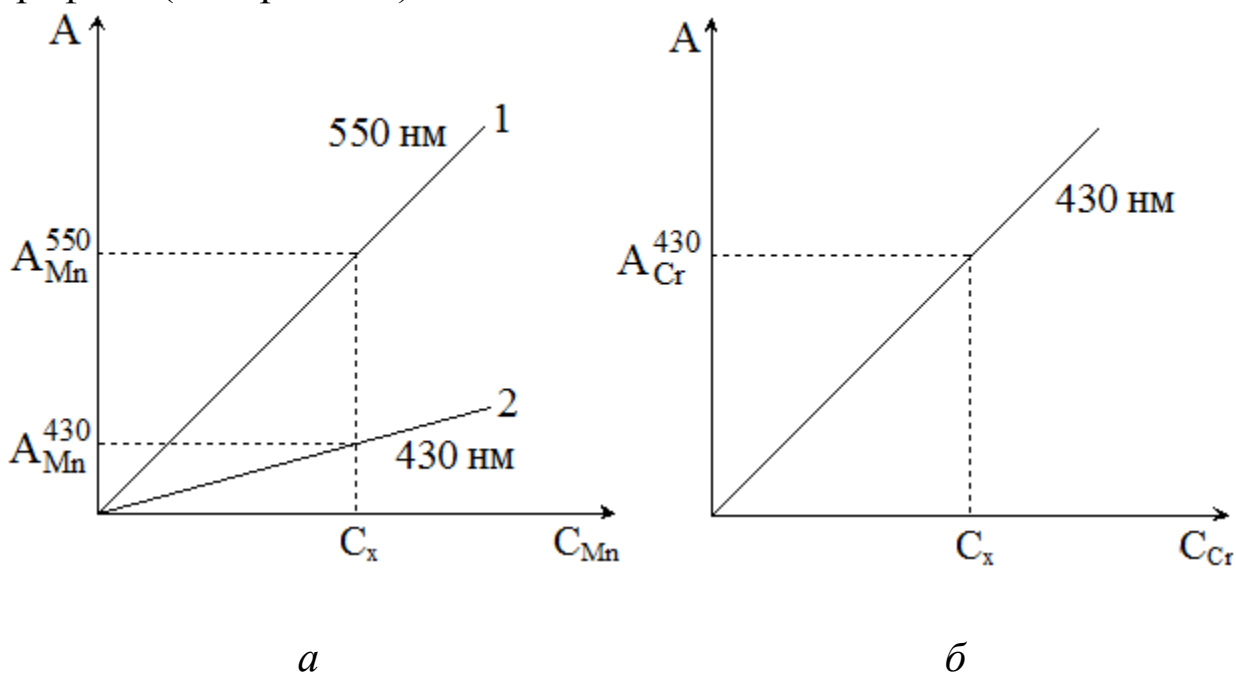


Рис. 3.1. Градуйовані графіки для визначення хрому й марганцю

## 3. Визначення хрому й марганцю в суміші

До отриманої в мірній колбі ємністю 50 мл суміші дихромату й перманганату калію додають 5 мл сірчаної кислоти, розводять до позначки дистильованою водою та ретельно перемішують. Вимірюють оптичну густина розчину при 430 нм і 550 нм, використовуючи дистильовану воду у якості розчину порівняння. За допомогою градуйо-

ваних графіків знаходять концентрації хрому й марганцю в суміші:  $A^{430}$  – оптична густина суміші при 430 нм, яка складається з суми  $A_{Cr}^{430} + A_{Mn}^{430}$ , де  $A_{Cr}^{430}$  – оптична густина дихромату при 430 нм, а  $A_{Mn}^{430}$  – оптична густина перманганату при 430 нм.  $A^{550}$  – оптична густина суміші при 550 нм. Відповідно до  $A^{430}$  знаходимо концентрацію марганцю в суміші  $C_x(Mn)$  за графічною залежністю 1 (рис. 3.1а), значення  $A_{Mn}^{430}$  знаходимо за графічною залежністю 2. Розраховуємо значення  $A_{Cr}^{430} = A^{430} - A_{Mn}^{430}$  й за графічною залежністю на рис. 3.1б знаходимо концентрацію хрому в суміші  $C_x(Cr)$ .

**Примітка:** потрібно провести 3-5 паралельних визначень, провести математичну обробку даних й представити результати аналізу у вигляді середнього значення, довірчого інтервалу та  $S_r$ .

### Лабораторна робота 3.3. Дослідження методом твердофазної спектрофотометрії. Визначення хрому(VI)

**Суть методу.** В спектроскопії дифузного відбиття вимірюють кількість світла відбитого твердим зразком:

$$R = I/I_0, \quad (1)$$

де  $R$  – дифузне відбиття;  $I$  – інтенсивність відбитого світла;  $I_0$  – інтенсивність падаючого світла.

Загальна теорія спектроскопії дифузного відбиття розвинута Кубелкою та Мунком. Для безмежно товстого шару часток з діаметром кілька мікрометрів кольорових порошкоутворюваних матеріалів виведено рівняння, яке зв'язує  $F$  з оптичними характеристиками зразку:

$$F = (1-R)^2 / (2 \cdot R) = \beta / S, \quad (2)$$

де  $F$  – функція Кубелки-Мунка;  $\beta$  – коефіцієнт поглинання;  $S$  – коефіцієнт розсіювання світла.

Для слабо поглинаючих зразків, які містять сорбовані сполуки:

$$\beta = 2,3 \cdot \epsilon \cdot C, \quad (3)$$

де  $\varepsilon$  – молярний коефіцієнт поглинання сорбату;

$C$  – концентрація сорбату. Якщо це значення  $\beta$  підставити в рівняння (2), то отримуємо:

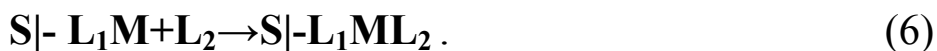
$$F=2,3 \cdot \varepsilon \cdot C/S. \quad (4)$$

З цього рівняння видно, що функцію Кубелки-Мунка лінійно зв'язано з концентрацією сорбату, а залежність  $F = f(\lambda)$  співпадає із спектром його поглинання в розчині. Але перше твердження слушне лише для товстого шару дрібнодисперсних слабо поглинаючих зразків, друге – за умови, що  $S$  не залежатиме від  $\lambda$ .

В останні роки застосовується сорбційно-фотометричний метод аналізу. Він включає попереднє сорбційне концентрування визначеної сполуки, яке викликає появу або змінення кольору сорбенту та вимірювання його дифузного відбиття. В неорганічному аналізі ефективним є вилучення іону металу сорбентом, якій містить хімічно або ковалентна закріплюваний реагент  $L_1$ :



та іноді з наступною обробкою поверхні іншим реагентом  $L_2$  з утворенням змішано лігандного комплексу



В якості сорбентів застосовують кремнеземи, целюлози, пінополіуретани, органополімерні сорбенти.

Реагенти та вимоги до них такі ж, як в методі молекулярної абсорбційної спектроскопії: контрастність, високі значення молярних коефіцієнтів поглинання продуктів реакції, а також специфічна вимога – висока ефективність сорбційних процесів.

### Реактиви

1. Стандартний розчин дихромату калію з концентрацією 10 мкг Cr/мл
2. Розведений 1:1 водний розчин сірчаної кислоти
3. Дифенілкарбазид, 0,5%-ний розчин в ацетоні
4. Сорбент марки КУ-2-8 з  $d=0,2-0,08$  мкм
5. Дистильована вода

## Прилади та посуд

1. Спектрофотометр марки СФ-56
2. Сушильна шафа
3. Струшувальний апарат
4. Кювети з тефлону з товщиною шару 4-5 мм
5. Фільтровальний папір або паперові фільтри
6. Мірні колби ємністю 100 мл
7. Конічні колби ємністю 150-250 мл
8. Піпетки на 1 і 5 мл

## Хід роботи

### *1. Побудова градуйованого графіку*

В мірні колби вносять 0; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 і 3,0 мл стандартного розчину дихромату калію, додають до кожної колби по 20-30 мл дистильованої води, 1 мл сірчаної кислоти (рН розчину повинне бути 2,0), 2 мл розчину дифенілкарбазиду, розводять дистильованою водою до позначки та ретельно перемішують.

Зважують по 0,7 г сорбенту, якій переносять потім у конічні колби, в які переливають увесь об'єм розчину з мірних колб, відповідно. Конічні колби розміщують у струшувальному апараті на 20-25 хвилин для проведення сорбції. По закінченні сорбції розчини фільтрують крізь паперові фільтри. При цьому дбають про те, щоб увесь кольоровий сорбент було перенесено на фільтр (колір фільтрів повинен змінюватися від рожевого до малиново-фіолетового в залежності від концентрації хрому). Фільтри з сорбентом висушують в сушильній шафі за температури 40-50 °С впродовж 1 години або на повітрі впродовж доби.

