

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СХІДНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
до виконання курсової роботи з дисципліни
«АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ ТА ОСНОВИ ФАРМАЦЕВТИЧНОГО АНАЛІЗУ»
(для здобувачів вищої освіти
спеціальності 226 Фармація, промислова фармація)
(Електронне видання)

ЗАТВЕРДЖЕНО
на засіданні кафедри фармації
виробництва та технологій
протокол № 6 від 30.11.2021р.

Севєродонецьк
2021

УДК 543.06(075)

Методичні вказівки до виконання курсової роботи з дисципліни «Аналітична хімія та основи фармацевтичного аналізу» (для здобувачів вищої освіти спеціальності 226 Фармація, промислова фармація / Уклад.: О.І. Захарова, Н.І. Пономаренко, І.В. Гнітько, С.О. Міщенко. – Сєверодонецьк: вид-во СНУ ім. В. Даля, 2021. – 124 с.

Методичні вказівки містять рекомендації, щодо виконання курсової роботи з дисципліни «Аналітична хімія та основи фармацевтичного аналізу»: мета і завдання роботи, структура та обсяг, вимоги до оформлення курсової роботи, методичні матеріали щодо виконання експериментальної та розрахункової частини курсової роботи, взірець виконання типового розрахункового завдання, порядок оформлення та захисту курсової роботи, критерії оцінки..

Укладачі:

О.І. Захарова, к.х.н., доц.,

Н.І. Пономаренко, к.фарм.н., доц.,

І.В. Гнітько, к.фарм.н., доц.

С.О. Міщенко, ас.

Рецензент (и):

к.т.н. Сергій КУДРЯВЦЕВ

ЗМІСТ

ВСТУП	5
1. Рекомендації щодо виконання, оформлення та захисту курсової роботи	6
1.1. Загальні положення	6
1.2. Структура курсової роботи	7
1.3. Оформлення курсової роботи	8
1.4. Організація і керівництво курсовою роботою	10
1.5. Захист курсових робіт та критерії оцінювання	11
2. Рекомендації щодо виконання експериментальної частини роботи	12
2.1. Визначення якісного складу субстанції	12
2.1.1. Попередні дослідження	13
2.1.2. Відкриття катіонів	16
2.1.3. Відкриття аніонів	17
2.1.4. Висновки з результатів якісних визначень	20
2.2. Методики кількісного визначення вмісту катіонів	21
2.2.1. Катіон амонію NH_4^+	21
2.2.2. Катіон калію K^+	24
2.2.3. Катіон натрію Na^+	28
2.2.4 Катіон свинцю Pb^{2+}	33
2.2.5 Катіон заліза Fe^{2+}	37
2.2.6 Катіон заліза Fe^{3+}	40
2.2.7. Катіон марганцю Mn^{2+}	48
2.2.8 Катіон алюмінію Al^{3+}	55
2.2.9. Катіони лужноземельних металів (Ca^{2+} , Sr^{2+}) та Mg^{2+}	60

2.2.10. Катіони Ni^{2+} та Co^{2+}	69
2.2.11. Катіон міді Cu^{2+}	75
2.2.12. Катіон цинку Zn^{2+}	79
2.3. Методики кількісного визначення вмісту аніонів	82
2.3.1. Аніон SO_4^{2-}	82
2.3.2. Аніон CO_3^{2-}	88
2.3.3 Аніон SiO_3^{2-}	92
2.3.4 Аніон PO_4^{3-}	95
2.3.5 Аніони галогеноводневих кислот Cl^- , Br^- , I^-	98
2.3.6. Аніон NO_3^-	102
2.3.7 Аніон NO_2^-	105
2.4. Методики аналізу води	106
2.4.1. Визначення вмісту води у препараті	106
2.4.2. Визначення якості води	108
3. Розрахунок молекулярної формули сполуки	116
4. Висновки	118
5. Література	119
6. Додатки	120
1 - Приклад оформлення титульного листа курсової роботи	120
2 - Приклад розрахунку кількісного складу речовини	121
3 – Таблиця розчинності солей та основ у воді	122

