

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДО ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ
з спецкурсів “Сучасні електрохімічні методи аналізу” для студентів IV курсу
хімічного факультету спеціалізації ”аналітична хімія” та “Електрохімічні методи
аналізу об’єктів довкілля” для студентів IV курсу хімічного факультету
спеціалізації”хімічний контроль навколишнього середовища”

Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з електрохімічних методів аналізу для студентів хімічного факультету / Упорядн. Н.І. Смик, Е.А. Шпак – К.: Поліграфічна дільниця Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, 2005. – 39 с.

Рецензенти О.А. Запорожець, д.х.н., проф.
 О.М. Лисенко, к.х.н., доц.

Затверджено вченою радою
хімічного факультету
20 вересня 2004 р.

Загальні вказівки до практичних робіт

1. Перед тим, як почати виконувати практичні роботи, необхідно ознайомитися з:
 - а) правилами техніки безпеки;
 - б) приладом та методикою проведення вимірювань за його допомогою;
 - в) описом порядку виконання конкретної роботи.
2. Починаючи виконання роботи, необхідно чітко уявити механізм відповідних хімічних та електрохімічних реакцій.
3. Необхідно приділити особливу увагу правилам користування, очищення та зберігання індикаторних електродів (викладено у відповідних інструкціях).
4. При роботі з сольовим містком необхідно слідкувати, щоб в ньому не було пухирців повітря.
5. Після закінчення роботи привести до ладу та здати лаборанту робоче місце.
6. Електроди залишати зануреними в дистильованій воді
7. Відпрацьовані розчини солей аргентуму та меркурію не виливати в раковину, а збирати в спеціальний посуд.

Загальні прилади, реактиви, посуд

1. Аналітичні терези.
2. рН-метр рН 340 або іншої моделі.
3. Хлорид-срібний електрод порівняння ЭВЛ-1 МЗ.
4. Магнітна мішалка.
5. Електролітичний ключ (з'єднувальний місток).
6. Термометр на 100 °С.
7. Бюретки.
8. Піпетки.
9. Стакани.
10. Мірні колби.

Перелік необхідного спеціального обладнання наводиться у відповідних методиках.

Обробка результатів повторних вимірювань

Результати окремих вимірювань завжди відрізняються одне від одного, тобто мають певну похибку, систематичну та (або) випадкову. Визначення величини цієї похибки є доволі складним, але необхідним завданням, оскільки результати аналізу, який виконано з невідомим ступенем надійності, не мають наукової і практичної цінності. Для визначення достовірності результатів аналізу проводять їх обробку із застосуванням методів математичної статистики.

Нехай x_1, x_2, \dots, x_n – отримані в результаті вимірювань n значень певної величини. Метою їх статистичної обробки є представлення результату у формі

$$\mu = \bar{X} \pm \Delta X,$$

де \bar{X} – середнє значення; ΔX – довірчий інтервал прямого вимірювання.

При проведенні статистичної обробки розраховують низку величин, які характеризують їх відтворюваність, а саме:

1. Середнє арифметичне \bar{x} :

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}. \quad (1.1)$$

2. Окремі значення відрізнятимуться від середнього на одиничне відхилення d_i :

$$d_i = x_i - \bar{x}. \quad (1.2)$$

Алгебраїчна сума одиничних відхилень дорівнює нулю:

$$\sum_{i=1}^n d_i = 0.$$

3. Розсіювання результатів вимірювань відносно середнього характеризують дисперсією s^2 :

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n-1}. \quad (1.3)$$

4. Стандартне відхилення s :

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{s^2}. \quad (1.4)$$

5. Стандартне відхилення середнього значення s_x :

$$s_x = \frac{s}{\sqrt{n}}. \quad (1.5)$$

При проведенні статистичної обробки задаються певним значенням довірчої ймовірності або надійності P – ймовірності того, що при даному числі визначень середнє (арифметичне) значення лежатиме в певних межах. Як правило, на практиці використовують довірчий інтервал $P=0,95$ (95%).

Статистична обробка результатів повторних вимірювань складається з двох етапів:

I. Первинна обробка – виявлення грубих похибок.

II. Вторинна обробка – визначення точності прямого вимірювання Δx .

Під час первинної обробки для виявлення грубих похибок найчастіше використовують Q -критерій. За малої кількості вимірювань ($n < 10$) розраховують співвідношення:

$$Q = \frac{|x_1 - x_2|}{R}, \quad (1.6)$$

де x_1 – підозріла точка набору даних; x_2 – найближча за значенням до x_1 точка; R – ширина варіювання, $R = x_{\max} - x_{\min}$ – різниця між найбільшим і найменшим значенням набору даних, відповідно.

Розраховане значення Q порівнюють з табличними значеннями $Q_{\text{табл}}(P, n)$. Похибка вважається грубою, якщо

$$Q > Q_{\text{табл}}(P, n). \quad (1.7)$$

Значення Q -критерію залежно від кількості вимірювань n і надійності P

n	Надійність, P		
	0,90	0,95	0,99
3	0,89	0,94	0,99
4	0,68	0,77	0,89
5	0,56	0,64	0,76
6	0,48	0,56	0,70
7	0,43	0,51	0,64
8	0,40	0,48	0,58

Після проведення первинної обробки виявлені грубі похибки відкидають і, для решти значень, проводять вторинну обробку – оцінку точності прямого вимірювання Δx . Для цього задаються певним значенням надійності P (зазвичай 0,95) і розраховують Δx за формулою:

$$\Delta x = t_{P, \nu} \cdot s_x, \quad (1.8)$$

де $t_{P,v}$ – коефіцієнт нормованих відхилень або критерій Ст'юдента, величину якого знаходять за таблицями залежно від надійності P і числа ступенів свободи $v=n-1$.

Значення коефіцієнтів Ст'юдента $t_{P,v}$

v	Надійність, P	
	0,95	0,99
1	12,7	63,7
2	4,30	9,92
3	3,18	5,84
4	2,78	4,60
5	2,57	4,03
6	2,45	3,71
7	2,36	3,50
8	2,31	3,36
9	2,26	3,25
10	2,23	3,17
11	2,20	3,11
12	2,18	3,05
13	2,16	3,01
14	2,14	2,98
15	2,13	2,95
∞	1,96	2,58

Точність прямого вимірювання ΔX може виражатись як абсолютною величиною Δx у тих одиницях, в яких виражено результат аналізу, так і відносною похибкою, вираженою в процентах від результатів аналізу:

$$\frac{\Delta x}{\bar{X}} \cdot 100, [\%]. \quad (1.9)$$

Таким чином, можна скласти поетапну схему обробки результатів вимірювань:

1. Визначення середнього значення вимірюваної величини за (1.1).
2. Розрахунок відхилень окремих вимірювань за (1.2).
3. Розрахунок дисперсії за (1.3), стандартного відхилення за (1.4) і стандартного відхилення середнього значення за (1.5).
4. Визначення і виключення грубих похибок за одним із критеріїв.
5. Після виключення грубих похибок знову розраховують дисперсію, стандартне відхилення і стандартне відхилення середнього значення.
6. Розрахунок точності прямого вимірювання за (1.8).

Кінцевий запис результатів статистичної обробки матиме вигляд $\bar{X} \pm \Delta X$.

Значущі цифри та правила округлення

Експериментальні дані та результати розрахунків у хімічному аналізі прийнято виражати лише значущими цифрами. Значущими (такими, що мають фізичний зміст) називають усі достовірно відомі цифри плюс перша з недостовірних, тобто результати слід округлювати до першої недостовірної цифри.

Для оцінки недостовірності результатів вимірювань необхідно враховувати реальні можливості методу чи методики. Як статистичний критерій може виступати, наприклад, стандартне відхилення або довірчий інтервал. У випадку відсутності таких відомостей, недостовірність приймають рівною ± 1 в останній значущій цифрі.

Якщо за першою недостовірною цифрою слідує цифра 5, то округлення проводять у бік найближчого парного числа. Наприклад, число 10,245 слід округлити до 10,24, а число 10,255 — до 10,26. Рекомендується округляти кінцевий результат після виконання всіх арифметичних дій.

Нуль у числах може бути значущим і незначущим. Нулі, що стоять на початку числа, завжди незначущі і служать лише для того, щоб вказувати місце коми в десятковому дробі. Наприклад, число 0,005 містить лише одну значущу цифру. Нулі, що стоять між цифрами, завжди значущі. Наприклад, у числі 0,306 три значущих цифри. Нулі в кінці числа можуть бути значущим і незначущими. Наприклад, у числі 4000,0 п'ять значущих цифр. Нулі в кінці цілого числа можуть означати значущу цифру, а можуть вказувати порядок величини. Наприклад, у числі 500 значущих цифр може бути: одна (5), дві (5 і 0), три (5, 0 і 0). Для запобігання невизначеності рекомендується в таких випадках представляти число у нормальному вигляді, тобто у вигляді добутку числа, яке містить лише значущі цифри, на 10^n . Наприклад, якщо в числі 500 одна значуща цифра, то його слід зображати як 5×10^2 , якщо дві значущі цифри — $5,0 \times 10^2$, якщо три — $5,00 \times 10^2$.

Надалі будемо вважати нулі в кінці числа значущими, а порядок числа вказуватимемо, використовуючи його нормальний вигляд.

Додавання і віднімання. Значущість суми або різниці визначається значимістю числа з найменшою кількістю десяткових знаків. Так, при додаванні чисел 28,3; 5 і 0,46 значимість визначається недостовірністю числа 5 і, отже, суму чисел 33,76 слід округлити до числа 34.

Числа, які містять ступені, перетворюють, приводячи показники ступенів доданків до найбільшого. Наприклад, при додаванні чисел $2,0 \times 10^{-4}$; $6,0 \times 10^{-2}$; і $2,5 \times 10^{-3}$ їх потрібно представити таким чином: $0,020 \times 10^{-2}$; $6,0 \times 10^{-2}$ і $0,25 \times 10^{-2}$. Використовуючи правило значимості суми чисел, отримуємо $6,3 \times 10^{-2}$, оскільки значимість суми визначається значимістю числа $6,0 \times 10^{-2}$, яке має найменшу кількість десяткових знаків.

Множення і ділення. Для оцінки значимості добутку (або часткового) звичайно користуються таким правилом: значимість добутку (або часткового) визначається значимістю множника з найменшою кількістю значущих цифр. Наприклад, добуток чисел 2,7 та 3,45 дає добуток, який містить дві значущі цифри — 9,3.

Більш строгий підхід ґрунтується на порівнянні відносних недостовірностей множників і добутку (або часткового). Відносна недостовірність дорівнює відношенню абсолютної недостовірності числа до самого числа. Відносна недостовірність добутку (або часткового) дорівнює сумі відносних недостовірностей множників. Наприклад, потрібно знайти частне $108/96,15$. Відносні недостовірності складають (приблизно): $1/108 = 1 \times 10^{-2}$ та $0,01/96,15 = 1 \times 10^{-4}$. Отже, відносна недостовірність частного становить $0,01 + 0,0001 = 1 \times 10^{-2}$. При діленні чисел за допомогою калькулятора отримуємо число 1,1232..., яке слід округлити до 1,12, оскільки недостовірною є друга цифра після коми.

Піднесення до ступеню. При піднесенні числа в ступінь відносна недостовірність результату збільшується у число разів, рівне ступеню. Наприклад, при піднесенні до квадрату вона подвоюється, а при отриманні кореня – зменшується вдвічі

Логарифмування. При логарифмуванні число значущих цифр у мантісі дорівнює числу цифр, яке містив не ступеневий член числа. Характеристика логарифма не входить у кількість значущих цифр, оскільки вони вказують лише на порядок числа. Наприклад, $\lg 1,0 \times 10^{-3} = -3,0$; $\lg 1,00 \times 10^{-3} = -3,00$; $\lg 1,0 = -1,0$. Абсолютна недостовірність логарифма приблизно в 2,5 рази менша відносної недостовірності числа під логарифмом. Наприклад, якщо логарифм відомий з точністю 1×10^{-3} , то відносна похибка величини під логарифмом не менша, ніж $2,5 \times 10^{-3}$. При розрахунку антилогарифмів кількість значущих цифр зменшується. Наприклад, $\text{antlg } 10,23 = 1,7 \times 10^{10}$.

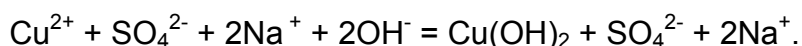
Тема 1. Кондуктометричні методи та високочастотне титрування

Лабораторна робота № 1. Визначення сульфатної кислоти та сульфату купруму методом кондуктометричного титрування

На кривій кондуктометричного титрування суміші H_2SO_4 та CuSO_4 їдким лугом спостерігається два злами. До першої точки еквівалентності, яка відповідає нейтралізації сульфатної кислоти, електропровідність зменшується внаслідок заміни іонів гідрогену на катіони з меншою рухливістю:



При подальшому додаванні їдкого лугу електропровідність практично не змінюється, оскільки іони купруму в розчині заміщуються на близькі за рухливістю катіони натрію за реакцією:



Після повного осадження гідроксиду купруму, додавання лугу призведе до різкого збільшення електропровідності внаслідок появи в розчині надлишку гідроксид-іонів.

Спеціальні прилади та реактиви

1. Стандартний розчин H_2SO_4 , 0,01 моль-екв.л⁻¹.
2. Стандартний розчин CuSO_4 , 0,01 моль-екв.л⁻¹.
3. Стандартний розчин NaOH , 0,01 моль-екв.л⁻¹.
4. Кондуктометр DIST WP4.

Порядок виконання роботи

Учбову задачу, що містить суміш сульфатної кислоти та сульфату купруму одержують в мірну колбу ємністю 25 мл, розбавляють водою до мітки, перемішують.

Піпеткою відбирають аліквотну частину (5,0 мл) та переносять її в стакан, ємністю 100 мл, розводять водою до 30 – 40 мл, занурюють електроди кондуктометра, вмикають прилад та починають титрування. Додають стандартний розчин NaOH порціями по 0,1 мл та записують значення електропровідності (W , Ом⁻¹). Результати заносять в таблицю:

$V_{\text{станд.розчину NaOH}}$, мл	W , Ом ⁻¹

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

$$\text{Для } \text{H}_2\text{SO}_4 \quad g = \frac{V_1 \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot Mr \cdot V_{\text{зад}}}{1000 \cdot V_{\text{ал}}},$$

$$\text{для } \text{CuSO}_4 \quad g = \frac{(V_2 - V_1) \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot Mr \cdot V_{\text{зад}}}{1000 \cdot V_{\text{ал}}}$$

де V_1 , V_2 – об'єм титранту у відповідній точці еквівалентності, мл; C_{NaOH} – концентрація стандартного розчину NaOH , моль·л⁻¹; Mr – молярна маса H_2SO_4 або CuSO_4 , г·моль⁻¹; $V_{\text{зад}}$, $V_{\text{ал}}$ – об'єми задачі та її аліквотної частини, відповідно, мл.

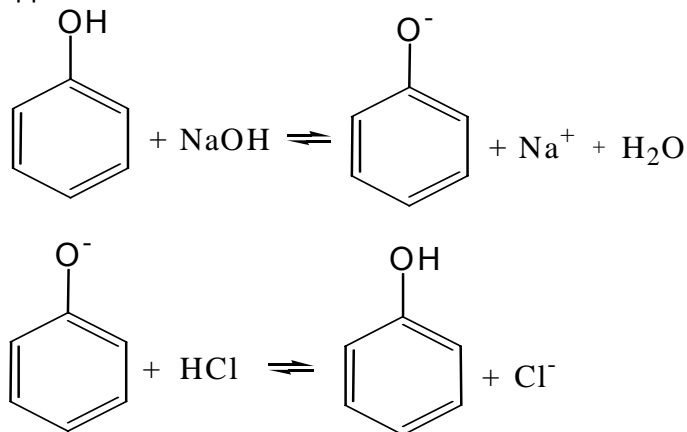
Результати трьох паралельних дослідів статистично обробляють.