Спектри дифузного відображення реєструють на СФ-56 відносно сорбенту (холостого досліду, проведеного крізь увесь хід аналізу).

Отримані спектри обробляють, знаходять оптимальне значення  $R$  для кожної концентрації хрому, розраховують значення  $F$  й будують градуйований графік в координатах  $F - C_{cr}$ , мкг/мл.

## **2. Визначення хрому**

Розчини, які аналізують, отримують в мірних колбах на 100 мл. Для проведення аналізу до них додають по 20-30 мл дистильованої води, 1 мл сірчаної кислоти (рН розчину повинно бути 2,0), 2 мл розчину дифенілкарбазиду, розводять дистильованою водою до позначки та ретельно перемішують.

Зважують по 0,7 г сорбенту, якій переносять потім в конічні колби та в які переливають увесь об'єм розчину з мірних колб, відповідно. Конічні колби розміщують в струшувальному апараті на 20-25 хвилин для проведення сорбції. По закінченні сорбції розчини фільтрують крізь паперові фільтри. Фільтри з сорбентом висушують в сушильній шафі за температури 40-50 °С впродовж 1 години або на повітрі впродовж доби.

Спектри дифузного відображення реєструють на СФ-56 відносно сорбенту (холостого опиту), проведеного крізь увесь хід аналізу.

Отримані спектри обробляють, знаходять значення  $R$  при оптимальній для кожної концентрації хрому, розраховують значення  $F$  й за градуїованим графіком знаходять концентрацію хрому.

Одержані дані аналізу обробляють методами математичної статистики та представляють результати аналізу у вигляді середнього значення, довірчого інтервалу, відносного стандартного відхилення  $S_r$ .

### **Лабораторна робота 3.4. Диференціальний фотометричний метод дослідження. Визначення нікелю(II) у вигляді комплексу з диметилгліоксимом**

**Суть методу:** Якщо реакцію іонів нікелю(II) з диметилгліоксимом проводити в лужному середовищі (NaOH, KOH або NH<sub>4</sub>OH) в присутності окисників (йоду, бромиду, персульфату), то утворюється розчинна у воді комплексна сполука  $[Ni(C_4H_6N_2O_2)_3]^{2-}$ , яка має малиново-червоний колір. В водних розчинах забарвлення цього комплексу досить інтенсивне ( $\epsilon=1,5 \cdot 10^4$  л/(моль·см) при  $\lambda=445$  нм) і придатне для фотометричного визначення мікрокількостей.

Визначенню нікелю заважають ціаніди, тіоціанати та велика кількість органічних сполук. Вплив цих сполук усувається обробкою зразка, що аналізують, азотною або сірчаною кислотою.

Також заважають іони міді, заліза, кобальту, хрому, марганцю. Ці елементи можливо відокремлювати: мідь з сірководнем, тіосульфатом або електролізом, решта – у вигляді гідроксидів або інших важкорозчинних сполук.

Значно ефективнішим є спосіб, у якому нікель спочатку екстрагують хлороформом у виді його диметилгліоксимату, а потім реекстрагують 0,5 моль/л розчином хлороводневої кислоти й визначають нікель у водній фазі.

### **Реактиви**

1. Стандартний розчин А нікелю – до наважки 2,3930 г додають 3-5 мл концентрованої сірчаної кислоти, 500 мл дистильованої води, після розчинення наважки розводять дистильованою водою до об'єму 1 л та ретельно перемішують. В 1 мл такого розчину міститься 0,5 мг нікелю
2. Робочий розчин В нікелю з вмістом 100 мкг/мл готують розведенням дистильованою водою 10 мл розчину А в мірній колбі ємністю 50 мл
3. Натрію гідроксид, 5%-вий водний розчин
4. Амонію персульфат, 5%-вий свіжоприготовлений водний розчин;
5. Аміак концентрований, водний розчин
6. Диметилгліоксим, 2%-вий розчин в 5%-вому розчині гідроксиду натрію

### **Прилади та посуд**

1. Фотоелектроколориметр марки КФК-2
2. Скляні кювети з  $l = 1-5$  см
3. Мірні пробірки та колби об'ємом 10-25 мл

### **Хід роботи**

#### **1. Побудова градуйованого графіку**

В мірні пробірки вносять 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,00 мл робочого розчину солі нікелю, в кожену пробірку додають по 0,5 мл персуль-

фату амонію, 0,5 мл диметилгліоксиму, 1 мл гідроксиду натрію, 1 мл концентрованого розчину аміаку, додають також дистильованої води до позначки та ретельно перемішують. За 10 хвилин вимірюють оптичну густина кожного розчину при  $\lambda=445$  нм (світлофільтр № 3) у кюветах з  $l=5$  см. У якості розчину порівняння застосовують розчин з мінімальною концентрацією нікелю. За даними будують градуйований графік в координатах  $A - C_{Ni}$ , мкг/мл. Якщо потрібно, дані для побудови градуйованого графіку обробляють за методом найменших квадратів.

## **2. Визначення нікелю**

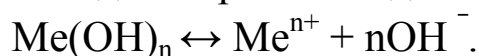
В пробірку з невідомим вмістом нікелю послідовно додають по 0,5 мл персульфату амонію, 0,5 мл диметилгліоксиму, 1 мл гідроксиду натрію, 1 мл концентрованого розчину аміаку, додають також дистильованої води до позначки та ретельно перемішують. За 10 хвилин вимірюють оптичну густина розчину при  $\lambda=445$  нм (світлофільтр № 3) у кюветах з  $l=5$  см. У якості розчину порівняння застосовують розчин з мінімальною концентрацією нікелю.

Цю процедуру повторюють ще двічі з новими порціями розчину, якій аналізують, з градуйованого графіку знаходять концентрацію нікелю, отримані дані обробляють методами математичної статистики та представляють результати аналізу у вигляді середнього значення, довірчого інтервалу та відносного стандартного відхилення  $Sr$ .

### Лабораторна робота 3.5. Встановлення граничного значення рН утворення гідроксидів металів за допомогою методу потенціометричного титрування

**Суть роботи:** Розчин деякої солі має визначене значення рН, яке залежить від ступеня гідролізу цієї солі. Зміна кислотності розчину при введенні розчину гідроксиду натрію або калію призведе до збільшення рН до певної величини, за якої починається утворення осадів малорозчинних гідроксидів або основних солей.

Між концентрацією металу в розчині та рН середовища існує пряма залежність. Це виходить з рівняння діючих мас:



Константа рівноваги:

$$K_{\text{Me}(\text{OH})_n}^s = [\text{Me}^{n+}] \cdot [\text{OH}^-]^n, \quad (1)$$

так як  $[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}_3\text{O}^+]$ , то:

$$K_{\text{Me}(\text{OH})_n}^s = [\text{Me}^{n+}] \cdot K_w / [\text{H}_3\text{O}^+]^n. \quad (2)$$

Після логарифмування:

$$\lg K_{\text{Me}(\text{OH})_n}^s = \lg[\text{Me}^{n+}] + n \cdot \lg K_w / [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (3)$$

і далі:

$$\lg K_{\text{Me}(\text{OH})_n}^s = \lg[\text{Me}^{n+}] + n \lg K_w - n \lg[\text{H}_3\text{O}^+]. \quad (4)$$

Добре видно, що після логарифмування отримуємо рівняння:

$$\text{pH} = 1/n \lg K_{\text{Me}(\text{OH})_n}^s - 1/n \lg[\text{Me}^{n+}] - \lg K_w. \quad (5)$$

З цього рівняння видно, що рН гідроксоутворення металу є лінійною функцією логарифму концентрації металу в розчині. Рівняння (5) справедливо для розведених розчинів.

#### Реактиви

1. Водні розчини аналізованих солей
2. Стандартний водний розчин гідроксиду натрію або калію з концентрацією 0,02 моль/л
3. Буферні стандартні розчини з рН=1,68 і 9,18
4. Дистильована вода

## Прилади та посуд

1. Електронний рН-метр марки ЭВ-74 або И-130
2. Магнітна мішалка
3. Бюретка ємкістю 10-25 мл

## Хід роботи

**1. Перевірка працездатності рН-метру:** Оскільки кислотність середовища значною мірою впливає на величину рН початку та утворення осадів рН-метр слід ретельно підготувати до роботи. Для цього потрібно за допомогою стандартних буферних розчинів перевірити працездатність рН-метра згідно з інструкцією (у присутності лаборанта або викладача).