ВСТУП

Експериментальні методи якісного та кількісного хімічного аналізу дозволяють не тільки проводити діагностику стану об'єктів навколишнього середовища (вода), продуктів і компонентів різноманітних виробництв, але можуть бути використані для дослідження лікарських засобів неорганічного походження. Для проведення таких аналізів майбутній фахівець фармацевтичного виробництва повинен володіти методикою самостійної підготовки та проведення аналітичних досліджень, включаючи підготовку титрованих та робочих розчинів, виконання аналітичних реакцій концентрування, розділення, осадження, розчинення, титрування тощо. Опанування такими навичками загалом забезпечує виконання всіх етапів курсової роботи.

Отже, метою курсової роботи з дисципліни «Аналітична хімія та основи фармацевтичного аналізу» є надання можливості студентові застосовувати набуті теоретичні знання та практичні навички для здійснення комплексного аналітичного дослідження, наближеного до виробничого лабораторного експерименту.

Етапи виконання курсової роботи:

- виконання хімічного експерименту в лабораторіях кафедри фармації, виробництва і технологій;
- теоретична робота над літературою;
- виконання розрахункової частини;
- написання курсової роботи та її захист.

Тривалість виконання курсової роботи розрахована на 45 годин. Керівниками його є викладачі, які проводять заняття з дисципліни «Аналітична хімія та основи фармацевтичного аналізу».

Типові об'єкти досліджень: сполуки біогенних мікро- та макроелементів, хімічні реактиви різного ступеня чистоти (кваліфікації), лікарські форми неорганічного походження, склад яких можна описати формулою. Після закінчення лабораторних досліджень студенти оформлюють курсову роботу у вигляді звіту про її виконання.

1. Рекомендації щодо виконання, оформлення та захисту курсової роботи

1.1. Загальні положення

Завершальним етапом вивчення дисципліни «Аналітична хімія та основи фармацевтичного аналізу» є виконання курсової роботи.

Зв'язок між теоретичним матеріалом і безпосередньою роботою в лабораторії підвищує інтерес до вивчення курсу аналітичної хімії та інших хімічних дисциплін і сприяє формуванню навиків аналітичних досліджень.

Опанування навичками і методиками проведення аналітичних досліджень в цілому забезпечує дисципліна аналітична хімія та основи фармацевтичного аналізу. Курсова робота є результатом набутих раніше знань не тільки з предмету аналітичної хімії, але також з загальної, неорганічної, органічної, фізичної і колоїдної хімії, де крім аналітичної частини дослідження студент виконує теоретичні розрахунки, самостійно проводить пошук необхідних методик аналізу, встановлює остаточні формули хімічних сполук, використовує основи статистичної обробки аналітичних даних.

Курсова робота – це індивідуальна письмова робота навчально-наукового (або виробничо-дослідницького характеру), у якій здійснюється узагальнення питань, що вивчалися протягом 1-4 семестрів в циклі хімічної підготовки. Ця робота відображає рівень теоретичних знань і практичних навичок студента, його здатність до професійної діяльності як фахівця.

До виконання курсової роботи допускаються студенти, які виконали всі вимоги навчального плану.

Основними завданнями курсової роботи є:

1. Закріплення та поглиблення теоретичних знань, набуття навичок самостійної роботи з літературою, вибір методів і методик аналізу;
2. Використання набутих умінь при якісному і кількісному аналізі об'єктів дослідження: лікарських препаратів, води, а також різних типів індивідуальних сполук (оксидів, кислот, гідроксидів, солей та ін.);

3. Розвиток навичок студента наукового аналізу отриманих результатів власних експериментів;

4. Підготовка висновків і обґрунтування пропозицій і рекомендацій виробничого характеру.