Лабораторна робота № 2. Визначення вмісту фенолів у воді методом високочастотного титрування

У природних водах та донних відкладах феноли утворюються внаслідок процесів метаболізму водних організмів та біохімічного розкладу і трансформації органічних речовин. Крім того, феноли є одними з найбільш поширених забруднювачів, що потрапляють у природні води разом із стічними водами.

Феноли поділяються на дві групи: леткі з парою (фенол, крезоли, ксилоли, гваякол, тимол) та нелеткі (резорцин, пірокатехін, гідрохінон, пірогалол та інші). Леткі з парою феноли більш токсичні, мають інтенсивніший запах і через те їх допустимі концентрації у водах дуже малі (в природній воді $GDK_{\text{фенолу}} = 0,001 \text{ мг л}^{-1}$). При аналізі вод в першу чергу визначають вміст летких фенолів і часто цим обмежуються.

Феноли, як і інші слабкі кислоти можна визначати титриметрично за методом нейтралізації. Як титрант використовують стандартний розчин NaOH (пряме титрування) або стандартний розчин HCl (зворотнє титрування). Хімічні реакції, що при цьому відбуваються можна представити схемами:



Для збільшення чутливості індикацію точки еквівалентності проводять фізико-хімічними методами, зокрема кондуктометрично з використанням струмів високої частоти.

Вміст фенолів у водах визначають не пізніше ніж через 4 години після відбору проб води. Якщо це неможливо, проби води для визначення летких з парою фенолів консервують (додають 4 г NaOH на 1 л води) та зберігають протягом 3-4 діб при температурі 2-4 °С.

Спеціальні прилади, реактиви, посуд

1. Прилад для високочастотного титрування ТВ-6Л1.
2. Стандартний розчин HCl, 0,2 моль-екв.л⁻¹.
3. Розчин NaOH, 0,2 моль-екв.л⁻¹.
4. Ацетон.

Порядок виконання роботи

Підготувати до роботи прилад згідно інструкції.

Учбову задачу, що містить невідому кількість фенолу, отримують в мірну колбу ємністю 25,0 мл, розбавляють дистильованою водою до мітки та ретельно перемішують. Для приготування досліджуваного розчину в мірну колбу ємністю 25,0 мл піпеткою відбирають аліквоту розчину задачі 5,0 мл, додають 5,0 мл розчину лугу, 12,5 мл ацетону, розбавляють дистильованою водою до мітки та ретельно перемішують.

Досліджуваний розчин, об'ємом 15,0 мл, та якір магнітної мішалки вміщують в кювету, поміщають її в кюветне відділення та притискають до електродів спеціальним зажимом. Включають прилад ТВ-6Л1. Для цього перемикачі "сеть" та "мешалка" переводять в положення "вкл", перемикач "перемешивание" – в положення "Б", перемикач "чувствительность" – в положення "2" та рукояткою "установка шкалы" встановлюють стрілку мікроамперметра на 90-100 поділок шкали. Через 5 хвилин починають титрування, додаючи з бюретки стандартний розчин HCl порціями по 0,2 мл. Після додавання кожної порції записують показання мікроамперметра. Титрування продовжують до різкої зміни показань приладу. Після цього знімають ще 4-5 показань.

Результати представляють у вигляді таблиці (форма наведена в попередній роботі №1) та графічно, в координатах " I , мкА – $V_{\text{стандартного розчину}}$, мл". За зламом на графіку знаходять об'єм титранту в точці еквівалентності ($V_{\text{екв}}$). Вміст фенолу (в г) у задачі розраховують за формулою:

$$g = \frac{N \cdot V_{\text{екв}} \cdot E \cdot V_{\text{заг}}}{1000 \cdot V_{\text{ал}}},$$

де N та $V_{\text{екв}}$ – нормальність та еквівалентний об'єм HCl , моль-екв. $\cdot\text{л}^{-1}$ та мл; E – маса моль-еквівалента фенолу, г моль-екв $^{-1}$; $V_{\text{заг}}$ та $V_{\text{ал}}$ – загальний та аліквотний об'єми задачі, мл.

Дослід повторюють тричі та статистично обробляють результати.

Контрольні запитання

1. Електричний струм, напруга, опір. Джерела, способи вимірювання.
2. Електрохімічна реакція. Її відмінності від хімічної.
3. Комірка для електрохімічних визначень. Призначення та будова. Гальванічний елемент та електролітична комірка.
4. Поняття “електрохімічний потенціал комірки”.
5. Оборотні та необоротні електрохімічні ланцюги. Електрохімічні ланцюги з переносом та без переносу.
6. Місце електрохімічних методів серед інших фізико-хімічних методів аналізу, їх переваги та обмеження. Класифікації електрохімічних методів аналізу.
7. Основні етапи розвитку теорії електропровідності розчинів електролітів. Теорії Ареніуса та Дебая-Хюккеля.
8. Швидкість руху і рухливість іонів в розчинах електролітів. Аномальна рухливість іонів H^+ та OH^- .
9. Активність і коефіцієнт активності електроліту. Невизначеність коефіцієнта активності окремих іонів.
10. Молярна, питома та еквівалентна електропровідність. Визначення та взаємозв'язок.
11. Кондуктометрія. Принцип методу. Класифікація. Області застосування. Апаратурне оформлення.
12. Прямий кондуктометричний аналіз. Кондуктометричне титрування. Переваги та недоліки методів.
13. Типи реакцій, що застосовують в методі кондуктометричного титрування. Типи кривих, що отримують в кожному випадку.
14. Високочастотна кондуктометрія. Фізичні основи методу. Можливості та області застосування. Ємнісні та індуктивні комірки
15. Високочастотне титрування в неводних середовищах та його переваги перед титруванням у водних розчинах.
16. Електрофорез. Принцип методу. Класифікація. Області застосування. Апаратурне оформлення.

Тема 2. Потенціометричні методи

Лабораторна робота № 3. Визначення Флуоридів методом прямої потенціометрії з використанням LaF_3 -електроду

Визначення флуорид-іону дуже важливе при аналізі питної води, де його середній вміст складає $1 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$. Контроль вмісту флуориду з успіхом можна здійснити за допомогою флуоридселективного електроду.

Флуоридний електрод має форму циліндра і складається з корпусу, іоноселективної мембрани і внутрішнього хлоридсрібного електрода. Мембраною служить тонка дискова пластина (товщиною 2 мм) монокристалу трифлуориду лантану з добавкою солей Європію для збільшення електропровідності. Внутрішній простір електрода заповнений $10^{-1} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ розчином NaF та NaCl , в який занурений електролітичний ключ контактного хлоридсрібного електрода. Електрод виявляє електродну функцію відносно флуориду в широких межах активності ($10^{-7} - 1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$) з високим ступенем селективності.

Селективність по відношенню до флуориду у мембрані настільки значна, що навіть 1000-кратний надлишок іонів галогенів, а також сульфат-, нітрат-, фосфат-, борат-, гідрокарбонат- іонів не впливає на роботу електроду. Проте, різні іони можуть впливати на величину електродного потенціалу, внаслідок зміни рН, іонної сили розчину або утворення комплексних фторидних сполук (наприклад алюміній (III), ферум (III), хром (III)) та важкорозчинних солей (кальцій (II)).

У кислому середовищі визначення проводити неможна внаслідок утворення малодисоційованої HF . В лужному середовищі на поверхні електроду утворюється шар гідроксиду лантану, розчинність якого подібна до розчинності LaF_3 . Коефіцієнт селективності по відношенню до OH^- становить приблизно 0,1.

Визначення флуориду можливе в присутності обмежених кількостей силікат-іону (до $5 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$). Механізм заважаючого впливу силікату точно не встановлено, але відхилення градувального графіка при додаванні значних кількостей силіцію у бік більш від'ємних значень потенціалів свідчить про те, що причиною відхилень не є утворення комплексу. Можливо, тут відіграють роль адсорбційні процеси на поверхні електрода. Вплив заважаючих іонів і кислотності середовища усувається з допомогою буферного ацетатно-цитратного розчину.

Спеціальні прилади та реактиви

1. Стандартний розчин NaF , $10^{-1} \text{ моль}\cdot\text{екв}\cdot\text{л}^{-1}$.
2. Розчин KNO_3 , $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$.
3. Розчин HNO_3 , конц.
4. Розчин KOH , конц.
5. Буферний ацетатно-цитратний розчин, $0,15 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ HOAc}$, $0,45 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ NaOAc}$, $0,014 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ NaH}_2\text{Cit}$, $8\cdot 10^{-5} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ комплексон III, $\text{pH}=5,0 \pm 0,5$.
6. Флуоридселективний електрод OP-F-7113Д або ЭF-VI.
7. Скляний рН-чутливий електрод.

Воду і всі розчини зберігають у поліетиленовій тарі.

Порядок виконання роботи

Підключити індикаторні електроди та електрод порівняння до відповідних гнізд іономіра. Підготувати прилад до роботи, згідно інструкції.

Для дослідження впливу рН розчину на флуоридну функцію мембранного електрода в інтервалі рН 1 – 10 в стакан, ємністю 50 мл, вміщують 1 мл стандартного розчину NaF , 3 мл розчину KNO_3 та 5 мл дистильованої води. Розчин ретельно перемішують, занурюють індикаторні флуоридселективний і рН-чутливий, та насичений хлоридсрібний електрод порівняння. Натискають кнопку «изм1/изм2» на передній панелі рН-метру та вимірюють ЕРС ланцюга 1 (з флуоридселективним індикаторним електродом), після цього віджимають кнопку «изм1/изм2» та вимірюють ЕРС ланцюга 2 (з рН-чутливим індикаторним електродом). Додають 1-2 краплини нітратної кислоти, перемішують та

визначають ЕРС ланцюгів 1 та 2. Операцію повторити 4 рази. Аналогічно досліджують вплив луку на сигнал флуоридселективного індикаторного електроду. Отримані дані заносять в таблицю:

pH	$ЕРС$ ланцюга 1, мВ

За результатами будують графік залежності ЕРС ланцюга 1 (з флуоридселективним електродом) від pH розчину та роблять висновок про область pH можливого застосування іонселективного електроду.

Для побудови градуовального графіка, шляхом розбавлення стандартного, готують розчини NaF з концентраціями: $2,0 \cdot 10^{-2}$, $2,0 \cdot 10^{-3}$, $2,0 \cdot 10^{-4}$, $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль-екв·л⁻¹.

Змішують приготовані розчини з рівним об'ємом ацетатно-цитратного буферного розчину, вимірюють ЕРС ланцюга 1 в кожному. Результати представляють у вигляді таблиці та градуовального графіку в координатах ЕРС, мВ – pC_{F^-} .

Вихідні дані для побудови градуовального графіку

№ розчину	$V_{\text{станд.розчину}}$, мл	$C_{F^-}^*$, моль-екв/л	pC_F	$ЕРС$ ланцюга 1, мВ

- з урахуванням розбавлення розчину внаслідок додавання буферного розчину.

Визначення вмісту флуориду в об'єктах.

Підготовка зразка до аналізу.

Питну та природну води, вина аналізують без попередньої підготовки, розбавляючи пробу у співвідношенні 1:1 буферним ацетатно-цитратним розчином.

Шипучі напої. Пробу нагрівають на піщаній бані і кип'ять протягом кількох хвилин для видалення вуглецевого газу та після охолодження змішують з розчином електроліта (у співвідношенні 1:1).

Зубна паста. Наважку зразка (0,1 г зважують на аналітичних терезах) змішують з буферним розчином (15 мл), кип'ять протягом 2 хв, охолоджують, переносять в мірну колбу на 25 мл та розбавляють до мітки водою.

В підготованій до аналізу пробі вимірюють ЕРС ланцюга 1 та за градуовальним графіком визначають pC_{F^-} , визначають концентрацію флуориду в розчині:

$$C = 10^{-pC_{F^-}}$$

Вміст флуорид-іону в досліджуваному зразку розраховують за формулами:

$$\text{в рідких зразках (мг·мл}^{-1}\text{)} \quad g = \frac{C \cdot Mr \cdot V_{\text{розчину}}}{V_{\text{проби}}},$$

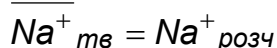
$$\text{в зубній пасті (мг·г}^{-1}\text{)} \quad g = \frac{C \cdot Mr \cdot V_{\text{заг}}}{m},$$

де Mr - маса моль-еквівалента флуориду, г·моль-екв⁻¹; $V_{\text{заг}}$ – об'єм витяжки зубної пасти, мл; m – маса наважки зубної пасти, г, $V_{\text{розчину}}$ - об'єм розчину в електролітичній комірці, мл; $V_{\text{проби}}$ – об'єм проби рідкого зразка, мл.

Дослід повторюють ще двічі та статистично обробляють отримані результати.

Лабораторна робота № 4. Визначення вмісту іонів натрію та константи вибіркової іон-селективного електроду (ІСЕ)

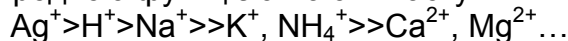
Визначення натрію за допомогою скляного натрій-селективного електроду ЭСЛ-57-07 ґрунтується на іонообмінній реакції між катіонами натрію, що входять до складу скла, і катіонами натрію, що знаходяться в розчині.



Мембранний електрод ЭСЛ-57-07 призначено для вимірювання pNa в межах 0,5 - 4. Електричний опір при $t = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ дорівнює 50 ± 30 МОм, тому користуватися ним для вимірювань можна лише за допомогою підсилювачів типу рН-метрів (рН-340, рН-262, рН-

121) та іономірів (ЭВ-74). Координата ізопотенціальної точки відносно хлоридсрібного електроду порівняння $pNa_i = 3,0 \pm 0,3pNa$.

ІСЕ з натрієвою електродною функцією мають наступний порядок вибірковості:



Тобто, електрод більш чутливий до іону H^+ , ніж до іону Na^+ , (вміст іонів Ag^+ в досліджуваних розчинах дуже незначний і їх впливом можна знехтувати). Тому, для підвищення вибірковості визначень, необхідно строго контролювати вміст іонів водню в досліджуваних розчинах. При цьому рекомендується виконувати умову $pH > pNa + 3$.

Заважаючий вплив також складають іони K^+ , NH_4^+ при їх 10-кратному надлишку, іони Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} при 100-кратному надлишку по відношенню до вмісту іонів Na^+ .

Електрод перед початком експлуатації потрібно вимочити в 0,1 моль-екв·л⁻¹ розчині NaCl протягом 24 годин.

Спеціальні прилади, реактиви, посуд

1. Скляний натрій-селективний електрод.
2. Стандартний розчин NaCl, 1,0 моль·л⁻¹.
3. Розчини KCl, NH₄Cl, CaCl₂, MgCl₂, 0,1 моль·л⁻¹.

Порядок виконання роботи

Включити прилад за 10-15 хв до початку вимірювань.

Визначення коефіцієнту вибірковості електроду. В мірних колбах ємністю 25 мл готують серію розчинів $1,0 \cdot 10^{-1} - 1,0 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹ NaCl, додаючи в кожен колбу 20 мл 0,1 моль·л⁻¹ розчину KCl, NH₄Cl, CaCl₂ або MgCl₂, доводять до мітки водою. Вимірюють ЕРС отриманих розчинів. Результати заносять в таблицю (X – заважаючий іон):

№ розчину	pNa	pX	ЕРС, мВ

Будують графік залежності ЕРС від pX , знаходять область відхилення від прямолінійної залежності. Розраховують коефіцієнт вибірковості:

$$K_{Na/X} = \frac{C_{Na}}{C_X^{1/zx}}$$

де C_X – концентрація, що відповідає точці перегину на графіку.

Побудова градувального графіку. В мірних колбах ємністю 25 мл готують $1,0 \cdot 10^{-1}$, $1,0 \cdot 10^{-2}$, $1,0 \cdot 10^{-3}$, $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ розчини хлориду натрію.

В стакан наливають приготовлені розчини, занурюють електроди та вимірюють ЕРС. Вимірювання проводять послідовно переходячи від розбавленого до більш концентрованих розчинів, кожний раз двічі промиваючи електроди розчином, який досліджується.