### **2. Проведення аналізу розчину солі**

- а) Ретельно промивають електроди й стаканчик дистильованою водою. В стаканчик додають 50 мл дистильованої води та занурюють електроди таким чином, щоб куля скляного електроду, кінчик хлоридсрібного електроду та фарбована частина термокомперсатору були покриті розчином.
- б) Відмірюють 1 мл розчину солі, яку аналізують та переносять в стаканчик з дистильованою водою й електродами.
- в) Вмикають електричну магнітну мішалку та після встановлення рівноваги вимірюють рН розчину (Увага! До початку титрування рН розчинів, які аналізують, не повинно бути більш ніж 5,0. У випадку, якщо значення рН більше 5,0, треба повторити промивання електродів і стаканчика).
- г) Бюретку наповнюють стандартним розчином гідроксиду натрію або калію та підготовляють до роботи (знищують бульбашки повітря, встановлюють рівень розчину на нульову відмітку). Спочатку титрант додають по 0,1 мл (5-7 точок), а потім по 0,5 мл. Значення рН вимірюють тільки після досягнення рівноваги. Дані титрування записують. Титрування продовжують до досягнення значення  $pH \sim 12$ .

Будують графік. За графіком знаходять рН початку гідроксоутворення, рН утворення осаду і відповідний об'єм титранту (при цьому використовують “спосіб дотичних”). За даними титрування розраховують  $K_{Me(OH)_n}^s$  й концентрацію іонів металу.

Титрування повторюють тричі, дані аналізу ( $K^s$  та  $C_{Me}$ ) обробляють методами математичної статистики и представляють у вигляді довірчого інтервалу та значення  $S_r$ .

*Приклад розрахунків на основі даних аналізу.* Припустимо, що початок гідроксоутворення відповідає  $pH_0 = 7$ . З графіку знаходимо, що  $V_0 = 0,3$  мл ( $V_0$  – об'єм розчину NaOH при якому досягнуто  $pH_0 = 7$ ). З рівняння реакції концентрація металу в  $n$  разів менша за концентрацію гідроксид-іонів. Таким чином концентрація іонів металу відповідає  $1/n$   $0,3$  мл  $0,02$  моль/л розчину сілі. В  $1$  мл  $0,02$  моль/л розчина сілі міститься  $2 \cdot 10^{-5}$  моль/л іонів металу. Тому в  $1/n$   $0,3$  мл буде  $1/n$   $6 \cdot 10^{-6}$  моль/л. Знаючи  $pH_0$  та концентрацію іонів металу розрахуємо з рівняння (3)  $K_{Me(OH)_n}^s$  для двовалентного металу:

$$\lg K_{Me(OH)_2}^s = \lg 3 \cdot 10^{-6} + 2 \cdot \lg 10^{-14} + 2 \cdot 7 = -19,52,$$

$$K_{Me(OH)_2}^s = 3,02 \cdot 10^{-20}.$$

Розрахуємо масу ( $m_{Me}$ ) й концентрацію ( $C_{Me}$ ) металу в розчині, який аналізують, за формулами:

$$m_{Me} = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot M_e}{1000},$$

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

$V_{NaOH}$  – об'єм стандартного розчину титранту, мл;

$M_e$  – молярна маса еквіваленту металу.

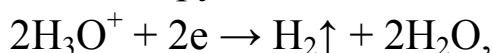
Оскільки ми узяли для титрування  $1$  мл розчину, що аналізували,

то:  $C_{Me} = \frac{m_{Me} \cdot 1000}{M_e}$  (моль/л).

**Лабораторна робота 3.6.** Дослідження вмісту HCl у зразку хлороводневої кислоти (кваліфікації «техн.») методом кулонометричного титрування

**Суть роботи.** Визначення хлороводневої кислоти ґрунтується на її нейтралізації електрогенерованими OH-іонами. При електролізі водних розчинів сильних електролітів на платиновому катоді в залежності від значення сили току електролізу ( $i_e$ ) та концентрації кислоти відбуваються слідуєчі процеси:

якщо  $i_e > i_{пр.}$  ( $i_{пр.}$  – граничний струм відновлення  $H_3O^+$ ), то



а якщо  $i_e < i_{пр.}$ , тоді одночасно відбувається на катоді



а також хімічна реакція в розчині:



Після завершення хімічної реакції надлишок іонів  $OH^-$  легко фіксується візуально за допомогою кислотно-основного індикатора (фенолфталеїну) або рН-метрично із скляним індикаторним електродом.

Якщо електроліз здійснювати при постійному значенні  $i_e$  (5-10 мА), то слід зафіксувати час ( $t_e$ ), який потрібен для завершення титрування та розрахувати кількість електрики  $Q_e = i_e \cdot t_e$ , яка пропорційна вмісту хлороводневої кислоти й розраховується за законом Фарадея:

$m_{HCl} = \frac{M_{HCl} \cdot Q_e \cdot V_{МК}}{n \cdot 96500 \cdot V_{ал}}$ ,  $M_{HCl}$  – молярна маса хлороводневої кислоти;  $n$  – число електронів, що приймають участь в реакції;  $V_{МК}$  та  $V_{ал}$  – об'єм мірної колби та аліквотної частини проби, що аналізують, мл.

Для виключення помилок пов'язаних із присутністю в розчині вільних кислот, а також  $CO_2$  з повітря, обов'язково проводять попередній електроліз фонового електроліту.

### Реактиви

1. Калію сульфат, 10 %-ний водний розчин

2. Фенолфталеїн, 0,1 %-ний розчин
3. Розчин хлороводневої кислоти, що аналізують
4. Дистильована вода

### Прилади

1. Випрямляч
2. Стабілізатор постійного струму
3. Генеруючий платиновий електрод
4. Допоміжний електрод з платинової проволочки
5. Електролізер ємністю 100-150 мл
6. Електричний вимикач
7. Секундомір

### Хід роботи

#### *1. Попередній електроліз*

До електролізера додають 10 мл розчину сульфату калію, 5-7 крапель фенолфталеїну, а також 30 – 40 мл дистильованої води, занурюють електроди, вмикають електричний вимикач. Електроліз ведуть до появи яскраво-рожевого кольору розчину, після чого вимикають струм.

#### *2. Визначення хлороводневої кислоти*

Одержану для аналізу пробу розводять в мірній колбі дистильованою водою до позначки, ретельно перемішують, аліквотну частину цього розчину переносять до електролізера, в якому проведений попередній електроліз, вмикають електричний струм та одночасно секундомір. Електроліз ведуть до яскраво-рожевого кольору розчину, після чого вимикають струм і секундомір. Дані записують, титрування повторюють декілька разів (до 5-ти) в тому же розчині з новою аліквотною частиною розчину, який аналізують. За даними титрування розраховують масу хлороводневої кислоти в пробі, проводять математичну обробку та представляють результати у вигляді довірчого інтервалу та значення  $S_T$ .

### **Лабораторна робота 3.7.** Дослідження буферних властивостей розчинів $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$

**Суть роботи.** Метою роботи є дослідження кислотно-основних характеристик системи  $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ , встановлення оптимальних концентраційних діапазонів, що визначають її буферні властивості; запропонувати методику приготування буферних розчинів з заданими характеристиками, а також створити математичну модель опису даної системи.

Буферна ємність розчину ( $\beta$ , М) визначається числом еквівалентів сильної основи або сильної кислоти, які необхідно додати для того, щоб змінити рН на одиницю:

$$\beta = \frac{dC}{dpH}$$

Для вивчення властивостей буферної системи проводим титрування 0,1 М розчинами  $\text{HCl}$  та  $\text{NaOH}$  при різних співвідношеннях ортофосфорної кислоти та моноетаноламіну – 1,0:1,0; 1,0:1,5; 1,0:2,0; 1,0:2,5; 1,0:3,0;

#### **Реактиви**

1.  $\text{NaOH}$  0,1 М
2.  $\text{HCl}$  0,1 М
3.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,1 М
4.  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  0,1 М

#### **Прилади та посуд**

1. Іономір з скляним та хлоридсрібним електродами;
2. Магнітна мішалка;
3. Стаканчик ємністю 50 мл;
4. Мірний циліндр ємністю 25 мл;
5. Мірні піпетки ємністю 10 мл.

#### **Хід роботи**

До хімічного стакану, який будемо використовувати, як електролітичну комірку, вносимо аліквотні об'єми аналізованих розчинів

ортофосфорної кислоти та моноетаноламіну. Титрант додають з бюретки по 1 мл, перемішують та записують покази приладу після встановлення рівноваги.

За даними титрування будують графічну залежність значення рН від об'єму розчину титранту (інтегральна крива). Для кожної точки розраховують буферну ємність та компонентний іон-молекулярний склад дослідженої системи. Будують графічні залежності,  $\beta = f(V_{\text{HCl}})$ ,  $\beta = f(V_{\text{NaOH}})$ . Роблять відповідні висновки.

### **Лабораторна робота 3.8.** Дослідження зразку сульфату міді на вміст вільної сірчаної кислоти методом кондуктометричного титрування

Мідний купорос – кристали яскраво-синього кольору добре розчинні у воді. У природі зустрічається у вигляді мінералу халькантіта  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . У промисловості мідний купорос отримують розчиненням міді в нагрітій розведеної сірчаної кислоти при продуванні повітря або як побічний продукт електролітичного рафінування міді.

Мідний купорос призначений для сільського господарства, промисловості (при виробництві штучних волокон, органічних барвників, мінеральних фарб, миш'яковий хімікатів, для збагачення руди при флотації) роздрібної торгівлі та експорту.

Мідний купорос – фунгіцид призначений для обприскування плодово-ягідних декоративних дерев та чагарників від парші, моніліозу, антракнозу та інших хвороб ранньою весною до розпускання бруньок, а також для дезінфекції ран у плодових. Купорос мідний, що застосовується у сільському господарстві, підлягає обов'язковій сертифікації.

**Основні технічні вимоги мідного купоросу марки А та Б –  
ГОСТ 19347-99 та купоросу мідного дрібнодисперсного –  
ТУ 2141-100-00194429-2003**

Масова частка, %	Мідний купорос		
	марка А (1 сорт)	марка Б (1 сорт)	мілкодисперсний*
Мідний купорос:			
в перерахунку на $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , не менше	98,0	96,0	98,0
у перерахунку на мідь, не менше	24,94	24,43	24,5
Залізо, не більше	0,04	0,05	0,04
Вільна сірчана кислота, не більше	0,25	0,25	0,25
Нерозчинний у воді залишок, не більше	0,05	0,05	1,05
Миш'як, не більше	0,012	0,012	0,012

\* - у дрібнодисперсного мідного купоросу зміст фракції дрібніше 0,63мм не менше 95%

**Суть роботи.** Метод заснований на реакції нейтралізації аналізованого розчину, що містить вільну сірчану кислоту, розчином гідроксиду натрію.

### Реактиви

1. NaOH 0,05 М
2. Дистильована вода
3. Мідний купорос

### Прилади та посуд

1. Аналітичні терези
2. Кондуктометр
3. Магнітна мішалка
4. Конічна колба ємністю 250 мл
5. Бюретка

### Хід роботи

До конічної колби місткістю 250 мл, яку будемо використовувати, як електролітичну комірку, вносимо наважку мідного купоросу масою 2,0000 г, доливаємо від 100 до 200 мл води, розчиняємо при перемішуванні. Титрант додають з бюретки по 1 мл, перемішують та записують покази приладу після встановлення рівноваги. Будують

графічну залежність  $\chi = f(V_{\text{NaOH}})$ . Визначаємо точку стехіометричності.

Масову частку вільної сірчаної кислоти  $\omega, \%$ , розраховують за формулою

$$\omega = \frac{V \cdot 0,00245 \cdot 100}{m}$$

де  $V$  – об'єм розчину гідроксиду натрію, витрачений на титрування аналізованого розчину, мл;

0,00245 – маса сірчаної кислоти, що відповідає 1 мл розчину гідроксиду натрію з молярною концентрацією 0,05 моль/л, г;

$m$  – маса наважки мідного купоросу, г.

### **Лабораторна робота 3.9.** Дослідження електрохімічних властивостей водних розчинів таурину методами рН-, редокс та кондуктометрії

Таурин (Tau) – аміносультфо кислота, що утворюється в організмі в процесі перетворення цистеїну; вона входить до складу коротколанцюгових пептидів; зумовлює буферні властивості головного мозку проти дії молочної кислоти; є біологічно активною речовиною і широко використовується в медицині; застосовується як добавка, що поліпшує кінетичні та захисні властивості хемосорбентів кислих газів ( $\text{CO}_2$  та  $\text{SO}_2$ ).

**Суть роботи.** Метод заснований на реакції нейтралізації аналізованого розчину, що містить таурин, розчином гідроксиду калію.

#### **Реактиви**

1. Таурин 0,01, 0,02, 0,03, 0,05, 0,07 М
2. КОН 0,1 М
3. Дистильована вода

#### **Прилади та посуд**

1. рН-метр зі скляним та хлоридсрібляним електродами
2. рН-метр зі платиновим та хлоридсрібляним електродами

3. Кондуктометр N5721, датчиком котрого служить електрод 5981;
4. Магнітна мішалка;
5. Піпетка ємністю 25 мл;
6. Конічна колба ємністю 250 мл;
7. Мікробюретка

### **Хід роботи**

До хімічного стакану місткістю 100 мл, який будемо викорис-товувати, як електролітичну комірку, вносимо аліквоту (25 мл) досліджуваного розчину таурину. Титрант додають з мікробюретки по 0,1 мл, перемішують та записують покази приладу після встановлення рівноваги. Паралельно проводять рН-, редокс- та кондуктометричне титрування.

Будують графічні залежності  $pH = f(C_{\text{KOH}}/Q_{\text{Tau}})$ ,  $E = f(C_{\text{KOH}}/Q_{\text{Tau}})$  та  $\chi = f(C_{\text{KOH}}/Q_{\text{Tau}})$ . Роблять відповідні висновки

**Лабораторна робота 3.10.** Дослідження лікарської рослинної сировини на вміст флавоноїдів та її антиоксидантної активності методами спектрофотометрії та редоксиметрії

### **1. Дослідження методом спектрофотометрії**

#### **Реактиви та обладнання**

1. Вода дистильована.
2. Колби конічні ємністю 100 мл
3. Ступка фарфорова з товкачиком
4. Терези лабораторні аналітичні
5. Сита з діаметром отворів 1 мм.
6. 1 %-вий розчин HCl
7. 70-вий та 95 %-вий розчини C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH
8. 2 %-вий розчин AlCl<sub>3</sub> в 95 % C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH
9. 1 %-вий розчин HCl
10. Холодильник зворотний скляний лабораторний з нормальним шліфом.

11. Бані водяні лабораторні.
12. Папір фільтрувальний.
13. Воронки скляні для фільтрування діаметром 5 см.
14. Спектрофотометр СФ-26
15. Кювети з товщиною поглинаючого шару 1 см
16. Піпетки вимірвальні ємністю 2,0 та 5,0 мл

### **Хід роботи**

Аналітичну пробу лікарської сировини подрібнюють до розміру часток, що проходять крізь сито з отворами 1 мм. Близько 1 г сировини (точне навішування) поміщають в колбу з шліфом ємністю 100 мл, додають 30 мл 70% етилового спирту, колбу приєднують до зворотного холодильника і нагрівають на киплячій водяній бані протягом 30 хвилин. Потім колбу охолоджують до кімнатної температури під струменем холодної води і фільтрують вміст через паперовий фільтр в мірну колбу ємністю 100 мл (для повного витягання флавоноїдів екстракцію повторюють ще 2 рази вказаним вище способом, отримані витягування фільтрують в ту ж мірну колбу через той же фільтр). Фільтр змивають 70 % етанолом и доводять об'єм фільтрату тим же розчином етанолу до мітки. Отриманий розчин матиме назву «Розчин А».

4 мл «розчину А» поміщають в мірну колбу місткістю 25 мл, додають 2 мл 2 % розчину хлориду алюмінію в 95 % етиловому спирті і доводять об'єм до мітки 95 % етиловим спиртом. Через 20 хвилин вимірюють оптичну густину на спектрофотометрі при довжині хвилі 410 нм в кюветі 10 мм.

Розчин порівняння: 4 мл «розчину А» поміщають в мірну колбу, об'ємом 25 мл, додають 1 краплю розведеної хлористоводневої кислоти і доводять об'єм розчину 95 % етиловим спиртом до мітки.

Вміст суми флавоноїдів в перерахунку на авікулярін в абсолютно сухій сировині ( $X$ , %) обчислюють за формулою.

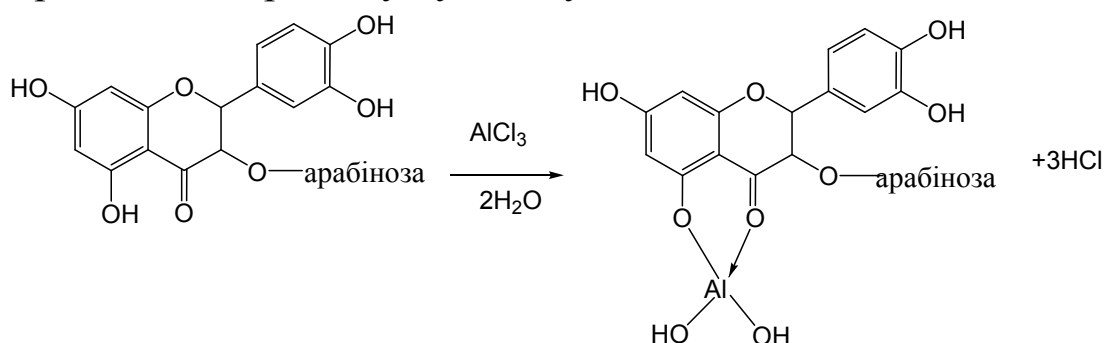
$$X = \frac{A \cdot 100 \cdot 100 \cdot 25}{330 \cdot m \cdot (100 - \omega)},$$

де  $A$  – оптична густина досліджуваного розчину;

330 – питомий показник поглинання комплексу авікулярину з хлоридом алюмінію при 410 нм.