Одержані дані записують у таблицю:

№ розчину	pNa	ЕРС, мВ

Будують градувальний графік в координатах ЕРС - pNa . Знаходять область лінійності, визначають константу електроду (K) кутовий коефіцієнт нахилу (s) та порівнюють його з теоретичним значенням.

Визначення вмісту Na^+ у водному розчині. Одержану задачу в мірній колбі на 50 мл розбавляють дистильованою водою до мітки, добре перемішують і знаходять вміст Na^+ (в моль·л⁻¹) за градувальним графіком та методом добавок.

Для визначення за методом добавок аліквотну частину розчину задачі (10 - 20 мл) переносять в стакан на 50 мл, занурюють електроди та вимірюють ЕРС. Після цього додають певний об'єм (0,1, 0,2 або 0,3 мл) стандартного розчину NaCl, перемішують та вимірюють ЕРС.

Розрахунки проводять за формулами:

$$\frac{E_1 - K}{s}$$

за методом градувального графіку $C_{Na^+} = 10^s$

$$\text{за методом добавок } C_{Na^+} = \frac{V_{cm} \cdot C_{cm}}{V + V_{cm}} \cdot \left(10^{\frac{E_2 - E_1}{s}} - \frac{V}{V + V_{cm}} \right)^{-1},$$

де C_{Na^+} та C_{cm} – концентрації іонів натрію в задачі та в стандартному розчині, моль·л⁻¹; V та V_{cm} – об'єм аліквотної частини задачі та добавки стандартного розчину, відповідно, мл; E_1 та E_2 – ЕРС в розчині задачі до та після введення добавки стандартного розчину, відповідно, мВ.

Дослід проводять тричі з різними V та V_{cm} , усереднені результати, отримані за методами градувального графіку та добавок порівнюють між собою.

Перед вимірюванням потенціалу розчину задачі електроди промивають спочатку дистильованою водою, а потім розчином задачі.

Після закінчення роботи електроди занурюють в дистильовану воду, закрублюють прилад, натискаючи клавішу "t", і виключають прилад з мережі струму.

Лабораторна робота № 5. Визначення вмісту хлоридної та борної кислоти в суміші методом рН-метричного титрування

Роздільне визначення сильної (HCl) та слабкої (H₃BO₃) кислот ґрунтується на великій різниці їх ступенів дисоціації. Сильна хлоридна кислота повністю дисоціює у водному розчині, слабка одноосновна борна кислота у водному розчині дисоціює не повністю, $K_{дис.} = 5,8 \cdot 10^{-10}$ ($pK_{дис.} = 9,24$). Титрування таких слабких кислот у водному розчині в присутності кислотно-основних індикаторів практично неможливе. Відомо, що борна кислота утворює з багатоатомними спиртами (гліцерин, манніт та інші) асоціати, які мають більш сильно виражені кислотні властивості. Це дає можливість проводити титриметричне визначення борної кислоти, як в індивідуальному розчині, так і в суміші з сильними кислотами. Потенціометрична індикація точки еквівалентності при титруванні такої суміші (із застосуванням скляного H⁺-чутливого електроду) дозволяє збільшити точність та чутливість визначення порівняно із титруванням з кислотно-основними індикаторами.

Спеціальні прилади, реактиви, посуд

1. Скляний рН-селективний електрод.
2. Стандартний розчин NaOH, 0,1 моль·л⁻¹.
3. Розчин HCl, 0,1 моль·л⁻¹.
4. Розчин H₃BO₃, 0,1 моль·л⁻¹.

Порядок виконання роботи

Підготувати до роботи рН-метр згідно інструкції.

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

V_{NaOH} , мл	рН

За отриманими результатами будують графік в координатах „рН_{суміші} - V_{NaOH} ”. З графіка визначають (як точку максимального нахилу) рН кінцевої точки титрування кожної з кислот.

Дослідження невідомої суміші. Учбову задачу отримують в мірну колбу на 100 мл та розбавляють водою до мітки. Аліквотну частину (10,0 мл) переносять в стакан об'ємом 50 мл, додають дистильовану воду, так щоб електроди були занурені в розчин, і титрують як описано вище стандартним розчином NaOH до досягнення рН першої точки еквівалентності (порціями по 2-3 мл, біля точки еквівалентності - по 1-2 краплині). Після

цього додають в розчин 10 мл гліцерину і продовжують титрувати до досягнення другої точки еквівалентності.

Вміст кислот у суміші (в $\text{мл}\cdot\text{г}^{-1}$) розраховують за формулами:

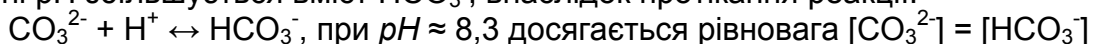
$$\text{HCl } g = \frac{N \cdot V_1 \cdot E_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{заг}}}{1000 \cdot V_{\text{ал}}},$$
$$\text{H}_3\text{BO}_3 \text{ } g = \frac{N \cdot (V_2 - V_1) \cdot E_{\text{H}_3\text{BO}_3} \cdot V_{\text{заг}}}{1000 \cdot V_{\text{ал}}},$$

де V_1 , V_2 - об'єми NaOH, що пішли на титрування до pH першої та другої точки еквівалентності, відповідно, мл; N - нормальність NaOH, моль-екв $\cdot\text{л}^{-1}$; E_{HCl} , $E_{\text{H}_3\text{BO}_3}$ - еквівалентна маса хлороводневої та борної кислот, г $\cdot\text{моль}^{-1}$; $V_{\text{заг}}$, $V_{\text{ал}}$ - загальної об'єм задачі та об'єм її аликвотної частини, мл.

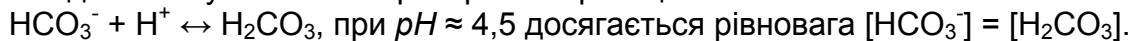
Дослід повторюють тричі і обробляють результати методами математичної статистики.

Лабораторна робота № 6. Визначення pH та лужності води

Лужність води зумовлена вмістом аніонів слабких органічних та неорганічних кислот, а також, гідроксильними іонами. У більшості незабруднених поверхневих водах лужність обумовлена співвідношенням концентрацій діоксиду вуглецю та йонів гідрокарбонату, яке обумовлене значенням pH розчину. Користуючись значеннями pK карбонатної кислоти, можна встановити, що в лужних розчинах присутні, в основному, CO_3^{2-} іони. При зменшенні pH збільшується вміст HCO_3^- , внаслідок протікання реакції:



При подальшому зменшенні pH протікає реакція:



При $pH < 4$ гідрокарбонати та карбонати у воді практично відсутні.

На практиці визначення розчинених у воді вільних лугів та компонентів карбонатної системи (CO_3^{2-} , HCO_3^- та H_2CO_3) проводиться титруванням проби води розчином сильної кислоти до певних значень pH , які фіксуються за допомогою кольорових індикаторів або потенціометрично із скляним pH -чутливим електродом. Перевагою останнього методу є можливість його застосування для аналізу будь-яких вод, в тому числі, забарвлених та каламутних. Лужність виражають в моль $\cdot\text{л}^{-1}$.

Визначати лужність треба безпосередньо після відбору проби води, оскільки внаслідок проходження в ній хімічних та біохімічних процесів pH та співвідношення компонентів карбонатної системи може значно змінюватися. При необхідності, пробу води транспортують в лабораторії в спеціальній склянці, забезпечивши відсутність контакту з повітрям, визначення проводять не пізніше ніж через 24 години після відбору.

Спеціальні прилади, реактиви, посуд

1. Скляний pH -чутливий електрод.
2. Стандартний розчин HCl, 0,1 моль $\cdot\text{л}^{-1}$.

Порядок виконання роботи

Підготувати до роботи pH -метр згідно інструкції.

1. *Визначення pH води.* Електроди промивають дистильованою водою, досліджуваною водою та занурюють у стакан з досліджуваною водою. Стакан вміщують на магнітну мішалку та включають її. (Перевірити, щоб якір магнітної мішалки не торкався електродів!)

Включають pH -метр, натисненням кнопки "pH". Після досягнення сталого значення записують показання приладу. Розраховують концентрацію іонів водню за наближеною формулою:

$$[\text{H}^+] = 10^{-pH} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}.$$

Якщо виміряне значення pH досліджуваного зразка води $> 5,4$, визначають її лужність. Якщо $pH \leq 5,4$, то лужність води вважають рівною нулю.

2. *Визначення лужності.* Піпеткою відбирають пробу води об'ємом 100,0 мл, переносять її в стакан ємністю 250 мл, занурюють електроди та включають прилади (див. п.1). Титрують стандартним розчином HCl, додаючи його з мікробюретки по 0,2 мл, а поблизу рН 8 та 4 – по 0,1 мл. Після додавання кожної порції титранту та встановлення рівноваги, записують рН.

За отриманими результатами будують криву в координатах «рН— V_{HCl} ». За перегибами кривої визначають V_1 та V_2 .

За V_1 (при рН $\approx 8,3$) визначається *вільна лужність* (n), яка обумовлена наявністю OH^- та CO_3^{2-} -іонів.

$$n = \frac{N \cdot V_1 \cdot 1000}{V},$$

де V – об'єм аліквоти води, мл; N – нормальність стандартного розчину HCl, моль-екв л^{-1} .

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

$$q = \frac{N \cdot V_2 \cdot 1000}{V},$$

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

Дослід проводять тричі, результати статистично обробляють.

Лабораторна робота № 7. Потенціометричне визначення вмісту Cl^- та I^- іонів при їх сумісній присутності в розчині

Вміст галогенідів визначають двома методами:

1) потенціометричним титруванням - диференційне визначення по двом стрибкам потенціалів;

2) розрахунковим методом Каванаг.

Титрування проводять стандартним розчином нітрату срібла, вимірюючи ЕРС гальванічного елемента, складеного із срібного індикаторного електрода та електрода порівняння (е.п., насиченого хлоридсрібного) на рН-метрі-мілівольтметрі. Роздільне визначення хлориду та йодиду в суміші можливе внаслідок значної різниці в розчинності осадів хлориду та йодиду срібла ($\text{ДР}_{\text{AgI}}/\text{ДР}_{\text{AgCl}} = 8,3 \cdot 10^{-17}/1,78 \cdot 10^{-10} = 4,6 \cdot 10^{-7} < 10^{-3}$).

Оскільки $E_{\text{e.п.}} \gg E^0_{\text{AgI/I}^-, \text{AgCl}}$, при титруванні йодиду срібний індикаторний електрод підключають до клемі рН-метра-мілівольтметра із знаком “-”, тобто перший стрибок потенціалів лежить, в основному, в області від'ємних значень, а другий, що відображає процес осадження суми йодиду і хлориду, - знаходиться в додатній області. Тому при досягненні нульового значення потенціалу потрібно переключити полярність і титрувати далі до досягнення другого стрибка потенціалів у додатній області. На іономірі ЭВ-74 це досягається за допомогою клавіші “±”.

При титруванні галогенідів солями Ag^+ утворюється гетерогенна система і рівноважний потенціал індикаторного електрода, особливо в області ктт, встановлюється повільно (вплив швидкості утворення осаду, росту кристалів, адсорбції, десорбції та ін.). Тому, кожне показання приладу фіксують, а нову порцію титранта додають лише після того, як ЕРС ланцюга набуде постійного значення ($\Delta E \leq 5-10 \text{ мВ} \cdot \text{хв}^{-1}$).

Для усунення адсорбції іонів I^- осадом AgI титрування проводять у присутності сильного електроліту – солі нітрату (або ацетату) барію. Для запобігання дифузії іонів Cl^- із з'єднувального містка хлоридсрібного е.п. в досліджуваній розчин, слід використовувати сольовий місток, заповнений насиченим розчином KNO_3 або K_2SO_4 , а не KCl.

Диференційний метод Каванаг полягає в знаходженні об'єму титранта, що затрачено на взаємодію з досліджуваною речовиною за величиною

$$\Delta E = E_2 - E_1,$$

де E_1 та E_2 – послідовно виміряні значення ЕРС ланцюга в двох точках кривої титрування, які лежать до т.е.

Обов'язковою умовою методу є дуже висока точність встановлення величин E_1 та E_2 . Необхідно, також, щоб іонна сила досліджуваного розчину залишалася практично сталою

при внесенні порції титранта. Тому, метод придатний для визначень речовин або в дуже розведених розчинах (це одна з головних переваг методу), або після попереднього значного розведення вихідного досліджуваного розчину.

Спеціальні прилади, реактиви, посуд

1. Срібний індикаторний електрод.
2. Стандартний розчин AgNO_3 , $0,02$ моль·л⁻¹.
3. Розчин KCl , $0,02$ моль·л⁻¹.
4. Розчин KI , $0,02$ моль·л⁻¹.
5. Насичений розчин $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.
6. Розчин HNO_3 (1:1).
7. Насичений розчин $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Порядок виконання роботи

Диференційоване визначення.

Підготувати до роботи рН-метр згідно інструкції.

Учбову задачу отримують в мірну колбу на 50 мл, розбавляють водою до мітки та ретельно перемішують. В стакан для титрування кількісно переносять аліквотну частину розчину задачі, додають 5 мл насиченого розчину $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, занурюють срібний електрод, електролітичним містком з'єднують з напівелементом електроду порівняння та починають титрування. Титрант додають порціями по 0,5 мл і після встановлення рівноважного значення записують ЕРС. Коли стрілка рН-метра при титруванні у від'ємній області потенціалів досягне нульового значення, переключають полярність, відпускаючи клавішу "±", і записують показання приладу в мілівольтах із знаком "+".

Результати заносять в таблицю та представляють у вигляді графіку в координатах "ЕРС – V_{AgNO_3} ". З графіку визначають об'єми стандартного розчину AgNO_3 , що пішли на осадження I^- та Cl^- , V_1 та V_2 , мл, відповідно.

Розрахунок вмісту I^- та Cl^- (в мг) проводять за формулами:

$$g_{\text{I}^-} = V_1 \cdot N \cdot E_{\text{I}^-} \cdot \frac{V_{\text{заг}}}{V_{\text{ал}}},$$

$$g_{\text{Cl}^-} = (V_2 - V_1) \cdot N \cdot E_{\text{Cl}^-} \cdot \frac{V_{\text{заг}}}{V_{\text{ал}}},$$

де N – нормальність стандартного розчину нітрату срібла, моль-екв·л⁻¹; E_{I^-} і E_{Cl^-} – еквівалентні маси йодиду та хлориду, відповідно, г·моль-екв⁻¹; $V_{\text{заг}}$ та $V_{\text{ал}}$ – загальний об'єм розчину задачі та об'єм її аліквотної частини, відповідно, мл.

Методика визначення за методом Каванага.

Аліквотну частину розчину переносять в стакан для титрування, ємністю 500 мл, додають 25 мл насиченого розчину $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, розбавляють водою до 300-400 мл та збирають комірку, як описано вище.

До розчину повільно краплями при енергійному перемішуванні додають стандартний розчин AgNO_3 , в кількості, необхідній для осадження 60-70% визначуваного галогеніду (при визначенні Cl^- в присутності I^- , вводять необхідний об'єм титранта для повного осадження AgI). Ці об'єми розраховують, виходячи з даних попереднього титрування.

Потім додають кілька порцій титранта по 0,1 мл, кожен раз добиваючись абсолютної постійності величини E . Титрування закінчують при досягненні максимального ΔE .

Вимірюють температуру розчину з точністю $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

Розрахунок проводять наступним чином:

серед результатів титрування вибирають два послідовно вимірних значення E_1 та E_2 до стрибка потенціалу так, щоб ΔE становила $\approx 10-20$ мВ, та розраховують об'єм реагенту, який точно відповідає КТТ за формулами:

$$V_{\text{ктт}} = V_1 + \frac{\Delta V \cdot 10^{\Delta E/Q}}{10^{\Delta E/Q} - 1}, \quad V_{\text{ктт}} = V_2 + \frac{\Delta V}{10^{\Delta E/Q} - 1},$$

де V_1 та V_2 – об'єми титранта, що відповідають значенням ЕРС E_1 та E_2 , мл; $\Delta V = V_2 - V_1$, мл; $Q = RT/F$ – знаходять в довіднику з урахуванням температури розчину.