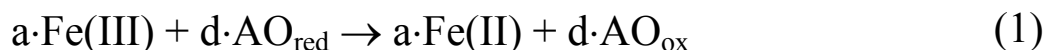
$m$  – маса сировини в грамах;

$\omega$  – втрата в масі при висушуванні у відсотках



## 2. Дослідження методом редоксиметрії

Для визначення антиоксидантної активності редоксиметричним методом в даній роботі використовувалась хімічна взаємодія антиоксидантів з Fe(III), яке призводило до зміни співвідношення Fe(III)/Fe(II), що викликало зміну окислювально-відновного потенціалу медіаторної системи:



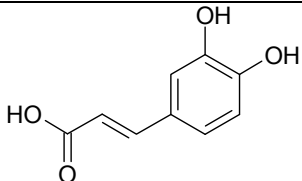
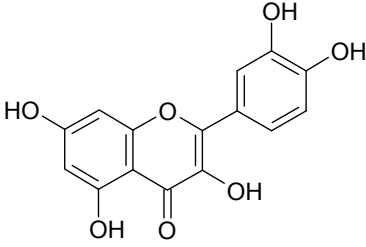
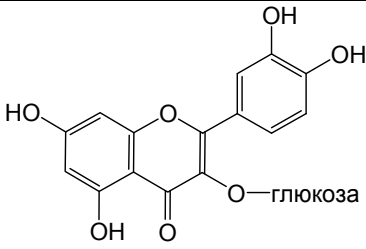
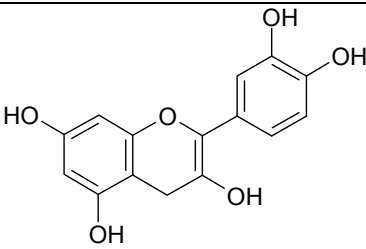
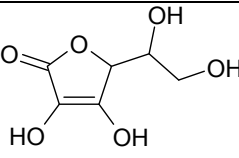
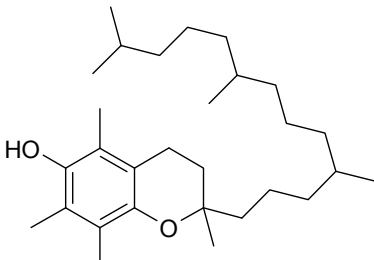
Стехіометричні коефіцієнти реакції (1) з природними антиоксидантами наведені в таблиці. Згідно рівнянню Нернста, потенціал медіаторної системи описується рівнянням (2).

Таблиця

Стехіометричні коефіцієнти реакції (1)

Назва сполуки	Формула	a:d
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Катехол		2:1
Флороглюцин		3:1

Продовження таблиці

1	2	3
Кофейна кислота		2:1
Кверцетин		5:1
Рутин		4:1
Катехін		5:1
Аскорбінова кислота		2:1
α-Токоферол		1:1

$$E = E_0 + b \cdot \lg C_{\text{ox}}/C_{\text{red}} \quad (2)$$

Після введення в розчин зразка, що містить антиоксиданти, потенціал системи змінюється у відповідності з рівнянням (3)

$$E_1 = E_0 + b \cdot \lg(C_{\text{ox}} - \text{AOA}) / (C_{\text{red}} + \text{AOA}). \quad (3)$$

Використовуючи рівняння (1) та (2) концентрація АО розраховується згідно формулі

$$AOA = \frac{\alpha C_{ox} - C_{red}}{1 + \alpha}, \quad (4)$$

де  $E_0$  і  $E_1$  – окислювально-відновні потенціали системи, що встановлюються до і після введення аналізованого зразка антиоксиданту, В;

$E_0$  – стандартний окисно-відновний потенціал медіаторної системи, В;

$C_{ox}$  – концентрація окисленої форми медіатора, моль/л;

$C_{red}$  – концентрація відновленої форми медіатора, моль/л;

АОА – молярна концентрація еквіваленту АО, що вступили у взаємодію з окисленим компонентом медіаторної системи, моль/л;

$\alpha = 10^{(E-E_1)/b} \cdot C_{red}/C_{ox}$ ,  $b = 2,3RT/nF$ ,  $n = 1$ .

### Реактиви та обладнання

1. Скляна електрохімічна комірка
2. 0,015 М К-На фосфатного буферного розчину
3. 1,0 М розчину  $K_3[Fe(CN)_6]$
4. 0,01 М розчину  $K_4[Fe(CN)_6]$
5. Іономір ЭВ-74
6. Платиновий (вимірювальний) електрод
7. Хлоридсрібляний (допоміжний) електрод
8. Піпетки вимірювальні ємністю 10, 1 мл
9. Електромагнітна мішалка

### Хід визначення

Скляну електрохімічну ячейку заповнюють 10 мл 0,015 М К-На фосфатного буферного розчину, додають 0,10 мл 1,0 М розчину  $K_3[Fe(CN)_6]$  і 0,10 мл 0,01 М розчину  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Опускають в ячейку платиновий і хлоридсрібний електроди, витримують систему до встановлення постійного значення потенціалу, котрий далі вважають початковим та позначають його  $E$ . Додають аліквоту (0,50 мл) дослідного розчину і потім знову вимірюють потенціал ( $E_1$ ) і ро-

зраховують концентрацію АО за формулою (4). Межа визначення АОА у водних розчинах складає  $3,5 \cdot 10^{-6}$  моль/л.

**Лабораторна робота 3.11.** Електрогравіметричний метод дослідження складу електролітів на вміст міді

**Суть роботи.** Електроваговий метод використовується для виділення на платиновому сітчастому катоді великих кількостей міді із розчинів, які вміщують сірчану та нітрогену кислоту, при силі струму 2 А і напрузі 2 В. При електролізі на електродах протікають наступні реакції:

на катоді:  $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}^0$  на аноді:  $2\text{H}_2\text{O} - 4e = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ .

Добрі результати отримують при виділенні міді з розчинів нітрогеної кислоти, тому що в цих умовах на катоді протікає реакція  $\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$  в наслідок чого вдається запобігти виділення водню.

Але в азотнокислому розчині процес протікає повільно, тому електроліз ведуть із сірчанокислого середовища в присутності дуже малої кількості азотної кислоти (оптимальна її концентрація повинна бути 0,2 М). Для прискорення електролізу розчин підігривають до 50-70°C та постійно перемішують.

### **Реактиви та обладнання**

1. Розчин для електролізу: змішують 100 мл конц. сірчаної кислоти, 5 мл концентрованої азотної кислоти, 2-4 г сульфату міді та розводять до 1 л дистильованою водою.
2. Катод платиновий сітчастий, анод з платинової проволочки у вигляді спіралі.
3. Прилад для електролізу.

### **Хід визначення**

Катод зважують на аналітичних терезах. В стакан на 250 мл додають 100 мл розчину, що аналізують. Електроди занурюють в роз-

чин на 2/3 довжини (анод і катод не повинні дотикатися); катод з'єднують з “-”, а анод з “+”.

Електроліз продовжують 30–40 хвилин при 50–70 °С. Для встановлення кінця електролізу в розчин додають дистильовану воду на 1 – 1,5 см вище попереднього рівня й перевіряють виділення міді на оновленій поверхні катоду. Якщо мідь не виділяється, тоді не перериваючи електролізу виймають електроди із розчину, що аналізують, та тільки тоді вимикають струм.

Катод з осажденою міддю промивають етиловим спиртом, висушують в сушильній шафі (до 5 хвилин) при температурі 110 – 120°С і зважують.

Вміст міді розраховують за формулою:

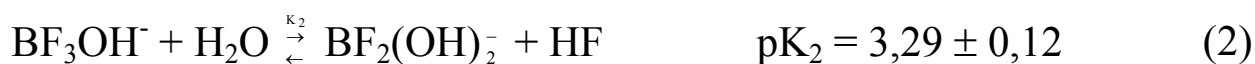
$$C = (m_2 - m_1 / V) \cdot 1000 \quad (\text{г/л}),$$

де  $m_2$  – маса катоду з осадом, г;  $m_1$  – маса катоду до електролізу, г;  $V$  – об'єм розчину, що аналізують, мл.

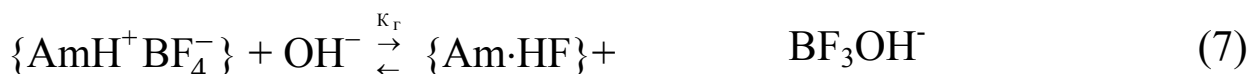
**Примітка:** мідь з катоду відділяють за допомогою азотної кислоти, ретельно промивають чистою дистильованою водою, потім спиртом і висушують.

### Лабораторна робота 3.12. Потенціометричне визначення тетрафтороборної кислоти. Розрахунок констант комплексоутворення в системі $\text{HBF}_4 - \text{ГМТА} - \text{H}_2\text{O}$

**Суть роботи.** Визначення тетрафтороборної кислоти ґрунтується на її нейтралізації електронегативними ОН-іонами. Однак для цього сильна основа не підходить ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  та інш.), так як при цьому протікає гідроліз тетрафтороборат-іону:



При титруванні сильними основами (наприклад, амінами (Am)), внаслідок протікання реакцій (1) – (4) та протонізації аміну (5), в точці стехіометричності співвідношення Am/HBF<sub>4</sub> залежить від природи титранту і коливається від 1,0 до 2,0 всупереч від очікуваного еквімолярного співвідношення. При титруванні слабкими основами, до яких належить гексаметилентетраамін (ГМТА) (pK<sub>a</sub> = 5,13) точка стехіометричності відповідає еквімолярному співвідношенню компонентів. Це зумовлене тим, що при титруванні слабкими основами до еквімолярного співвідношення компонентів процеси комплексоутворення (6) переважають над процесами гідролізу (1) – (4) та гідроксилювання (7).



Вищевказані процеси супроводжуються дисоціацією HF (8) та H<sub>2</sub>O (9) та утворенням молекулярного та йонного комплексів (10,11).



Після точки стехіометричності процеси гідроксилювання (7) мають перевагу над процесами утворення йонної пари {AmH<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>} (6) за рахунок надлишку гідроксид-іонів.

Описані ефекти легко фіксуються рН-метрично зі скляним індикаторним електродом або рF-метрично зі фторидселективним електродом. Застосування вищевказаних двох методів дозволяє розрахувати компонентний склад системи HBF<sub>4</sub>–ГМТА–H<sub>2</sub>O та розрахувати константи комплексоутворення β<sub>2</sub>, β<sub>м.к.</sub> та гідроксилювання K<sub>г</sub>, а також визначити ступінь гідролізу тетрафтороборат-іону (11):

$$\alpha_{\text{BF}_4^-} = \text{N}(\text{BF}_3\text{OH}^-) + \text{N}(\text{BF}_2(\text{OH})_2^-) + \text{N}(\text{BF}(\text{OH})_3^-), \quad (11)$$

де  $N_i$  – мольна частка  $i$ -ого іону від загального вмісту тетрафтороборної кислоти в розчині.

### **Реактиви**

1. Стандартний розчин ГМТА (0,1000 М)
2. Розчин тетрафтороборної кислоти, що аналізують
3. Дистильована вода

### **Прилади та обладнання**

1. Потенціометр
2. Хлоридсрібляний електрод (порівняльний)
3. Скляний електрод
4. Фторидселективний електрод

### **Хід роботи**

#### ***1. Потенціометричне титрування***

В колбу для титрування за допомогою градуйованого поліетиленового шприца вводять аліквотну частку (25 – 30 мл) розчину тетрафтороборної кислоти, що досліджується, занурюють електроди (хлоридсрібляний та скляний), титрують стандартним розчином ГМТА. Показання приладу (рН) записують після додавання нової порції (0,5 мл) титранту та встановлення рівноваги в системі (показання потенціометру протягом часу не змінюються). Титрування проводять не менше трьох разів.

Під час рF-метричного титрування скляний електрод замінюють на фторидселективний. Титрування проводять за методикою, яка описана вище, тільки замість значень рН записують значення ЕРС, мВ. Отримані дані оформляють у вигляді табл. 1.

## Дані потенціометричного титрування

Число		$t_{\text{кімн.}}, ^\circ\text{C}$		Виконали, ПІБ			
				1.			
				2.			
				3.			
<b>Дані рН-метричного титрування</b>							
1		2		3		Середнє	
$V_{0=}$		$V_{0=}$		$V_{0=}$		$V_{0=}$	
$V_{\text{титранту}}$	рН	$V_{\text{титранту}}$	рН	$V_{\text{титранту}}$	рН	$V_{\text{титранту}}$	рН
<b>Дані рF-метричного титрування</b>							
1		2		3		Середнє	
$V_{0=}$		$V_{0=}$		$V_{0=}$		$V_{0=}$	
$V_{\text{титранту}}$	ЕРС	$V_{\text{титранту}}$	ЕРС	$V_{\text{титранту}}$	ЕРС	$V_{\text{титранту}}$	ЕРС

**2. Проведення розрахунків**

На основі отриманих даних рF-метричного титрування розраховують значення рF в кожній точці титрування за допомогою рівняння:  $\text{pF} = -0,0167 \cdot \text{ЕРС} + 11,643$ .

Будують інтегральні криві  $\text{рН} = f(V_{\text{титранту}})$ ,  $\text{рF} = f(V_{\text{титранту}})$ ,  $\text{рF} = f(\text{рН})$  та диференційні  $\Delta\text{рН} = f(\Delta V_{\text{титранту}})$ ,  $\Delta\text{рF} = f(\Delta V_{\text{титранту}})$ ,  $\Delta\text{рF} = f(\Delta\text{рН})$ . На основі даних інтегральної та диференційної потенціометрії визначають концентрацію тетрафтороборної кислоти у розчині.

За допомогою комп'ютерної програми розраховують отриману криву титрування (визначають компонентний склад рівноважної системи в кожній точці титрування).

Програма оснований на математичній моделі, до якої входить система рівнянь відповідно до закону діючих мас (рівняння для констант реакцій 1–4, 8, 9), матеріальним балансом по В, F, Am (рівняння 12–14) та умовою електронейтральності (15).

$$\Sigma_{\text{В}} = [\text{BF}_4^-] + [\text{BF}_3\text{OH}^-] + [\text{BF}_2(\text{OH})_2^-] + [\text{BF}(\text{OH})_3^-] + \text{C}_2 \quad (12)$$

$$\Sigma_F = 4[\text{BF}_4^-] + 3[\text{BF}_3\text{OH}^-] + 2[\text{BF}_2(\text{OH})_2^-] + [\text{BF}(\text{OH})_3^-] + [\text{F}^-] + [\text{HF}] + C_1 + 4C_2 \quad (13)$$

$$\Sigma_{\text{Am}} = [\text{Am}] + [\text{AmH}^+] + C_1 + C_2 \quad (14)$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{AmH}^+] = [\text{F}^-] + [\text{OH}^-] + [\text{BF}_4^-] + [\text{BF}_3\text{OH}^-] + [\text{BF}_2(\text{OH})_2^-] + [\text{BF}(\text{OH})_3^-] \quad (15)$$

де  $C_1$ ,  $C_2$  відповідно дорівнюють  $[\{\text{Am}\cdot\text{HF}\}]$ ,  $[\{\text{AmH}^+\text{BF}_4^-\}]$ . Дані за концентраціям  $[\text{H}^+]$  і  $[\text{F}^-]$  отримані із потенціометричних вимірювань.

На основі отриманих даних будують графічну залежність ступеня гідролізу тетрафтороборат-іону  $\alpha_{\text{BF}_4^-}$  (11) від співвідношення  $C_{\text{ГМТА}}/C_{\text{ТФБК}}$  при титруванні після точки еквівалентності. Роблять відповідні висновки. Значення отриманих констант записують в таблицю 2.

Таблиця 2

**Константи комплексоутворення та гідроксилювання  
в системі  $\text{H}_2\text{O} - \text{HBF}_4 - \text{ГМТА}$**

$V_{\text{титранту}}$	$C_{\text{HBF}_4}, \text{M}$	$C_{\text{ГМТА}}, \text{M}$	$p\beta_2$	$p\beta'_{\text{м.к.}}$	$p\beta'_{\text{і.к.}}$	$pK_{\Gamma}$

де  $\beta_{\text{и.к.}}$  – константа утворення іонної пари:



Константу гідроксилювання розраховують за формулою:

$$pK_{\Gamma} = p\beta'_{\text{м.к.}} - p\beta_2 - pK_{\text{пр}} - 11,4 \quad (18)$$

На основі проведених вимірювань та обчислювань зробити відповідні висновки.

## 3.2. Правила оформлення лабораторних робіт

Після ознайомлення з теоретичними основами методу та правилами техніки безпеки виконання лабораторної роботи в робочий зошит записують суть роботи, хімічні рівняння реакцій в молекулярному, повному і скороченому іонному вигляді, методику експерименту, всі отриманні дані і спостереження, проведені розрахунки та результати статистичної обробки.

## 3.3. Опрацювання результатів хімічного аналізу

При проведенні експериментальних досліджень неодмінним супутником будь-яких вимірювань є, так звані, **похибки (помилки)**.