Результати, отримані обома методами порівнюють та пояснюють розбіжності, якщо вони є.

Увага! Розчини з осадами солей срібла не виливати в раковину, а збирати в спеціальний посуд.

Перед початком кожного титрування поверхню індикаторного електрода очищують від плівки галогенідів срібла. Для цього електрод занурюють в насичений розчин $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ та ретельно промивають дистильованою водою, після цього поверхню електрода обережно протирають фільтрувальним папером та знову промивають дистильованою водою. Час від часу, для регенерації поверхні срібла, електрод занурюють на 5-10 секунд в теплий розчин HNO_3 (1:1), що містить кілька кристаликів KNO_3 . Відразу після цього електрод ретельно промивають проточною водою та, потім, - дистильованою.

Для запобігання забруднення досліджуваного розчину іонами Cl^- , необхідно слідкувати за порядком включення в ланцюг з'єднувального містка, заповненого насиченим розчином KNO_3 : коліно, що занурюють в розчин KCl електрода порівняння, відмічають резиновим кільцем. Після закінчення роботи коліно, що було занурене в досліджуваний розчин, промивають розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ та дистильованою водою. При зберіганні, коліна занурюють в різні стакани з насиченим розчином KNO_3 .

Лабораторна робота № 8. Потенціометричне титрування ванадію (V) сіллю Мора некомпенсаційним методом

Потенціометричне титрування ванадату ґрунтується на різкій зміні потенціалу платинового індикаторного електрода в точці еквівалентності в результаті проходження окисно-відновної реакції з сіллю Мора з участю водневих іонів:

$2\text{NaVO}_3 + 2(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{VOSO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$,
або в іонній формі:



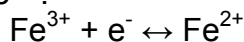
Реакції окиснення-відновлення проходять повністю, коли різниця потенціалів окисно-відновних систем становить $\geq 0,36\text{В}$ (для одноелектронних процесів).

До точки еквівалентності потенціал індикаторного електрода залежить від співвідношення концентрацій окисненої та відновленої форм системи, що титрується (VO_3^- , 4H^+ / VO^{2+}), згідно рівняння Нернста:

$$E = E_{\text{VO}_3^-, 4\text{H}^+ / \text{VO}^{2+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{VO}_3^-][\text{H}^+]^4}{[\text{VO}^{2+}]},$$

де $E_{\text{VO}_3^-, 4\text{H}^+ / \text{VO}^{2+}}^0 = +1,20\text{В}$

Після точки еквівалентності – від співвідношення концентрацій окисненої та відновленої форми титранта: $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$.



$$E = E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

де $E_{\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}}^0 = +0,77\text{В}$

Спеціальні прилади та реактиви

1. Платиновий індикаторний електрод.
2. Розчин ванадату натрію, 0,1 моль-екв·л⁻¹.
3. Розчин солі Мора, 0,05 моль-екв·л⁻¹.
4. Сульфатна кислота, 14 моль-екв·л⁻¹.

Порядок виконання роботи

Одержану задачу в мірній колбі ємністю 25 мл доводять сульфатною кислотою до мітки. Вміст колби перемішують, переносять в стакан та відтитровують стандартним розчином солі Мора, згідно загальних рекомендацій. Титрант додають порціями по 0,2 мл. Титрування ведуть до різкої зміни показань приладу і продовжують до досягнення сталих значень потенціалу системи Fe^{3+}/Fe^{2+} .

Будують графік залежності E , мВ – $V_{титранту}$, мл та визначають $V_{ктт}$.

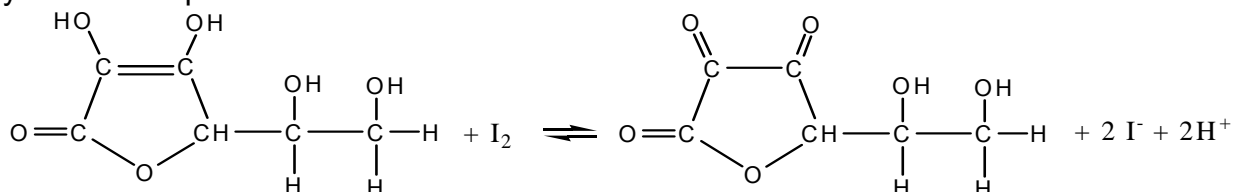
Вміст $V(V)$ визначають за формулою:

$$g = \frac{N \cdot V \cdot E}{1000},$$

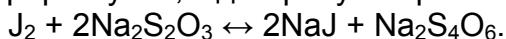
де N – нормальність розчину солі Мора, моль-екв·л⁻¹; V – об'єм титранта в точці еквівалентності, мл; E – маса еквіваленту ванадію(V), г·моль-екв⁻¹.

Лабораторна робота № 9. Визначення відновників іодометричним методом з потенціометричною індикацією к.т.т.

Іодометричне визначення відновників ґрунтується на тому, що вони легко вступають у взаємодію з еквівалентною кількістю іоду. Наприклад, окиснення аскорбінової кислоти відбувається за рівнянням:



Надлишок іоду, що не прореагував, відтитровують розчином тіосульфату:



Оскільки в процесі титрування відбувається заміна однієї оборотної окисно-відновної пари ($J_2/2J^-$) на іншу ($S_4O_6^{2-}/2S_2O_3^{2-}$), то точку кінця титрування можна визначати потенціометричним методом, слідкуючи за зміною потенціалу інертного металічного (наприклад платинового електроду).

Спеціальні прилади, реактиви, посуд

1. Платиновий електрод.
2. Стандартний розчин J_2 , 0,05 моль-екв·л⁻¹.
3. Стандартний розчин $K_2Cr_2O_7$, 0,1 моль-екв·л⁻¹.
4. Розчин KJ, 10%.
5. Розчин $Na_2S_2O_3$, 0,05 моль-екв·л⁻¹.
6. Розчин H_2SO_4 , 1:4.

Порядок виконання роботи

Підготувати до роботи рН-метр згідно інструкції.

Встановлення нормальності розчину $Na_2S_2O_3$.

В стакан ємністю 100 мл, вносять 10 мл розчину KJ, 10 мл розчину H_2SO_4 та 15 мл стандартного розчину $K_2Cr_2O_7$. Суміш накривають та залишають в темноті на 5 хв. Після цього в стакан додають приблизно 50 мл води, обережно опускають стержень магнітної мішалки, занурюють електроди та титрують розчином тіосульфату, слідкуючи за потенціалом системи. Титрант додають спочатку порціями по 0,5 мл, а після прояснення розчину – по 0,1 мл. Отримані дані представляють у вигляді таблиці:

$V_{титранту}$, мл	EPC , мВ

За результатами будують графік - в координатах „ E , мВ - $V_{Na_2S_2O_3}$, мл”. З графіка визначають еквівалентний об'єм титранту ($V_{Na_2S_2O_3}$, як точку максимального нахилу). Нормальність робочого розчину розраховують за формулою:

$$N_{Na_2S_2O_3} = \frac{N_{K_2Cr_2O_7} \cdot V_{K_2Cr_2O_7}}{V_{Na_2S_2O_3}}$$

Експеримент повторюють ще двічі.

Визначення вмісту відновників в лікарських засобах (в таблетках).

Аскорбінова кислота. Відбір проби. Зважують 10 таблеток «вітамін С» або «аскорутин» на технічних терезах з точністю $\pm 0,01$ г та розраховують середню масу 1 таблетки. Дві таблетки розтирають в ступці. Наважку порошку з масою 1 таблетки кількісно переносять в мірну колбу на 100 мл, розчиняють та розбавляють до мітки водою. Аліквотну частину (10,0 мл) переносять в стакан для титрування, додають 15,0 мл стандартного розчину іоду на кожні 0,05 г аскорбінової кислоти, 4,0 мл сульфатної кислоти та води до загального об'єму 50 мл. Добре перемішують та через 0,5 – 1 хв відтитровують надлишок іоду розчином тіосульфату за вище наведеною методикою.

Вміст аскорбінової кислоти в одній таблетці (в г) розраховують за формулою:

$$g = \frac{(N_{J_2} \cdot V_{J_2} - N_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}) \cdot E \cdot V_{заг}}{1000 \cdot V_{ал}}$$

де N_{J_2} та V_{J_2} – нормальність та об'єм стандартного розчину іоду, моль-екв·л⁻¹ та мл;

$N_{Na_2S_2O_3}$ та $V_{Na_2S_2O_3}$ - нормальність та об'єм стандартного розчину тіосульфату, що було витрачено на титрування надлишку іоду, моль-екв·л⁻¹ та мл; E – маса еквівалента аскорбінової кислоти, г·моль-екв⁻¹; $V_{заг}$ та $V_{ал}$ – загальний об'єм приготованого розчину та об'єм її аліквотної частини, відповідно, мл.

Експеримент повторюють ще двічі і проводять статистичну обробку результатів. Порівнюють отримане значення з оголошеним вмістом (наведено на упаковці).

Анальгін. Пробопідготовку та визначення проводять так само, як в попередньому випадку, лише в розчин для титрування не додають сульфатної кислоти.

Лабораторна робота № 10. Визначення константи дисоціації саліцилової кислоти

Молекула саліцилової кислоти (о-оксибензойної) кислоти (о-С₆Н₄(ОН)СООН, Н₂Sal) містить 2 кислотні групи – карбоксильну та фенольну. В концентрованих розчинах солей, наприклад NaCl або NaClO₄, карбоксильна група дисоціює в інтервалі рН 2-4, а фенольна – рН 12-14. Інтервал рН 2-4 більш зручний для потенціометричного визначення констант дисоціації, оскільки в цих умовах дифузійний потенціал на границі розділу визначуваний розчин/насичений розчин KCl, в якому знаходиться електрод порівняння, дуже незначний і ним можна знехтувати.

Для визначення першої константи дисоціації (K_{a1}) саліцилової кислоти проводять рН-метричне титрування розбавленого розчину саліцилату натрію (NaHSal) розбавленим розчином HCl в присутності 3 моль·л⁻¹ NaCl як фонового розчину. При розрахунках використовують концентрацію H⁺, яку знаходять із залежності рН 3 моль·л⁻¹ розчину NaCl від концентрації введеної в нього сильної кислоти.

Прилади, реактиви, посуд

1. Скляний рН-селективний індикаторний електрод.
2. Розчин NaHSal, 1·10⁻² моль·л⁻¹ в 3 моль·л⁻¹ NaCl.
3. Розчин HCl, 1·10⁻² моль·л⁻¹ в 3 моль·л⁻¹ NaCl.
4. Розчин NaCl, 3 моль·л⁻¹.

Порядок виконання роботи

Включити рН-метр за 10-15 хв до початку вимірювань.

Наливають в стакан 20,0 мл 1·10⁻² моль·л⁻¹ розчину NaHSal в 3 моль·л⁻¹ NaCl. Вимірюють рН вихідного розчину. Далі, мірною піпеткою додають 20,0 мл 1·10⁻² моль·л⁻¹

розчину HCl в 3 моль·л⁻¹ NaCl порціями по 2,0 мл. Кожен раз вимірюють рН після встановлення рівноваги.

Результати заносять в таблицю:

№ розчину	V _{HCl} , мл	pH

Будують градувальний графік в координатах „pH – V_{HCl}”. З отриманих залежностей знаходять рН при V_{HCl} = 10,0 мл (pH_{1/2}). При цьому значенні рН половина саліцилат-іонів присутня у вигляді однозарядних аніонів HSal⁻, які знаходяться в рівновазі з H₂Sal та H⁺. Концентрацію H⁺ при pH_{1/2} позначимо [H⁺]_{1/2}.

Розраховують концентраційну константу дисоціації H₂Sal:

$$K_{a1} = \frac{[HSal^-] \cdot [H^+]}{[H_2Sal]} = \frac{(5 \cdot 10^{-3} + [H^+]_{1/2}) \cdot [H^+]_{1/2}}{5 \cdot 10^{-3} - [H^+]_{1/2}}$$

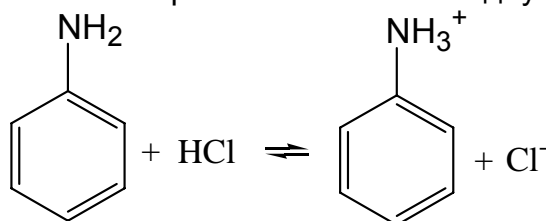
Статистично обробляють результати трьох паралельних визначень та порівнюють з табличними даними.

Лабораторна робота № 11. Визначення аніліну потенціометричним титруванням у неводному середовищі

Кислотно-основні властивості протолітів, як відомо, істотно залежать від природи застосованого розчинника. Наприклад, сечовина є слабкою основою у водному середовищі, але сильною основою у безводній оцтовій кислоті та сильною кислотою – в рідкому амоніаку. Вирішальний вплив на ступінь дисоціації розчиненої речовини мають кислотно-основні властивості розчинника (константа автопротоліза, K_s) та (або) величина його діелектричної проникненості (ε). Так, в протогенних розчинниках посилюється дисоціація розчинених в них протолітів по типу основи і, відповідно, збільшується число речовин, які проявляють основні властивості, і зменшується число тих, які проявляють кислотні властивості і, навпаки, в протофільних розчинниках посилюються кислотні властивості розчинених речовин. Вплив діелектричної проникненості полягає в тому, що, за інших рівних умов, в розчинниках з великим ε дисоціація покращується і велика кількість протолітів нівелюється за силою. Навпаки, диференціюючий ефект розчинника збільшується при зменшенні величини діелектричної проникненості.

Анілін є дуже слабкою основою (pK=9,38), тому відтитрувати його кислотою у водному середовищі практично неможливо. В середовищі змішаного розчинника з протондонорними властивостями посилюється дисоціація аніліну як основи, що дає змогу поліпшити умови його кислотно-основного титрування.

Взаємодія аніліну з сильною мінеральною кислотою відбувається згідно схеми:



Спеціальні прилади, реактиви, посуд

1. Скляний рН-селективний електрод.
2. Стандартний розчин аніліну в змішаному розчиннику, 0,25 моль·л⁻¹.
3. Розчин HCl в змішаному розчиннику, 0,2 моль·л⁻¹.
4. Змішаний розчинник (н-бутанол:етиленгліколь 1:1).

Порядок виконання роботи

Підготувати прилад до роботи.

Учбову задачу отримують в мірну колбу ємністю 25,0 мл, доводять до мітки змішаним розчинником (обов'язково користуватися грушею!) та перемішують. Аліквотну частину (5,0 мл) переносять в рН метричний стакан, додають 15 мл змішаного розчинника, занурюють

електроди та починають титрування. Титрант додають порціями по 0,2 мл, після встановлення сталого значення, записують показання рН-метра. Отримані дані представляють у вигляді таблиці:

$V_{титранту}$, мл	pH

За результатами будують графік в координатах „ $pH - V_{титранту}$, мл”. З графіка визначають еквівалентний об’єм титранту, як точку максимального нахилу на графіку. Вміст аніліну в розчині задачі розраховують за формулою:

$$g = \frac{V \cdot N \cdot E \cdot V_{заг}}{1000 \cdot V_{ал}}$$

де V – еквівалентний об’єм титранту, мл; N – нормальність робочого розчину, моль-екв $^{-1}$; E – маса еквіваленту аніліну, г-моль-екв $^{-1}$; $V_{заг}$ та $V_{ал}$ – загальний об’єм розчину задачі та об’єм її аликвотної частини, відповідно, мл.

Експеримент повторюють ще двічі. Результати статистично обробляють.

Контрольні запитання.