Найбільш поширені варіанти класифікації похибок є наступні:

- 1) **за способом обчислення** – *абсолютні* (наприклад, стандартне відхилення) і *відносні* (наприклад, відносне стандартне відхилення, процентна помилка) похибки;
- 2) залежно від **характеру причин**, які їх викликають – *випадкові, систематичні похибки та промахи*;
- 3) **за джерелами походження** – *інструментальні, реактивні, методичні, похибки відбору проб*, тощо (наприклад, індикаторна помилка, помилка співосадження, тощо);
- 4) залежно від того, **завищують або занижують** результат вимірювання порівняно з дійсним або середнім значенням, їх можна поділити на *позитивні* або *негативні*.
- 5) **за типом зв'язку** між похибкою і вимірюваною величиною розрізняють *постійні*, значення яких не залежить від самої вимірюваної величини, і *пропорційні похибки*, значення яких є пропорційні вимірюваній величині.

При виконанні експериментальної роботи, величину аналітичного сигналу кожного (*i*-того) зразка вимірюють декілька разів у ідентичних умовах, тобто є *n* паралельних вимірювань. Усі ці дані обробляють з використанням методів математичної статистики, за допомогою якої розраховують основні характеристики вибіркової сукупності за нижче наведеними формулами.

Середнє для вибірки з $n$ результатів	$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$
Дисперсію, що характеризує розсіювання результатів відносно середнього	$V = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}$
Стандартне відхилення	$s = \sqrt{V} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$
Відносне стандартне відхилення	$S_r = \frac{s}{\bar{x}}$
Величину довірчого інтервалу	$x - x_{icm.} = \pm \frac{t_{P,f} s}{\sqrt{n}}$

де  $t_{P,f}$  – розподіл Стьюдента;  $s$  – стандартне відхилення вимірюваної величини, яке розраховано для вибіркової сукупності з  $n$  значень ( $f = n - 1$ );  $P$  – довірча вірогідність (звичайно приймають рівної 0,95);  $x_{icm.}$  – істинне значення величини, що визначається.

Таким чином, за результатами дослідження слід зробити висновки щодо правильності даних аналізу, відсутність систематичної помилки, тощо (навести середнє, довірчий інтервал і відносну похибку середнього).

### Значення $t_{P,f}$ для різних довірчих інтервалів вірогідності

Довірча вірогідність	Число ступенів свободи									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>0,90</b>	6,31	2,92	2,35	2,13	2,02	1,94	1,90	1,86	1,83	1,81
<b>0,95</b>	12,7	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,37	2,31	2,26	2,23
<b>0,99</b>	63,6	9,93	5,84	4,60	4,03	3,71	3,50	3,36	3,25	3,17
<b>0,999</b>	636	31,6	12,9	8,61	6,86	5,96	5,41	5,04	4,78	4,59

## Опрацювання результатів хімічного аналізу за методом найменших квадратів (МНК)

При будіванні градуовального графіку за допомогою зразків порівняння, може спостерігатися значна розбіжність результатів вимірювань, особливо при визначенні дуже малих концентрацій речовин. У зв'язку з цим, побудову градуовального графіку проводять за результатами обробки експериментальних даних за МНК.

У хімічному аналізі найчастіше використовують прямолінійні градуовальні графіки, які отримані для певного діапазону вмісту речовини та можуть бути описані рівнянням прямої виду  $y = a + bx$ . У наведеному рівнянні коефіцієнти  $a$  та  $b$  – це параметри прямої, які розраховуються за формулами:

$$b = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}; a = \frac{\sum y_i \sum x_i^2 - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} = \frac{\sum y_i - b \sum x_i}{n},$$

де  $n$  – кількість зразків порівняння, що використані для побудови градуовального графіку;  $x_i$  та  $y_i$  – експериментальні значення, які відповідають концентраціям речовини у зразках порівняння та чисельним значенням оптичної густини розчинів.

Для градуовального графіку, якій проходить з початку координат та може бути описаний рівнянням  $y = bx$ , за МНК коефіцієнт  $b$

дорівнює: 
$$b = \frac{\sum x_i y_i}{\sum x_i^2}.$$

#### IV. Питання для підсумкового контролю

1. Походження ЕМВ (атомні та молекулярні спектри випромінювання та поглинання).
2. Поняття: довжина хвилі, частота, хвильове число. Їх зв'язок між собою.
3. Оптична густина розчину та пропускання.
4. Спектр поглинання забарвленої сполуки (напівширина смуги поглинання,  $\lambda_{\max}$ ,  $A_{\max}$ ).
5. Кількісні закони абсорбційних методів аналізу:
  - а) закон Бугера-Ламберта-Бера (молярний та питомий коефіцієнти світлопоглинання);
  - б) закон адитивності оптичних густин.
6. Інструментальні та хімічні причини відхилень від закону БЛБ.
7. Вимоги до реакцій, реагентів та продуктів реакції, що застосовуються у фотометрії.
8. Зв'язок між забарвленням сполуки та її будовою.
  - а) хромофорні властивості металів (поняття про теорію поля лігандів та комплекси з переносом заряду).
  - б) хромофорні властивості лігандів (поняття про хромофорні та ауксохромні групи, батохромний та гіпсохромний зсуви максимуму в спектрі поглинання забарвлених сполук. Гіперхромний ефект.
9. Основні типи комплексних сполук, що застосовуються для фотометричного визначення металів.
  - а) комплекси з лігандами неорганічної природи;
  - а) комплекси з органічними реагентами:
    - контрастність фотометричної реакції за участю органічного реагенту;
    - вибір оптимальної для фотометричного визначення довжини хвилі.
10. Методи вимірювання інтенсивності забарвлення: візуальні та інструментальні.

11. Способи визначення концентрацій у спектрофотометричному методі аналізу:
  - розрахунок по молярному коефіцієнту поглинання,
  - метод градуувального графіка,
  - метод добавок.
12. Прямий та непрямий фотометричний аналіз.
13. Суть кінетичних методів.
14. Індикаторна реакція.
15. Основи каталіметрії (диференційні методи визначення каталізатора: метод тангенсів, метод фіксованого часу, метод фіксованих концентрацій).
16. Визначення компонентів реакції.
17. Походження спектрів випромінювання атомів.
18. Основні типи атомізаторів, що використовуються у атомно-емісійній спектроскопії.
19. Полум'я як джерело збудження спектрів.
20. Перетворення, що відбуваються з розчином зразка в полум'я.
21. Що є аналітичним сигналом в методі фотометрії полум'я? Як він пов'язаний з концентрацією визначуваної сполуки?
22. Кількісний та якісний аналіз методом фотометрії полум'я.
23. Блок-схема полум'яного фотометра.
24. Переваги та обмеження методу фотометрії полум'я.
25. Суть методу атомно-абсорбційної спектроскопії (ААС).
26. Що є аналітичним сигналом в атомно-абсорбційній спектроскопії? Як він пов'язаний з концентрацією визначуваної сполуки?
27. Основні вузли блок-схеми атомно-абсорбційного спектрофотометра.
28. Атомізатори полум'яні та безполум'яні. Їх переваги та недоліки.
29. Джерела випромінювання. Їх характеристика
30. Елементи, що визначаються методом ААС.
31. Класифікація люмінесцентних методів залежно від джерела збудження.

30. Загальна характеристика флуоресцентного методів аналізу.
31. Сутність електрогравіметричного методу аналізу.
32. Переваги, вади та перспективи розвитку.
33. Хімічні процеси під час електролізу на катоді та на анодах.
34. Потенціал розкладення та перенапряга.
35. Внутрішній електроліз.
36. Практичне застосування електролізу.
37. Закони Фарадея, пояснити величини, які входять до формули об'єднаного закону.
38. Ефективність току генерації. Вимоги до методів кулонометрії.
39. Класифікація методів кулонометрії: пряма та непряма кулонометрія.
40. Вольтамперна крива, полулогарифмічна залежність сили дифузійного току від часу електролізу.
41. Газові та кулонометричні кулонометри.
42. Електрогравіметричні кулонометри
43. Титраційні та колориметричні кулонометри
44. Кулонометричне титрування при постійній силі току. Приклади.
45. Суть та можливості методів вольтамперометрії.
46. Кваліфікація, переваги та недоліки методів вольтамперометрії.
47. Використання в аналітичній практиці методів вольтамперометрії.
48. Суть та можливості методів полярографії
49. Кваліфікація, переваги та недоліки методів полярографії
50. Використання в аналітичній практиці методів полярографії
51. Електроди в полярографії
52. Суть дослідження суміші речовин за полярографічним методом
53. Суть визначення хлороводневої кислоти за методом кулонометричного титрування
54. Що таке потенціал на півхвилі, від яких факторів він залежить
55. Суть методу амперметричного титрування
56. Типи кривих амперметричного титрування
57. Суть методу амперметричного титрування з двома індиферентними електродами
58. Який метод не потребує накладення зовнішньої напруги ?