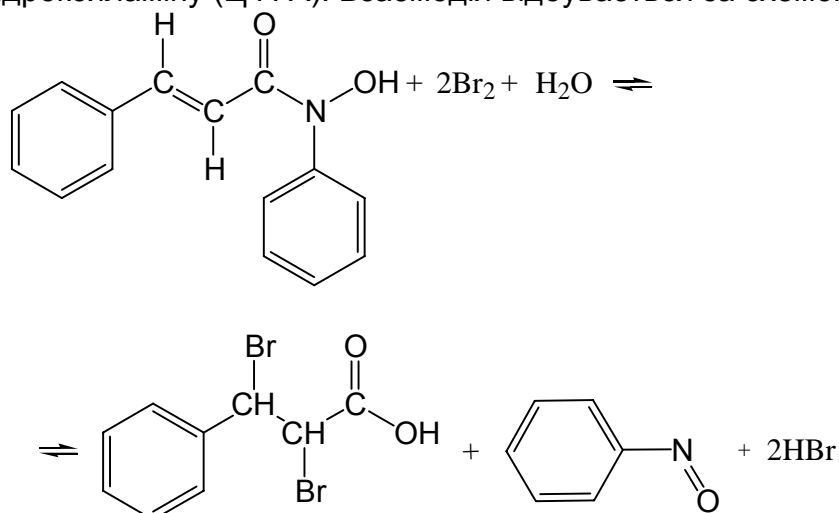
1. Основні поняття електрохімії (електрохімічна комірка, електрод, електродний потенціал, дифузійний потенціал, стандартний, формальний та змішаний потенціали тощо).
2. Класифікація електрохімічних методів аналізу.
3. Електродний потенціал. Рівняння Нернста та його модифікації.
4. Рівноважний та змішаний потенціали електрода.
5. Металічні електроди (активні та індиферентні, електроди I, II та III роду), характеристика та області застосування.
6. Індикаторні електроди та електроди порівняння. Вимоги до них. Приклади.
7. Іоноселективні електроди. Класифікація за матеріалом мембрани. Механізм переносу заряду в мембранах різних типів. Застосування в аналізі.
8. Основні характеристики ІСЕ (електродна функція, вибірковість та час відгуку). Методи їх визначення.
9. Теорія виникнення потенціалу скляного електрода. Електродний ланцюг, воднева функція та її залежність від складу скла. Кислотна та лужна похибки. Металічна функція скляного електрода.
10. Вибірковість ІСЕ з кристалічними та рідкими мембранами.
11. Особливості сенсibiliзованих ІСЕ.
12. Пряма потенціометрія. Переваги, недоліки, області застосування. Основні методи.
13. Потенціометричне титрування. Зміна потенціалу системи в процесі титрування (з використанням реакцій осадження, нейтралізації, окиснення-відновлення, комплексоутворення).
14. Розрахунок кривих потенціометричного титрування та потенціалу в точці еквівалентності.
15. Індикаторні електроди методів потенціометричного титрування.
16. Методи встановлення кінцевої точки титрування (графічні та розрахункові). Причини виникнення розбіжностей між кінцевою точкою титрування та точкою еквівалентності.
17. Методи потенціометричного титрування: диференційне, до сталого потенціалу, з поляризованими електродами, з біметалічною парою електродів. Принцип та переваги кожного.
18. Потенціометричне титрування в неводних розчинниках. Принципи вибору розчинника.

Тема 3. Кулонометрія та електроаналіз

Лабораторна робота № 12. Визначення N-цинамонілфенілгідроксиламіну методом кулонометричного титрування з біамперометричною індикацією точки еквівалентності.

Електрогенерація брома – зручний шлях отримання реагенту, придатного не лише для окиснення певних відновників, а й для бромовання органічних сполук. Іони броду на аноді окиснюються за реакцією: $2\text{Br}^- - 2e \rightarrow \text{Br}_2$ з виділенням броду. Такий спосіб використання броду для титрування дозволяє обійти складності, пов'язані із виготовленням, стандартизацією та зберіганням розчинів броду заданої концентрації. Реакція окиснення бромід-іонів з утворенням броду, імовірно, є найбільш широко вживаною реакцією кулонометричного титрування. Найбільш зручним для проведення цього процесу є платиновий або золотий інертний анод. Вихід реакції за струмом становить 100%.

Бром швидко та кількісно вступає в реакції з органічними речовинами різних класів, що покладено в основу методів їх визначення. Приклад застосування броду можна знайти в методі аналізу, рекомендованому для кількісного визначення представника ряду органічних амінів, що випускається хімічною промисловістю, N-цинамонілфенілгідроксиламіну (ЦФГА). Взаємодія відбувається за схемою:



Для визначень використовують комірку, що зображена на рисунку. Катодна і анодна частини генеруючого ланцюгу розділені пористою скляною перегородкою (4). Анод (2) – платинова пластинка з великою площею поверхні, катод (3) – платинова спіраль. Для індикації к.т.т. застосовують біамперометричний аналізатор АУ-4М з двома спіралеподібними платиновими електродами (7), що занурені в анодну частину електролізної комірки.

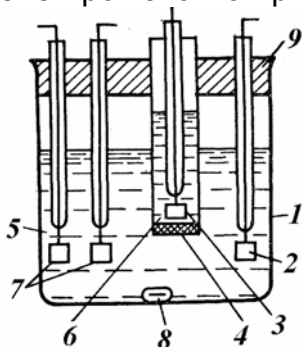


Рис. Чотириелектродна комірка для кулонометричного титрування в гальваностатичному режимі:

1 – корпус електролізера; 2 – робочий електрод; 3 – допоміжний електрод; 4 – розділююча порувата мембрана; 5 – досліджувані розчин; 6 – допоміжний розчин; 7 – індикаторний електрод; 8 – якір магнітної мішалки; 9 – кришка електролізера

Умови проведення електролізу: $E = 100 \text{ В}$, $I = 10 \text{ мА}$, $R = 10 \text{ кОм}$.

Спеціальні прилади, реактиви, посуд

1. Установка для кулонометричного титрування.
2. Установка для біамперометричної індикації к.т.т. АУ-4М.

3. Стандартний розчин ЦФГА, 0.1 М.
4. Розчин KBr, 3 М.
5. Розчин Na₂SO₄, нас.

Порядок виконання роботи

Включити прилад згідно інструкції, за 20 хв до початку роботи.

Перевірка електричного ланцюга. Підключають до УІП-1 електрогенеруючий ланцюг (слідкуючи за полярністю: катод (3) підключають до «+» клеми, анод (2) – до «-» клеми, див. рис.). В електролізну комірку заливають 50 мл насиченого розчину Na₂SO₄. Регулюючи опір на магазині опорів (приблизно 10 кОм), та постійну напругу на УІП-1 (приблизно 100 В), досягають, щоб в електрогенеруючому ланцюгу протікав постійний струм $I=10$ мА (контроль проводять за допомогою мікроамперметра).

Проведення титрування. Учбову задачу одержують в мірній колбі об'ємом 25,0 мл, розбавляють водою до мітки, ретельно перемішують. Аліквотну частину задачі (5,0 мл) переносять в комірку (1, рис), додають 15,0 мл 3 моль·л⁻¹ розчину KBr та розбавляють водою приблизно до 50 мл. Туди ж занурюють електроди (обидва електроди індикаторного ланцюга (7, рис.) та анод генеруючого ланцюга (2, рис.)). Наповнену насиченим розчином Na₂SO₄ посудину з поруватим дном (4, 6, рис) закривають пробкою з вставленою Pt-спіраллю (катод генеруючого ланцюга (3, рис)) і вміщують в електролізер через відповідний отвір у пробці.

Комірку встановлюють на магнітну мішалку та вмикають індикаторний ланцюг. Стрілку гальванометра АУ-4М встановлюють на поділку "3", чутливість – "25 мкА". Суміш витримують до встановлення постійного значення E в індикаторному ланцюгу.

Включають струм в генеруючому ланцюгу одночасно з пуском секундоміра. Показання гальванометра в індикаторній системі записують через кожні 10 с. Процес електролізу продовжують ще 1-2 хвилини після різкого зростання I в індикаторному ланцюгу. Відключають електричні ланцюги.

Результати вимірювань представляють у вигляді таблиці:

Час, с	I , А

та графіка в координатах „ I індикаторного ланцюга, А – $t_{\text{електролізу}}$, с”. За перегином на графіку знаходять $t_{\text{кінця електролізу}}$. Дослід повторюють ще двічі. Результати усереднюють, вміст ЦФГА розраховують за формулою:

$$g = \frac{E \cdot I \cdot t \cdot V_{\text{заг}}}{F \cdot V_{\text{ал}}}$$

де E – маса еквівалента ЦФГА, г моль-екв⁻¹; I – сила струму в генеруючому ланцюгу, А; t – час електролізу, с; F – число Фарадея, Кл; $V_{\text{заг}}$ та $V_{\text{ал}}$ – загальний об'єм розчину задачі та об'єм її аліквотної частини, мл.

Результати трьох паралельних дослідів статистично обробляють.

Лабораторна робота № 13. Визначення міді в металічному цинку або нікелі методом внутрішнього електролізу

При проведенні аналізу методом внутрішнього електролізу не використовується зовнішнє джерело струму, а електроліз відбувається за рахунок ЕРС гальванічного елемента, що складається з різних за значенням E^0 металічних електродів.

Найчастіше метод внутрішнього електролізу застосовують для визначення іонів металів, які здатні відновлюватися до елементного стану на катоді. Як робочий електрод найчастіше застосовують платинову сітку. В цьому випадку виділяються тільки ті метали, які мають більш додатній електрохімічний потенціал, ніж метал аноду, що розчиняється. Тому, правильно підбравши відповідний матеріал для аноду та склад розчину електроліту, можна підвищити вибірковість визначення. Для підвищення правильності результатів слід усунути можливість появи процесу цементації.

Метод простий в апаратурному оформленні і дозволяє визначати слідові кількості більш електроодатних домішок в присутності електровід'ємного основного компонента. Головним недоліком методу є значні затрати часу на проведення одиничного визначення.

Спеціальні прилади, реактиви, посуд

1. Платиновий електрод (сітка).
2. Алюмінієвий електрод (спіраль) зі з'єднувальною муфтою.
3. Нітратна кислота, конц., розведена 1:1.
4. Нітратна кислота, розведена 1:1.
5. Сульфатна кислота розведена 1:1.
6. Натрію гідроксид, 10 %.
7. Гідразин сірчаноокислий, 1 %.
8. Етанол або ацетон.

Порядок виконання роботи

Приготування розчину для електролізу. Наважку металу 1-3 г (залежно від вмісту міді) вносять в термостійкий стакан ємністю 200 мл, приливають 10 мл води і додають 15-20 мл концентрованої HNO_3 . Стакан накривають фарфоровою чашкою і нагрівають на піщаній бані. Після розчинення наважки одержаний розчин кип'ятять до видалення оксидів азоту. Після цього до розчину додають невеликими порціями розчин NaOH до появи осаду, що не зникає при перемішуванні, 4 мл сульфатної кислоти, 10 мл розчину сірчаноокислого гідразину і розводять дистильованою водою приблизно до 100 мл.

Проведення електролізу. Отриманий розчин нагрівають на водяній бані до 80-90 °С, занурюють попередньо зважену платинову сітку, що з'єднана муфтою з алюмінієвою спіраллю. Через 30-40 хв перевіряють повноту вилучення купруму з розчину та припиняють електроліз. Електроди промивають дистильованою водою. Після цього від'єднують катод та промивають його водою і спиртом або ацетоном. Сітку з осадом міді сушать в сушильній шафі при $t \sim 100$ °С протягом 5 хв, охолоджують і зважують. За збільшенням маси катоду розраховують відсоток міді в сплаві:

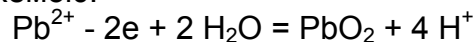
$$g = \frac{\Delta m}{m_{\text{сплаву}}} \cdot 100\%,$$

де Δm – збільшення маси катоду в результаті електролізу, г; $m_{\text{сплаву}}$ – наважка сплаву, г.

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

Лабораторна робота № 14. Електрогравіметричне визначення Плюмбуму

Плюмбум визначають шляхом його анодного окиснення із азотнокислих розчинів, що містять 15-20 % вільної нітратної кислоти. Як анод застосовують платинову сітку. Окиснення відбувається за схемою:



Напруга на електродах повинна бути не менша 2-2,5 В. Визначенню заважають елементи, які можуть хоча б частково виділятися на аноді у вигляді оксидів (манган, бісмут, срібло).

Метод електролітичного визначення плюмбуму найчастіше застосовують при аналізі мідних сплавів (бронз, латуні).

Спеціальні прилади, реактиви, посуд

1. Установка для електролізу.
2. Електролітична комірка з платиновою сіткою та спіраллю.
3. Нітратна кислота, конц.
4. Оксалатна кислота, 10 %.

Порядок виконання роботи

Збирають електролітичну комірку, використовуючи як анод платинову сітку, а як катод – платинову спіраль, вміщену в середину сітки. Електроди не повинні торкатися

один одного. Анод попередньо зважують. Електроди підключають до електролізної установки, слідкуючи за полярністю.

Учбову задачу отримують в мірній колбі ємністю 25,0 мл, розбавляють водою до мітки та ретельно перемішують. Аліквотну частину розчину (10,0 мл) переносять в електролітичну комірку, розбавляють водою до 70-80 мл, додають 15 мл нітратної кислоти. Розчин нагрівають на піщаній бані до 80-90 °С та піддають електролізу ($I = 2-2,5$ А) при постійному перемішуванні. Через 30 хв проводять пробу на повноту осадження. Після закінчення електролізу, не вимикаючи струм, виймають платинову сітку із розчину і промивають її дистильованою водою. Спирт використовувати не можна, оскільки пари спирту у сушильній шафі відновлюють діоксид плюмбуму. Вимикають струм і сушать платинову сітку з осадом в сушильній шафі при 200-220 °С до постійної маси.

За отриманими даними розраховують вміст Плюмбуму в задачі (в г):

$$g = \Delta m \cdot \frac{A}{M} \cdot \frac{V_{заг}}{V_{ал}},$$

де Δm – збільшення маси аноду, внаслідок осадження PbO_2 , г; A – атомна маса Pb, г·моль⁻¹; M – молекулярна маса PbO_2 , г·моль⁻¹; $V_{заг}$ та $V_{ал}$ – об'єм задачі та її аліквотної частини, мл.

Платинову сітку з осадом занурюють для очистки в гарячу розведену нітратну кислоту, в яку добавлено оксалатну кислоту, як відновник.

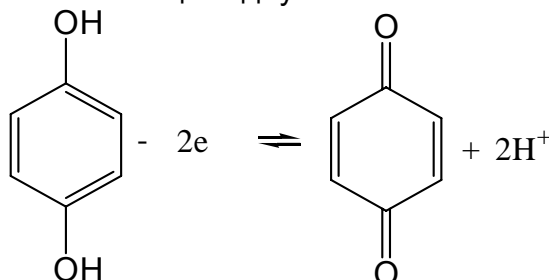
Контрольні запитання

1. Процеси, що відбуваються при електролізі. Зміна сили струму та потенціалу робочого електроду в процесі електролізу при сталому накладеному на комірку потенціалі. Зміна потенціалу робочого електроду в процесі електролізу при сталій силі струму. Напряга розкладу.
2. Принцип методу електрогравіметрії. Вибірковість, чутливість, точність. Вплив фізичних та хімічних умов проведення електролізу на якість отриманого осаду.
3. Електроосадження при постійній силі струму та при постійному потенціалі катоду. Переваги та недоліки обох методів.
4. Метод внутрішнього електролізу. Його переваги та недоліки порівняно з іншими електрогравіметричними методами. Особливості будови комірки. Цементация.
5. Кулонометрія. Принцип методу. Переваги та недоліки. Області застосування.
6. Пряма кулонометрія та кулонометричне титрування. Загальні умови проведення.
7. Які типи хімічних реакцій застосовують в методі кулонометричного титрування? Наведіть приклади.
8. Методи визначення кількості електрики. Типи кулонометрів та принцип їх дії.
9. Методи встановлення т.е. в кулонометричному титруванні.
10. Яку загальну перевагу перед іншими мають кулонометричні та електрогравіметричні методи аналізу?

Тема 4. Вольтамперометричні методи

Лабораторна робота № 15. Полярнографічне визначення гідрохінону

В нейтральних розчинах гідрохінон окиснюється при $E_{1/2} = +1,3$ В на платиновому мікроелектроді, що обертається. Реакція відбувається за схемою:



Як фоновий електроліт використовують $0,1$ моль·л⁻¹ розчин CdSO₄. Катодом служить кадмієвий стрижень, на ньому при постійному потенціалі $E = -0,4$ В відбувається процес відновлення Cd²⁺. Кількісне визначення гідрохінону проводять методом градувального графіка.

Спеціальні прилади, реактиви, посуд

1. Полярнограф ППТ-1 з реєстратором КСП-4.
2. Комірка з платиновим, що обертається, і кадмієвим електродами.
3. Стандартний розчин гідрохінону, $0,01$ моль·л⁻¹.
4. Розчин CdSO₄, $0,1$ моль·л⁻¹.
5. Сульфатна кислота, 1:1.

Порядок виконання роботи

Полярнограф підготувати до роботи згідно інструкції та включити за 15-20 хвилин до початку полярнографування.

1. *Приготування градувальних розчинів.* В 5 мірних колб ємністю 50,0 мл вносять 1,0; 2,0; 2,5; 3,0 або 4,0 мл стандартного розчину гідрохінону, додають по 2 краплини сульфатної кислоти, доводять до мітки розчином CdSO₄ та ретельно перемішують.

2. *Приготування розчину задачі.* Учбову задачу отримують в мірну колбу ємністю 25,0 мл, доводять водою до мітки та ретельно перемішують. В 3 мірні колби ємністю 50,0 мл вносять по 5,0 мл отриманого розчину, додають по 2 краплини сульфатної кислоти, доводять до мітки розчином CdSO₄ та ретельно перемішують.

3. *Полярнографування.* Полярнографічну комірку промивають водою, досліджуваним розчином та заповнюють досліджуваним розчином так, щоб обидва електроди були занурені в розчин.

Тумблери “мешалка” та “прибор” на КСП-4 переводять в положення “вкл”. Перемикач блоку БКУ “род работы” переводять в положення “датчик вкл”. Перемикач “вкл. – сброс – авт.” блоку БПН та тумблер “диаграмма” КСП-4 переводять в положення “вкл”.

При цьому починає збільшуватися поляризуюча напруга, що подається на комірку, і рухатися діаграмна стрічка та перо реєстратора КСП-4. Після отримання полярнографічної хвилі (поляризуюча напруга змінюється від 0 до 1500 мВ), перемикач “вкл-сброс-авт” БПН переводять в положення “сброс”, а перемикачі “род работы” БКУ, “диаграмма” КСП-4 та “мешалка” - в положення “откл”. Розчин виливають.

4. Обробка результатів.

Отримані дані заносять в таблицю:

№ розчину	$V_{\text{станд. розчину гідрохінону}}$, мл	$C_{\text{гідрохінону}}$, М	$h_{\text{хвилі}}$, мм

За даними таблиці будують градувальний графік в координатах “ $h_{\text{хвилі}}$, мм - $C_{\text{гідрохінону}}$, моль·л⁻¹”. За графіком знаходять вміст гідрохінону в розчинах п.2. та розраховують його вміст в задачі (в г):

$$g = \frac{C \cdot V_{\text{досл}} \cdot V_{\text{зад}} \cdot E}{V_{\text{ал}} \cdot 1000},$$

де C – концентрація гідроксиду в досліджуваному розчині (п.2), моль·л⁻¹; $V_{\text{досл}}$, $V_{\text{зад}}$, $V_{\text{ал}}$ – об'єми досліджуваного розчину, задачі та її аліквотної частини, мл; E – маса еквіваленту гідроксиду, г·моль-екв⁻¹.

Результати трьох паралельних дослідів статистично обробляють.

Лабораторна робота № 16. Полярнографічне визначення Індію в присутності Кадмію

Індію у невеликих кількостях знаходиться разом з кадмієм у цинкових рудах. Полярнографічне визначення індію в присутності цинку не зустрічає ніяких перешкод, оскільки потенціали півхвиль катіонів цих металів сильно відрізняються між собою (в розчині хлороводневої кислоти $E_{1/2}^{Cd} = -0.60B$, $E_{1/2}^{Zn} = -1.02B$), причому цинк відновлюється при значно більш високій напрузі.

Набагато важче визначити домішки індію в присутності значної кількості кадмію. В розчинах хлороводневої кислоти потенціали відновлення катіонів обох металів дуже близькі ($E_{1/2}^{Cd} = -0.60B$, $E_{1/2}^{In} = -0.68B$), в розчинах сульфатної та нітратної кислот індію, внаслідок значної перенапруги, відновлюється навіть після кадмію. В розчинах йодиду калію чи натрію умови відновлення індію та кадмію ($E_{1/2}^{Cd} = -0.80B$, $E_{1/2}^{In} = -0.55B$) дозволяють розв'язати поставлене завдання.

Спеціальні прилади, реактиви, посуд

1. Полярнограф ППТ-1 з реєстратором КСП-4.
2. Комірка з робочим ртутним краплинним мікроелектродом та НКЕ порівнянням.
3. Стандартний розчин $In(NO_3)_3$, 1 мг·мл⁻¹.
4. Розчин нітрату кадмію, 0,01 моль·л⁻¹.
5. Розчин йодиду калію, 1 моль·л⁻¹.
6. Розчин хлориду калію, насич.
7. Розчин желатини, 0,2 %.
8. Сульфат натрію, крист.

Порядок виконання роботи

1. *Вибір фоновго електроліту.* Готують дві серії розчинів, що відрізняються складом фоновго електроліту. В мірні колби ємністю 25,0 мл вносять наступні реактиви:

№ колби	Реактиви
1	-
2	2 мл розчину $In(NO_3)_3$ та 3 мл розчину $Cd(NO_3)_2$

В кожену колбу вносять по 5 мл 0,2 % розчину желатини, декілька кристалів сульфату натрію і доводять до мітки відповідним розчином фоновго електроліту: йодид калію (серія 1) або хлорид калію (серія 2). Розчини перемішують та полярнографують. З одержаних полярнограм визначають потенціали півхвиль відновлення індію (III) та кадмію (II) на різних фонах і роблять висновок про можливість роздільного визначення цих елементів.

2. *Полярнографування.* Проводять як у попередній роботі (№ 15), змінюючи поляризуючу напругу від 0 до -1100 мВ.

3. Кількісне визначення індію в присутності кадмію

Градувальний графік. В мірні колби на 25 мл вносять 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 та 5,0 мл розчину $In(NO_3)_3$, додають в кожену колбу по 2,0 мл розчину кадмію (II), 5 мл розчину желатини, кілька кристалів Na_2SO_3 , доводять до мітки розчином обраного фоновго

електроліту. Полярнографують розчини, результати заносять в таблицю, як в попередній роботі, будують градувальний графік в координатах " $h_{\text{хвилі}}$, мм – $C_{\text{In(III)}}$, мг·мл⁻¹".

Задача. Учбову задачу отримують в колбі на 50,0 мл та розводять до мітки розчином фонового електроліту. Відбирають аліквоти по 5,0 мл в мірні колби об'ємом 25,0 мл і додають інші реагенти, що вказані в попередньому пункті. Розчини полярнографують, визначають висоту хвилі та за градувальним графіком встановлюють вміст In(III). Вміст Індію (в г) в задачі розраховують за формулою:

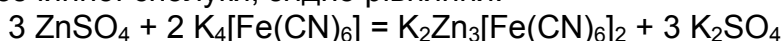
$$g = \frac{C \cdot V_{\text{досл}} \cdot V_{\text{задачі}}}{V_{\text{ал}}}$$

де C – концентрація індію(III), знайдена за градувальним графіком, мг·мл⁻¹; $V_{\text{досл}}$, $V_{\text{задачі}}$, $V_{\text{ал}}$ – об'єми досліджуваного розчину, задачі та її аліквотної частини, мл.

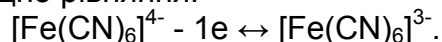
Результати трьох паралельних вимірювань обробляють статистично.

Лабораторна робота № 17. Визначення Цинку методом амперометричного титрування

Об'ємне визначення Цинку гексаціанофератом Калію ґрунтується на реакції утворення паганорозчинної сполуки, згідно рівняння:



Еквівалентний об'єм гексаціаноферату калію може бути визначений амперометричним методом. За умов проведення дослідів іони Zn^{2+} електрохімічно не активні, а гексаціаноферат здатний оборотно окиснюватися на платиновому, анодно поляризованому електроді, згідно рівняння:



Отже, до досягнення точки еквівалентності, струм в індикаторному ланцюгу не протікає, внаслідок зв'язування $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -іонів присутніми в досліджуваному зразку іонами цинку(II). Після точки еквівалентності в системі з'являється надлишок $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, який окиснюється на аноді і в індикаторному ланцюгу починає протікати струм, величина якого збільшується із збільшенням вмісту $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ в розчині.

Спеціальні прилади, реактиви, посуд

1. Установка для амперометричного титрування АУ-4М.
2. Мікроамперметр М-244.
3. Платиновий електрод.
4. Каломельний електрод з агар-агаровим містком.
5. Стандартний розчин $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 0,08 моль·л⁻¹.
6. Стандартний розчин ZnSO_4 , 0,1 моль-екв·л⁻¹.
7. Сульфатна кислота, 0,7 моль-екв·л⁻¹.

Порядок виконання роботи

Підготувати до роботи установку АУ-4М згідно інструкції. На передній панелі приладу перемикач "чувст." перевести в положення "З", перемикач "компенс." - в положення "0", тумблер "поляр.-гальван." - в положення "поляр.", перемикач "мотор" в положення "2". Перемикач гальванометра поставити в положення "10 мкА".

Вибір потенціалу робочого електрода.

1. В стакан ємністю 50 мл вміщують 25,0 мл розчину фонового електроліту (0,7 моль-екв·л⁻¹ H_2SO_4), занурюють електроди, якір магнітної мішалки та вмикають установку. Записують вольтамперну криву системи. Для цього ручкою вольтметра змінюють (з шагом 0,5 В) напругу, що подається на робочий електрод, в інтервалі від 0 до 3 В та записують відповідні показання гальванометра.

2. До розчину п.1 додають 0,2 мл стандартного розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ та знімають вольтамперну криву, повторюючи операції п.1.

3. Залежності, отримані в п.1, 2 представляють у вигляді графіків в координатах " $I, \mu\text{A}$ - $E, \text{В}$ ". Знаходять оптимальну для подальшої роботи область потенціалів, як область, де спостерігається максимальна різниця $I_2 - I_1$ (область потенціалів, де відбувається

максимальне окиснення жовтої кров'яної солі $K_4[Fe(CN)_6]$ і ще не помітне окиснення фонового електроліту).

Кількісне визначення цинку. Учбову задачу отримують в мірну колбу ємкістю 100 мл, доводять до мітки розчином фонового електроліту, та перемішують. Аліквоту отриманого розчину (25,0 мл) піпеткою переносять (обов'язково користуватися грушею!) в стакан та занурюють електроди. Ручкою вольтметра встановлюють вибраний в п.3 потенціал робочого електроду та вмикають прилад. Після встановлення рівноваги записують показання гальванометра, додають із мікробюретки стандартний розчин $K_4[Fe(CN)_6]$ порціями по 0,1 мл і кожного разу записують показання гальванометра. Титрування продовжують до різкого відхилення стрілки гальванометра.

Отримані дані представляють у вигляді таблиці

$V_{\text{доданого титранту}}, \text{ мл}$	$I, \text{ мкА}$		
	Дослід 1	Дослід 2	Дослід 3

та графіка в координатах " $I, \text{ мкА} - V_{K_4[Fe(CN)_6]}, \text{ мл}$ ". За зломом на графіку визначають об'єм доданого титранту в точці еквівалентності.

Розрахунок кількості Цинку в задачі проводять за формулою:

$$g = \frac{N \cdot V \cdot E \cdot V_{\text{заг}}}{V_{\text{ал}}},$$

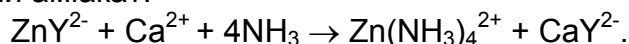
де N - нормальність титранта, моль-екв \cdot л $^{-1}$; V – еквівалентний об'єм титранта, мл; E - маса еквіваленту цинку, г моль-екв $^{-1}$; $V_{\text{заг}}$ та $V_{\text{ал}}$ – загальний об'єм розчину задачі та об'єм її аліквотної частини, мл.

Дослід проводять ще двічі, дані обробляють статистично.

Лабораторна робота № 18. Визначення кальцію в природних об'єктах вольтамперометричним методом

Іони кальцію утворюють полярографічну хвилю з потенціалом півхвилі $E_{1/2} = -2,2 \text{ В}$ (відносно НКЕ) на фоні тетраметиламонію. Хвиля має максимум, який важко подавити загальнозживаними поверхнево-активними речовинами. Тому для визначення кальцію в природних об'єктах застосовують непрямі методи. Ці методи ґрунтуються на здатності кальцію витіснявати електрохімічно активні іони цинку або кадмію з комплексних сполук та осадів, або на його властивості зв'язувати електроактивні компоненти, зокрема пікролонову кислоту.

Для аналізу ґрунтів було запропоновано метод визначення кальцію із застосуванням комплексону III. Метод ґрунтується на властивості іонів кальцію витіснявати цинк з електронеактивного комплексонату цинка. Оскільки комплексонат кальцію (CaY^{2-} , $pK=10,6$) менш стійкий ніж комплексонат цинку (ZnY^{2-} , $pK=16,5$), кількісне витіснення останнього можливе лише в аміачному середовищі, коли іони цинку зв'язуються в стійкий полярографічно активний аміакат:



Кількість витісненого цинка, еквівалентна вмісту кальцію, легко може бути визначена полярографічно.

Визначенню кальцію заважають магній, манган, барій та стронцій, оскільки вони так само, як кальцій, реагують з комплексонатом цинку. Заважаючий вплив цих елементів усувають фосфатом амонію.

Спеціальні прилади, реактиви, посуд

1. Полярограф ППТ-1 з РКЕ.
2. Стандартний розчин $ZnSO_4$, 1,0 мг \cdot мл $^{-1}$.
3. Стандартний розчин $CaCl_2$, 2,0 мг \cdot мл $^{-1}$.
4. Розчин комплексону III, 0,1 моль-екв \cdot л $^{-1}$.
5. Розчин NH_3 , 4,0 моль \cdot л $^{-1}$.
6. Розчин $(NH_4)_3PO_4$, 1,0 моль \cdot л $^{-1}$.

7. Розчин NH_4Cl , 1,0 моль·л⁻¹.
8. Розчин желатини, 0,02%.

Порядок виконання роботи

Побудова градуовального графіка. В 5 мірних колб об'ємом 50.0 мл вміщують по 5,0 мл стандартного розчину ZnSO_4 та розчину амоніаку, 1,5 мл розчину комплексону III, 2 мл желатини, 5 мл розчину $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, та 0,2, 0,5, 1,0, 2,0, 5,0 мл стандартного розчину CaCl_2 і доводять водою до мітки.

Розчини вміщують в електролітичну комірку та полярографують при лінійній розгортці потенціалу від 0 до -1.5 В. Вимірюють висоту полярографічної хвилі, дані заносять в таблицю:

№ розчину	$V_{\text{станд. розч Ca}^{2+}}$, мл	$C_{\text{Ca}^{2+}}$, мг·мл ⁻¹	$h_{\text{хвилі}}$, мм

Будують графік в координатах " $h_{\text{хвилі}}$, мм - $C_{\text{Ca}^{2+}}$, мг·мл⁻¹", розраховують коефіцієнт пропорційності K між $h_{\text{хвилі}}$ та $C_{\text{Ca}^{2+}}$.