59. Яка фаза є провідником I роду ?
60. Подвійний електричний шар виникає на межі контакту
61. До якого типу електродів відноситься хлорідсрібний електрод?
62. Які електроди є стандартними?
63. Які індикаторні електроди використовують для вимірювання рН?
64. Який потенціал виникає в скляному електроді?
65. Який процес забезпечують електродноактивні речовини, які входять до складу мембрани?
66. При якому значенні константи рівноваги окислювально відновна реакція йде повністю?
67. Що треба брати до уваги проводячи обчислення за рівнянням Нернста?
68. Чим зумовлено виникнення дифузійного потенціалу?
69. У яких координатах будують криву потенціометричного титрування.
70. Яка фаза є провідником II роду?
71. До якого типу електродів відноситься скляний електрод?
72. Які електроди використовують для потенціометричного титрування в окислювально-відновних реакціях?
73. Від яких факторів залежить величина реального електродного потенціалу?
74. До якого типу електродів відноситься платиновий електрод?
75. До якого типу електродів відноситься каломельний електрод?
76. Який електрод є стандартним?
77. Яка залежність лежить в основі прямої потенціометрії?
78. У чому сутність кондуктометричного методу аналізу?
79. Як змінюється електропровідність у дуже розведених розчинах?
80. Чому дорівнює гранична еквівалентна електропровідність розчину електроліту.
81. Як змінюється ступінь дисоціації електроліту при підвищенні концентрації?
82. Як називається електропровідність  $1 \text{ см}^3$  розчину, що знаходиться між електродами площею  $1 \text{ см}^2$ , розташованих на відстані  $1 \text{ см}$  між собою?

83. За яким законом обчислюється електричний опір шару розчину електроліту?
84. Що таке Молярна електропровідність розчину електроліту за якою формулою вона визначається?
88. Розрахункові задачі

## V. Рекомендована література

### *Методичне забезпечення*

1. Топоров С.В., Хома Р.Є. Аналітична хімія. Фізико-хімічні методи аналізу. Частина I. Електрохімічні методи аналізу: методичний посібник до курсу лекцій для самостійної роботи студентів хімічного факультету – Одеса: «Одеський національний університет імені І. І. Мечникова», 2016. – 76 с.
2. Чеботарьов О.М., Топоров С.В. Аналітична хімія. Фізико-хімічні методи аналізу. Частина II. Оптичні методи аналізу: методичний посібник до курсу лекцій для самостійної роботи студентів хімічного факультету. – Одеса: «Одеський національний університет імені І. І. Мечникова», 2017. – 84 с.
3. Чеботарьов О.М., Топоров С.В., Гузенко О.М., Рахлицька О.М. Теоретичні основи аналітичної хімії. Розрахунки хімічних рівноваг. *Навчально-методичний посібник*. Видання 2-ге, доповнене. – Одеса: «Одеський національний університет імені І. І. Мечникова», 2019.– 111 с.
4. Чеботарьов О.М., Топоров С.В., Гузенко О.М., Хома Р.Є., Снігур Д.В. Аналітична хімія. Кількісний аналіз : практикум до лабораторних робіт для студентів II курсу факультету хімії та фармації – Одеса: Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2020. – 80 с.
5. Чеботарьов О.М., Топоров С.В. , Гузенко О.М., Снігур. Д.В. Аналітична хімія. Кількісний аналіз (тестові завдання): практикум для самостійної роботи студентів ф-ту хімії та фармації – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2020. – 112 с.
6. Топоров С.В., Хома Р.Є. Фізико-хімічні методи аналізу: Методичні вказівки до лабораторних робіт для студентів IV курсу (денного відділення) та V курсу (заочного відділення) хімічного факультету. – Одеса, 2009. – 31 с.
7. Методики виконання лабораторних робіт.
8. Інструкції до приладів, які використовуються для виконання лабораторних робіт.

### *Основна література*

1. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. В 2-х кн. Книга 2. Методы химического анализа. – М.: Высшая школа, 1999. – 494 с.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия в 2-томах. Физико-химические методы анализа: Учеб. для хіміко-техн. спец. вузов. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.
3. Чмиленко Ф.О., Коробова І.В., Сидорова Л.П. Сучасна аналітична хімія. Збірник задач, тестів і запитань з інструментальних методів аналізу. – Д.: Вид-во Дніпропетр. ун-ту, 2004. – 360 с.
4. Юинг Г. Инструментальные методы анализа. – М.: Мир, 1989. – 608 с.
5. Кельнер Р., Мерме Ж.–М., Отто М., Видмер Г.М. Аналитическая химия. Проблемы и подходы = Analytical Chemistry. The Approved Text to the FECS Curriculum Analytical Chemistry. – М.: Мир, 2004. – Т. 2. – С. 39–56. – 768 с.
6. Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. – М.: Техносфера, 2009. – 784 с.
7. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). Т.2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа: Учебник для вузов. – М.: Высшая школа, 2010. – 559 с.
8. Габ А.І., Шахнін Д.Б., Малишев В.В. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу. – К.: Університет “Україна”, 2018. – 396 с.
9. Зінчук В.К., Левицька Г.Д., Дубенська Л.О. Фізико-хімічні методи аналізу: Навчальний посібник. – Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2008. – 362 с.
10. Тимошук О.С., Тимошук С.В., Врублевська Т.Я., Пацай І.О. Основи електроаналітичної хімії: навчальний посібник. – Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2018. – 438 с.
11. Юрченко О.І., Бугаєвський О.А., Дрозд А.В., Мельник В.В., Холін Ю.В. Аналітична хімія. Загальні положення. Якісний та кількісний аналіз: навчальний посібник. – Харків: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2013. – 344 с.

12. Левицька Г.Д., Дубенська Л.О. Електрохімічні методи аналізу: навчальний посібник. – Львів: Видавничий центр ЛНУ імені Івана Франка, 2011. – 273 с.
13. Болотов В.В., Свєчнікова О.М., Колісник С.В., Жукова Т.В., Сич Ю.В., Динник К.В., Зареченський М.А., Микитенко О.Є., Гризодуб О.І., Терно І.С. Аналітична хімія: Навчальний посібник для фармацевтичних ВУЗів та факультетів 3-4 рівня акредитації – Харків: Оригінал, 2004. – 480 с.

#### *Допоміжна література*

1. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. 5-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
2. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. – Л.: Химия, 1984. – 168 с.
3. Аналітична хімія. Фізико-хімічні методи аналізу. Самостійна робота. / Укл.: С. Д. Белкіна. – Рубіжне: РФ СНУ, 2002. – 23с.
4. Дорохова Є.М., Прохорова Г.В. Задачі та запитання з аналітичної хімії. – Київ: Київський університет, 2001. – 282 с.
5. Коренман И.М. Методы количественного химического анализа. – М.: Химия, 1989. – 124 с.
6. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Орлова Т.Д. Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач: пособие для вузов. 3-е изд., стереотип. – М.: Дрофа, 2004. – 318 с.
7. Доерффель Клаус. Статистика в аналитической химии. М: Мир, 1994. – 268 с.

#### *Електронні інформаційні ресурси*

1. Список хімічної літератури з фізико-хімічних методів аналізу  
<http://list-of-lit.ru/metodi/fiziko-himicheskie-metodi.htm>
2. Список хімічної літератури з фізико-хімічних методів аналізу  
<https://www.diplomotshastnika.com/analiz-metody>
3. Список підручників з аналітичної хімії.  
[https://www.yakaboo.ua/analitichna-himija-ta-instrumental-ni-metodi-analizu.html#media\\_popup\\_photos](https://www.yakaboo.ua/analitichna-himija-ta-instrumental-ni-metodi-analizu.html#media_popup_photos)

4. Книги видавництва «Техносфера». <https://www.nanoindustry.su/>

5. Різні джерела:

<http://elibrary.ru/defaultx.asp>

[http://www.scholar.ru/catalog.php?topic\\_id=15](http://www.scholar.ru/catalog.php?topic_id=15)

<http://lib.uran.ru/libr.html>

<http://www.chem.msu.ru/rus/elibrary/>

<http://chemistry-chemists.com/forum>

Навчальне видання

**Топоров Сергій Васильович**

**Хома Руслан Євгенійович**

**Чеботарьов Олександр Миколайович**

# **ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ РЕЧОВИН ТА МАТЕРІАЛІВ**

Методичні вказівки

до лабораторних робіт для студентів

III курсу (денного відділення)

та IV курсу (заочного відділення)

факультету хімії та фармації

за спеціальністю 102 «Хімія»

*В авторській редакції*

Підп. до друку 19.10.2021. Формат 60x84/16.

Ум. друк. арк. 4,30. Тираж 13 прим.

Зам. № 2345.

**Видавець і виготовлювач**

**Одеський національний університет**

**імені І.І. Мечникова**

Україна, 65982, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12

Тел.: (048)723 28 39, E-mail: [druk@onu.edu.ua](mailto:druk@onu.edu.ua)