Підготовка проб. Природна вода. Аналізують без попередньої пробопідготовки.

Грунти. Наважку повітряно сухого, розмеленого та просіяного ґрунту (5,0 г) в стакані ємкістю 100 мл перемішують з 50 мл розчину NH_4Cl протягом 30 хв. Після цього розчин відфільтровують через паперовий фільтр "червона стрічка" в мірну колбу ємкістю 250,0 мл, осад переносять в лійку і промивають розчином NH_4Cl до негативної реакції на кальцій, промивну рідину збирають в колбу. Вміст колби доводять до мітки розчином NH_4Cl .

Приготування розчину для полярографування та полярографування проводять так само, як при побудові градуовального графіка, тільки замість стандартного розчину кальцію вміщують підготовлену пробу (10,0 мл).

Вимірюють висоту полярографічної хвилі та за градуовальним графіком або методом добавок знаходять концентрацію кальцію (C , мг·мл⁻¹).

Розрахунки. Вміст кальцію в пробі розраховують за рівняннями:

$$\text{Природна вода, в мг·мл}^{-1} g = \frac{C \cdot V_{\text{досл}}}{V_{\text{ал}}},$$

$$\text{Грунти, в мг·кг}^{-1} g = \frac{C \cdot V_{\text{досл}} \cdot V_{\text{проби}} \cdot 1000}{V_{\text{ал}} \cdot m_{\text{грунта}}},$$

де C – концентрація кальцію(II), знайдена за градуовальним графіком, мг·мл⁻¹; $V_{\text{досл}}$ – об'єм розчину, приготованого для полярографування, мл; $V_{\text{проби}}$ – об'єм проби, підготованої з досліджуваного зразка до аналізу, мл; $V_{\text{ал}}$ – об'єм аліквотної частини проби, мл; $m_{\text{грунта}}$ – наважка досліджуваного ґрунту, відібрана для аналізу, г.

Вимірювання проводять тричі, результати статистично обробляють.

Лабораторна робота № 19. Визначення вмісту цинку та плумбуму у природних водах методом інверсійної вольтамперметрії

При визначенні іонів важких металів електролітичне накопичення проводять у вигляді продукту відновлення:



а при зворотній розгортці потенціалу реєструють анодний струм окиснення отриманого продукту за схемою:



Як робочий, в даному визначенні, застосовують срібний електрод, вкритий ртутною плівкою. Такий електрод дозволяє концентрувати іони багатьох металів, які відновлюються при досить низьких потенціалах та отримувати більш відтворювані результати, ніж при використанні електродів з чистого графіту. Перевага плівкових електродів перед стаціонарним краплинним ртутним електродом полягає в тому, що практично весь сконцентрований метал збирається в тонкій Hg -плівці і при анодному

розчиненні повністю переходить в розчин, тоді як при використанні краплинного електроду, помітна частина відновленого металу дифундує вглиб Нд краплини і не бере участі в анодному процесі.

Для визначення кількох речовин при їх сумісній присутності електроліз проводять при потенціалі граничного струму найбільш важко відновлювальної речовини.

Визначення іонів Zn^{2+} та Pb^{2+} проводять з однієї проби без попереднього розділення. Електроліз проводять при потенціалі – 1400 мВ протягом 30 с.

Спеціальні прилади та реактиви

1. Стандартні розчини $Zn(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, 1 мг·л⁻¹.
2. Розчин KNO_3 , 1,0 моль·л⁻¹.
3. Розчин HNO_3 , 1,0 моль·л⁻¹.
4. Цитринова кислота, 0,1 моль·л⁻¹.
5. Мурашина кислота, конц.
6. Вольтамперометричний комплекс СТА.

Порядок виконання роботи

1. *Підготовка досліджуваного розчину.* Для визначення загального вмісту ВМ пробу профільтрованої води (5 - 15 мл) вміщують в термостійкий стакан об'ємом 50-100 мл, додають 1 мл нітратної кислоти та 1 мл пероксиду водню. Розчин випарюють на піщаній бані до вологих солей, охолоджують, розводять в 9,0 мл бідистильованої води.

2. Полярографування.

а. Фоновий розчин. В електролітичну комірку вносять 9,0 мл бідистильованої води, 0,4 мл розчину KNO_3 , 0,1 мл розчину HNO_3 , 0,04 мл розчину цитринової кислоти, 0,1 мл мурашиної кислоти та записують полярограму. Визначають висоти піків I_{ϕ} при $E = -900 \pm 70$ мВ (Zn^{2+}), $E = -300 \pm 70$ мВ (Pb^{2+}). Розчин виливають.

б. Проба. До досліджуваного розчину (п.1) в електролізері додають 0,4 мл розчину KNO_3 , 0,04 мл розчину цитринової кислоти, 0,1 мл мурашиної кислоти та записують полярограму. Визначають висоти піків $I_{пр}$ для Zn^{2+} та Pb^{2+} .

в. Добавка. До розчину проби в електролізері (п. 2б) вводять добавки стандартних розчинів Pb^{2+} та Zn^{2+} згідно рекомендацій комп'ютерної програми (так, щоб висоти піків збільшилися приблизно вдвічі) та записують полярограму. Визначають висоти піків $I_{пр+доб}$ для Zn^{2+} та Pb^{2+} . Розчин виливають.

Результати заносять в таблицю:

Розчин	Об'єм добавки стандартного розчину, мл		$I_{\text{піку}}$, мКА					
	цинку	кадмію	цинку			кадмію		
			Дослід 1	Дослід 2	Дослід 3	Дослід 1	Дослід 2	Дослід 3
Фон								
Проба	-	-						
Проба з добавкою								

3. *Розрахунки.* Проводять згідно інструкції на ПЕОМ, враховуючи такі дані:

Об'єм проби, мл 5-15

Об'єм мінералізатору, мл 9

Об'єм аликвоти, мл 9

За формулами:

$$C_x = \frac{C_{\text{доб}} \cdot I_x}{I_{x+\text{доб}} - I_x},$$

де I_x – висота піку на полярограмі в розчині проби, мКА; $I_{\text{доб}+x}$ – висота піку на полярограмі розчину проби з добавкою стандартного розчину ВМ, мКА; C_x – невідома концентрація ВМ в досліджуваному розчині, мкг·л⁻¹; $C_{\text{доб}}$ концентрація добавки ВМ (мкг·л⁻¹) в розчині, розраховується за формулою:

$$C_{доб} = \frac{C_{ст} \cdot V_{ст}}{V_{х+доб}}$$

де $C_{ст}$ - концентрація стандартного розчину ВМ, $\text{мкг}\cdot\text{л}^{-1}$, $V_{ст}$ – об'єм добавки, мл; $V_{х+доб}$ - об'єм розчину в електролізері з добавкою.

Результати трьох паралельних дослідів усереднюють.

Лабораторна робота № 20. Визначення вмісту арсену (III) методом інверсійної вольтамперометрії

Електрохімічно активною формою Арсену є As(III) . Тому, при визначенні валового вмісту всі співіснуючі у природній воді форми Арсену переводять в H_2AsO_3^- .

Методика інверсійно-вольтамперометричного (ІВА) визначення включає декілька стадій, основними з яких є концентрування досліджуваної речовини на робочому електроді та розчинення концентрату.

Концентрування As(III) на поверхні золотого мікроелектроду відбувається внаслідок електрохімічної реакції:



яка протікає в слабкокислому середовищі при потенціалі -400 мВ. Стадія розчинення відбувається при зворотній розгортці потенціалу: від -400 мВ до 500 мВ. Саме на цій стадії реєструють вольтамперограму. За наявності в досліджуваному розчині As(III) , на кривій з'являється максимум в області потенціалів -100 - $+300$ мВ. За висотою максимуму визначають вміст арсену. Методика дозволяє визначати його загальний вміст в природній воді в межах 1 - 200 $\text{мкг}\cdot\text{л}^{-1}$. Висока чутливість ІВА вимагає застосування реактивів кваліфікації х.ч. або ос.ч та бідистильованої води.

Спеціальні прилади та реактиви

1. Аналізатор вольтамперометричний АВА-2 із золотим мікроелектродом.
2. Водяна та піщана бані.
3. Стандартний розчин NaH_2AsO_3 , 100 $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$.
4. Розчин трилону Б, $0,02$ моль $\cdot\text{л}^{-1}$.
5. Нітратна кислота, конц.
6. Сульфатна кислота, конц.
7. Пероксид водню, 30%.
8. Гідразин сульфатнокислий, крист.

Порядок виконання роботи

Згідно інструкції підготувати до роботи прилад та електроди.

1. *Перевірка комірки та розчинів на чистоту.* В комірку вміщують $5,0$ мл розчину трилону Б (фоновий розчин), занурюють електроди та проводять запис вольтамперограми за умов:

Стадія	E , мВ	t , с
Регенерація електроду	+ 400	5
Накопичення	- 700	40
Заспокоєння	- 400	5
Вимірювання*	-400 - +400	0,4

- - на стадії вимірювання потенціал змінюється лінійно, із швидкістю 2000 мВ/с.

Дослід повторюють тричі. Якщо отримана крива в області потенціалів -100 ... $+300$ мВ не має максимуму, або висота його не перевищує 5 мкА, то електродну систему вважають придатною до роботи.

2. Проведення вимірювань.

Учбову задачу, що містить As(III) , отримують в мірну колбу ємністю $25,0$ мл, розводять водою до мітки та ретельно перемішують.

а. В комірку вносять $10,0$ мл фонового розчину й записують вольтамперограму (умови зазначено в п.1, лише час накопичення збільшують до 60 с). Визначають висоту максимуму на кривій в області -100 ... $+300$ мВ. Розчин виливають.

б. В комірку вносять аліквотну частину розчину задачі (10,0 мл), записують вольтамперограму (п.2а) та визначають висоту максимуму в області –100 ... +300 мВ.

в. В комірку з досліджуваним розчином вносять добавку: певний об'єм (не більше 1 мл) стандартного розчину As(III) так, щоб висота піку на вольтамперограмі збільшилася приблизно вдвічі (точний об'єм добавки розраховується комп'ютерною програмою), визначають середню висоту максимуму в області –100 ... +300 мВ.

Результати заносять в таблицю:

Розчин	Об'єм добавки стандартного розчину As(III), мл	H _{піку} , мкА		
		Дослід 1	Дослід 2	Дослід 3
Фон	-			
Проба	-			
Проба з добавкою				

3. *Розрахунки.* За отриманими даними розраховують вміст As(III) (C_x, мкг·л⁻¹) в розчині задачі:

$$C_x = \frac{C_d \cdot V_d \cdot (H_x - H_\phi)}{V_x \cdot (H_d - H_x) + V_d \cdot (H_d - H_\phi)},$$

де C_d – концентрація стандартного розчину As(III), мкг·л⁻¹; V_x, V_d – об'єми розчину в електролітичній комірці до внесення добавки та добавки стандартного розчину, відповідно, мл; H_φ, H_x, H_d – висота максимуму в області –100 ... +300 мВ на вольтамперограмі фонового розчину, проби та проби з добавкою, відповідно, мкА.

Результати трьох паралельних дослідів статистично обробляють.

Додаток. При необхідності визначення валового вмісту арсену у природній воді всі співіснуючі форми переводять в H₂AsO₃⁻ за наступною методикою.

Пробу природної води, об'ємом 20,0 мл вміщують в кварцеву випарювальну чашку, ємкістю 50-100 мл, додають 2,0 мл нітратної кислоти та випарюють на водяній бані до вологих солей (не допускати повного висихання!). Після цього в випарювальну чашку додають ще 2,0 мл нітратної кислоти та 1,0 мл пероксиду водню і випарюють до вологих солей. До залишку додають 0,5 мл сульфатної кислоти, кілька кристалів сульфату гідразину та обережно нагрівають на піщаній бані до 200 °С, витримують до припинення виділення білої пари (повного розкладу гідразину). До залишку додають 2,0 мл води та випарюють до вологих солей на водяній бані. Після того, як чашка охолоне, залишок повністю розчиняють в 5 мл фонового розчину. Розчин фільтрують крізь паперовий фільтр в мірну колбу на 25,0 мл, промивають чашку та фільтр фоновим розчином, промивну рідину зливають в ту саму мірну колбу, доводять до мітки розчином фонового електроліту.

Аналогічно готують розчин холостої проби, але замість досліджуваної води використовують бідистильовану.

Підготовлені розчини необхідно дослідити (за п.2) в найближчі 3 години після приготування, оскільки отримана електроактивна форма As(III) нестійка в часі.

Вміст арсену в пробі природної води (в мг/л):

$$C = \frac{(C_x - C_{хол}) \cdot V_x \cdot V_{мін}}{V_x \cdot V_{пр} \cdot 1000},$$

де C_{хол} – концентрація As(III) в розчині холостої проби, мкг·л⁻¹; V_{мін}, V_{пр} – об'єми розчину, приготованого з мінералізованої проби, та проби природної води, взятої для аналізу, мл.

Лабораторна робота № 21. Визначення вмісту купруму в ґрунті методом інверсійної хронопотенціометрії

В сучасних методах діагностики забрудненості ґрунтів важкими металами (ВМ) прийнято визначати їх валовий вміст, а також наявність рухливих та доступних для рослин форм.

При систематичному контролі вмісту ВМ порівнюють рівень забруднення досліджуваної ділянки з природним фоновим значенням, що залежить від типу ґрунту, та з їх гранично допустимою концентрацією (ГДК). Ці дані для купруму наведено в табл.

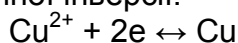
ГДК, мг/кг	Рухливі форми	3
	Валовий вміст	100
Фоновий вміст, мг/кг	Перегнійно-карбонатні, жовтоземи, красноземи	22
	Дерново-підзолисті	23
	Каштанові	28
	Черноземи (м. Магнітогорськ)	18
	Сірі лісові, черноземи (м. Новокузнецьк)	14
	Бурі	13
	Ґрунти світу	20
	Черноземи України	12-13

Визначення вмісту рухливих форм металів доцільно проводити при необхідності охарактеризувати міграцію ВМ в системі ґрунт-рослина, а також, у випадку їх високого валового вмісту. Саме вміст рухливих та доступних для рослин форм ВМ дозволяє більш об'єктивно оцінити можливі наслідки забруднення, оскільки компоненти ґрунту здатні частково зв'язувати метали забруднювачі в нетоксичні форми.

Рухливі форми вилучаються різними екстрагентами, залежно від типу досліджуваного ґрунту та властивостей металу. Найбільш універсальними на сьогоднішній день вважаються 1 моль·л⁻¹ HNO₃ (вилучення власне рухливих форм ВМ) та ацетатно-амонійний буферний розчин з рН 4,8 (вилучення доступних для рослин мікроелементів, оцінка забезпеченості ґрунтів мікроелементами). Оптимальне відношення маси ґрунту до об'єму розчину становить 1:10 для всіх типів ґрунтів, крім торф'яних. Для останніх, оптимальним є співвідношення маса ґрунту: об'єм розчину 1:20.

Для масового визначення вмісту ВМ в витяжках ґрунту необхідно застосовувати методи, які характеризуються високою точністю, експресністю та відтворюваністю, можливістю проведення аналізу при мінімальній кількості підготовчих операцій та легкої автоматизації та комп'ютеризації процесу аналізу, невисокою собівартістю окремого визначення. Перерахованим вимогам добре відповідають електрохімічні методи аналізу, зокрема метод інверсійної хронопотенціометрії (ІХП).

Під час проведення ІХП визначення, Купрум електролітично концентрують на робочому електроді при постійному потенціалі, а після цього – розчиняють при постійному опорі. Загальне рівняння електрохімічної інверсії:



Хронопотенціограму (графік залежності потенціалу робочого електроду, E від часу, t) реєструють на другому етапі. Схематично вона представлена на рис. а та б.

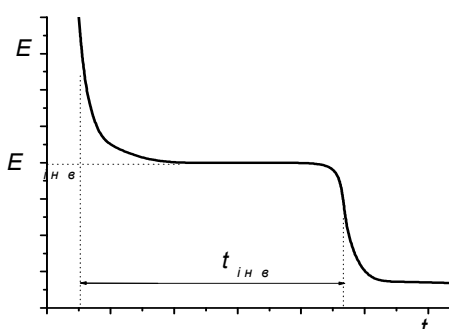


Рис. а. Інтегральна форма інверсійної хронопотенціограми

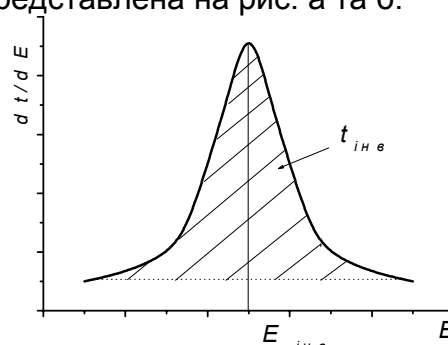


Рис. б. Диференціальна форма інверсійної хронопотенціограми

Час, протягом якого E_{inv} зберігає стає значення, називають часом інверсії (t_{inv}). Час інверсії прямо пропорційний концентрації металу, накопиченого на робочому електроді протягом стадії електролітичного концентрування, а при стандартних умовах –

концентрації іонів металу в досліджуваному розчині. Методи визначення $t_{інв}$ зрозумілі з рис.

Найчастіше метод ІХП використовують для визначення вмісту Pb, Cu, Zn, Cd, Sn в біологічних об'єктах, ґрунтах, продуктах, воді. В середньому межа визначення методом ІХП становить $0,01 \text{ мкг}\cdot\text{мл}^{-1}$.

Спеціальні прилади та реактиви

1. Аналізатор хронопотенціометричний М-ХА1000-5 із срібним амальгамованим мікроелектродом.
2. Стандартний розчин $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $100 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$.
3. Розчин HCl , $2,0 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$.
4. Розчин HNO_3 , $1,0 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$.
5. H_2O_2 , 30%.
6. Розчин аскорбінової кислоти, 4%.

Порядок виконання роботи

1. Пробопідготовка.

а. Отримання витяжки ґрунту.

Для визначення *рухливих форм* купруму 5 г повітряно-сухого ґрунту, розтертого та пропущеного через сито з отворами 2 мм, зважують на технічних терезах з точністю 0,1 г та вміщують в конічну колбу ємністю 200-300 мл, додають 50 мл розчину HNO_3 , закривають колбу корком та збовтують протягом 1 години на ротаторі. Витяжку фільтрують через сухий фільтр "біла стрічка" в термостійкий стакан ємністю 100 мл.

Для визначення *форм купруму, доступних для рослин*, 5 г повітряно-сухого ґрунту, розтертого та пропущеного через сито з отворами 2 мм, зважують на технічних терезах з точністю 0,1 г та вміщують в конічну колбу ємністю 100 мл, додають 25 мл амонійно-ацетатного буферу, закривають колбу корком та збовтують протягом 1 години на ротаторі. Витяжку фільтрують через сухий фільтр "біла стрічка" в термостійкий стакан ємністю 100 мл, намагаючися не переносити ґрунт на фільтр. До залишку проби ґрунту в колбі додають ще 25 мл амонійно-ацетатного буферу та повторюють екстрагування. Повторне фільтрування проводять в той самий стакан, переносячи на фільтр максимальну кількість ґрунту.

б. *Мокра мінералізація*. Повна мінералізація органічних компонентів ґрунту є обов'язковою умовою отримання достовірних результатів, проводиться для обох витяжок однаково.

Вміст стакана упарюють на піщаній бані до 15-20 мл, охолоджують, додають 5 мл HNO_3 та витримують 15 хв. Після цього стакан повільно нагрівають та упарюють до 5-6 мл. Після охолодження вносять 1 мл HNO_3 , 2 мл H_2O_2 . Вміст стакану знову упарюють до 5 мл, не допускаючи утворення коричневого забарвлення розчину. В разі появи коричневого забарвлення нагрівання припиняють та після охолодження додають ще 1 мл HNO_3 та 2 мл H_2O_2 , розчин знову нагрівають. Останню процедуру повторюють до повного знебарвлення розчину.

Безбарвний (після охолодження) розчин упарюють досуха, сухий залишок розчиняють в HCl , кількісно переносять в мірну колбу ємністю 25 мл та доводять до мітки HCl .

Одночасно проводять "холостий" дослід, що включає всі стадії, крім відбору проби ґрунту.

2. Проведення вимірювань.

а. *Фон*. В комірку вносять 10,0 мл фоновому розчину ($2,0 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{ HCl}$), додають 0,5 мл аскорбінової кислоти, занурюють електроди та підключають їх до аналізатора. Запускають відкоректовану програму електрохімічної інверсії купруму в передбачуваному інтервалі концентрацій (табл.) та реєструють хронопотенціограму, визначають $t_{інв}$. Дослід повторюють ще двічі. Якщо $t_{інв}$ відрізняється не більше ніж на 0,1 с, то результати усереднюють та записують. Розчин виливають.

Параметри інверсії при визначенні купруму

Стадія	E, мВ	t, с
Регенерація електроду	+ 50	120
Накопичення	- 600	300*, 120**, 45***
Заспокоєння	- 400	10

Для концентрацій Cu^{2+} , мкг/мл: * - 0.01; ** - 0.10; *** - 1.00.

б. *Проба*. В комірку вносять 10 мл мінералізованої витяжки (п.1а або 1б) або розчину холостого досліджуваного та проводять вимірювання як описано в п.2а.

в. В розчин п.2б вносять добавку стандартного розчину $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ так, щоб час інверсії збільшився приблизно вдвічі (об'єм добавки не повинен перевищувати 1 мл, точне значення розраховується комп'ютерною програмою). Записують хронопотенціограму (п.2а) та визначають час інверсії.

3. *Розрахунки*. Вміст відповідної форми купруму в ґрунті (в $\text{мг}\cdot\text{кг}^{-1}$) розраховують за формулою:

$$g = \frac{C_X \cdot V_{\text{мін}}}{V_{\text{ал}} \cdot m},$$

де $V_{\text{мін}}$, $V_{\text{ал}}$ – об'єм мінералізованої витяжки ґрунту та її аліквотна частина, відібрана для окремого вимірювання, мл; m – наважка ґрунту, г; C_X – концентрація купруму в мінералізованій витяжці з урахуванням холостого досліджуваного, $\text{мг}\cdot\text{мл}^{-1}$, розраховується за формулою:

$$C_X = C_{\text{вит}} - C_{\text{хол}},$$

де $C_{\text{вит}}$ та $C_{\text{хол}}$ – виміряні концентрації купруму у витяжці досліджуваного ґрунту та в розчині холостого досліджуваного, відповідно, $\text{мг}\cdot\text{мл}$, обидві визначаються:

$$C = \frac{C_{\text{добавки}} \cdot V_{\text{добавки}} \cdot (t_{\text{інв}}^{\text{проби}} - t_{\text{інв}}^{\text{фону}})}{V_{\text{проби}} \cdot (t_{\text{інв}}^{\text{добавки}} - t_{\text{інв}}^{\text{фону}}) + V_{\text{добавки}} (t_{\text{інв}}^{\text{добавки}} - t_{\text{інв}}^{\text{фону}})},$$

де $C_{\text{добавки}}$ – концентрація стандартного розчину $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{мг}\cdot\text{мл}^{-1}$; $V_{\text{проби}}$, $V_{\text{добавки}}$ – об'єми розчину в електролітичній комірці до внесення добавки та добавки стандартного розчину, відповідно, мл; $t_{\text{інв}}^{\text{фону}}$, $t_{\text{інв}}^{\text{проби}}$, $t_{\text{інв}}^{\text{добавки}}$ – середні значення часу інверсії на хронопотенціограмі фонового розчину, проби та проби з добавкою, відповідно, с.

Результати паралельних досліджень обробляють статистично.

Контрольні запитання

1. Загальна характеристика вольтамперометричних методів аналізу, класифікація, області застосування. Комірки, типи електродів
2. Теоретичні основи методу класичної полярографії: фізична суть виникнення полярограм і процесів, які відбуваються на електродах; залишковий та міграційний струми; граничний дифузійний струм. Чутливість та роздільна здатність методу.
3. Максимуми на полярографічних кривих, причини їх виникнення та способи усунення. Фоновий електроліт, його вплив на висоту хвилі та значення для кількісного полярографічного аналізу.
4. Якісний полярографічний аналіз та кількісний полярографічний аналіз. Рівняння Ільковича.
5. Суть та області застосування методу осцилографічної вольтамперометрії.
6. Вольтамперометрія з накладанням змінного струму.
7. Інверсійна полярографія (амальгамна полярографія з попереднім концентруванням).
8. Принцип методу імпульсної вольтамперометрії.

9. Особливості полярографії органічних речовин. Абсорбційний полярографічний аналіз.
10. Амперометричне титрування з одним поляризованим електродом. Вибір потенціалу індикаторного електроду. Визначення кінцевої точки титрування.
11. Амперометричне титрування з двома поляризованими електродами (біамперометричне титрування). Типи кривих титрування.
12. Хронопотенціометричні методи. Можливості та області застосування.

Список рекомендованої літератури

1. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. М.: Химия. 1987. 400 с.
2. Будников Г.К., Улахович Н.А., Медянцева Э.П. Основы электроаналитической химии. Казань: Изд. Казанского университета. 1986. 288 с.
3. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир. 1974. 552 с.
4. Лопатин Б.А. Теоретические основы электрохимических методов анализа. М.: Высшая школа. 1986. 296 с.
5. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения. Кн.2. Методы химического анализа. Учеб. для вузов. / Золотов Ю.А., Дорохова Я.Н., Фадеева и др. Под ред. Золотова Ю.А.. М.: Высшая школа 1996. Кн.1 - 383с.: ил. Кн.2 - 461с.: ил.
6. Плэмбек Дж. Электрохимические методы анализа. М.: Мир. 1985. 496 с.
7. Юинг Д. Инструментальные методы анализа. М.: Мир. 1989. 392 с.
8. Рейшахрит Л.С. Электрохимические методы анализа. Л.: Изд. ЛГУ, 1970. 451 с.
9. Агасян П.К., Николаева Е.Р. Основы электрохимических методов анализа. Потенциометрический метод. М.: Изд. МГУ. 1986. 192 с.
10. Сонгина О.А., Захаров В.А. Амперометрическое титрование. 3-е изд. М.: Химия, 1979. 158 с.
11. Бонд А.М. Полярографические методы в аналитической химии. М.:Химия. 1983. 226 с.
12. Брук Б.С. Полярографические методы. М.: Энергия. 1972. 354 с.
13. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. Пер.с англ. М.: Мир. 1965. 560 с.
14. Грилихес М.С., Филановский Б.К.. Контактная кондуктометрия. Л.: Химия. 1980. 138 с.
15. Заринский В.А., Ермаков В.Л. Высокочастотный химический анализ. М.: Наука. 1970. 152 с.
16. Агасян П.К., Хамракулов Т.К. Кулонометрический метод анализа. М.: Химия. 1984. 168 с.
17. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды. Л.:Химия. 1980. 240 с.
18. Корыта И. Ионы, электроды, мембраны. М: Мир. 1983. 264 с.
19. Худякова Т.А., Крешков А.П. Теория и практика кондуктометрического и хронокондуктометрического анализа. М.: Химия. 1976. 223 с.
20. Крюкова Т.А., Синякова С.И., Арефьева Т.В. Полярографический анализ. М.: Госхимиздат. 1959. 367 с.

Зміст

Загальні вказівки до практичних робіт	3
Загальні прилади, реактиви, посуд	3
Обробка результатів повторних вимірювань	3
Значущі цифри та правила округлення	5
Тема 1. Кондуктометричні методи та високочастотне титрування	7
Лабораторна робота № 1. Визначення сульфатної кислоти та сульфату Купруму методом кондуктометричного титрування	7
Спеціальні прилади та реактиви	7
Порядок виконання роботи	7
Лабораторна робота № 2. Визначення вмісту фенолів у воді методом високочастотного титрування	7
Спеціальні прилади, реактиви, посуд	8
Порядок виконання роботи	8
Контрольні запитання	9
Тема 2. Потенціометричні методи	10
Лабораторна робота № 3. Визначення Флуоридів методом прямої потенціометрії з використанням LaF_3 -електроду	10
Спеціальні прилади та реактиви	10
Порядок виконання роботи	10
Лабораторна робота № 4. Визначення вмісту іонів натрію та константи вибірконості іон-селективного електроду (ISE)	11
Спеціальні прилади, реактиви, посуд	12
Порядок виконання роботи	12
Лабораторна робота № 5. Визначення вмісту хлоридної та борної кислоти в суміші методом рН-метричного титрування	13
Спеціальні прилади, реактиви, посуд	13
Порядок виконання роботи	13
Лабораторна робота № 6. Визначення рН та лужності води	14
Спеціальні прилади, реактиви, посуд	14
Порядок виконання роботи	14
Лабораторна робота № 7. Потенціометричне визначення вмісту Cl^- та I^- іонів при їх сумісній присутності в розчині	15
Спеціальні прилади, реактиви, посуд	16
Порядок виконання роботи	16
Лабораторна робота № 8. Потенціометричне титрування ванадію (V) сіллю Мора некомпенсаційним методом	17
Спеціальні прилади та реактиви	17
Порядок виконання роботи	18
Лабораторна робота № 9. Визначення відновників іодометричним методом з потенціометричною індикацією к.т.т.	18
Порядок виконання роботи	18
Лабораторна робота № 10. Визначення константи дисоціації саліцилової кислоти	19
Прилади, реактиви, посуд	19
Порядок виконання роботи	19
Лабораторна робота № 11. Визначення аніліну потенціометричним титруванням у неводному середовищі	20
Спеціальні прилади, реактиви, посуд	20
Порядок виконання роботи	20
Контрольні запитання	21
Тема 3. Кулонометрія та електроаналіз	22

Лабораторна робота № 12. Визначення N-цинамонілфенілгідроксиламіну методом кулонометричного титрування з біамперометричною індикацією точки еквівалентності.	22
Спеціальні прилади, реактиви, посуд	22
Порядок виконання роботи.....	23
Лабораторна робота № 13. Визначення міді в металічному цинку або нікелі методом внутрішнього електролізу	23
Спеціальні прилади, реактиви, посуд	24
Порядок виконання роботи.....	24
Лабораторна робота № 14. Електрогравіметричне визначення Плюмбуму	24
Спеціальні прилади, реактиви, посуд	24
Порядок виконання роботи.....	24
Контрольні запитання	25
Тема 4. Вольтамперометричні методи	26
Лабораторна робота № 15. Полярнографічне визначення гідрохінону	26
Спеціальні прилади, реактиви, посуд	26
Порядок виконання роботи.....	26
Лабораторна робота № 16. Полярнографічне визначення Індію в присутності Кадмію.....	27
Спеціальні прилади, реактиви, посуд	27
Порядок виконання роботи.....	27
Лабораторна робота № 17. Визначення Цинку методом амперометричного титрування	28
Спеціальні прилади, реактиви, посуд	28
Порядок виконання роботи.....	28
Лабораторна робота № 18. Визначення кальцію в природних об'єктах вольтамперометричним методом.....	29
Спеціальні прилади, реактиви, посуд	29
Порядок виконання роботи.....	30
Лабораторна робота № 19. Визначення вмісту цинку та плюмбуму у природних водах методом інверсійної вольтамперометрії	30
Спеціальні прилади та реактиви	31
Порядок виконання роботи.....	31
Лабораторна робота № 20. Визначення вмісту арсену (III) методом інверсійної вольтамперометрії.....	32
Спеціальні прилади та реактиви	32
Порядок виконання роботи.....	32
Лабораторна робота № 21. Визначення вмісту купруму в ґрунті методом інверсійної хронопотенціометрії	33
Спеціальні прилади та реактиви	35
Порядок виконання роботи.....	35
Контрольні запитання	36
Список рекомендованої літератури	38