Витрати навчального часу студента на виконання курсової роботи визначаються робочим навчальним планом. В курсовій роботі не повинно бути переписаних з підручника положень і формулювань, а допускається лише посилення на них.

За достовірність експериментальних даних і розрахункову частину курсової роботи відповідає студент – автор курсової роботи.

Курсова робота є одним з перших етапів самостійної науково-дослідницької роботи студента, основою для виконання експериментальної дипломної роботи бакалавра.

Тематика курсової роботи повинна бути актуальною і спрямованою на вирішення завдань відповідно до напрямку майбутньої діяльності фахівця.

В курсовій роботі студент виконує індивідуальні дослідження біогенних мікро- і макроелементів – складових частин лікарських препаратів, індивідуальних солей і їх сумішей, кислот, оксидів та гідроксидів, об'єктів навколишнього середовища, які забезпечують виконання курсової роботи.

1.2. Структура курсової роботи

Курсова робота виконується студентами на основі глибокого вивчення навчальної і наукової літератури (підручників, посібників, монографій, наукових статей, методичних розробок, тощо) та за результатами їхньої самостійної експериментальної та дослідної роботи.

Курсова робота має містити:

- Вступ з обґрунтуванням теми та завдання курсової роботи.
- Огляд спеціальної та наукової літератури з аналізом стану, перспектив, проблемі напрямів, що вирішуються в роботі.

- Теоретичну частину з методиками і розрахунками вмісту елементів у сполуці (характеристика досліджуваної речовини та методів аналізу).
- Аналіз, вибір методик і обґрунтування доцільності використання даних методик.
- Результати дослідження та розрахунки з використанням власних результатів дослідження (результати якісного і кількісного аналізу, виведення молекулярної формули сполуки на основі результатів аналізу).
- Висновки.
- Додатки (за необхідністю).
- Список використаної (цитованої) літератури.

Інформаційний матеріал має містити:

- Цифрові результати власних досліджень (результатів гравіметрії, титриметрії) у вигляді таблиць, рисунків.
- Результати математичних розрахунків вмісту компонентів.
У додатках приводиться:
- Фотознімки, схеми, рисунки, графіки.
- Програми математичних розрахунків.

1.3. Оформлення курсової роботи

Текстовий документ (пояснювальна записка) курсової роботи має таку структуру: титульний аркуш, зміст, літературний огляд, основна частина, додатки (якщо вони є), список використаної літератури. Пояснювальна записка курсової роботи оформляється згідно до вимог (державний стандарт ДСТУ 3008:2015 Інформація та документація. Звіти у сфері науки і техніки. Структура та правила оформлювання). Обсяг курсової роботи не повинен перевищувати 10-15 сторінок друкованого тексту формату А4, набраного шрифтом Times New Roman 14 pt, інтервал 1,5 (без урахування додатків).

Титульний аркуш є першим аркушем курсової роботи. Оформлюють його згідно зразка, наведеного в **Додатку 1** на аркуші формату А4. Титульний аркуш містить: назву навчального закладу (Східноукраїнський національний університет

імені Володимира Даля), назву кафедри (фармації, виробництва та технологій), шифр і назву спеціальності (226 – Фармація, промислова фармація), тему курсової роботи, прізвище і підпис виконавця роботи та керівника роботи, результати захисту, рік виконання курсової роботи.

Зміст. До змісту включають: вступ, послідовно перелічені назви всіх розділів, підрозділів, пунктів і підпунктів (якщо вони мають заголовки) звіту, висновки, назви додатків, список використаної (цитованої) літератури і нумерацію сторінок, на яких вони розташовані.

Основна частина. У вступній частині слід коротко викласти оцінку сучасного стану прикладного значення аналітичної хімії, новизну і актуальність роботи, обґрунтувати мету курсової роботи.

Вступ розташовують на окремій сторінці.

Зміст курсової роботи викладають, поділяючи матеріал на розділи:

- Короткий огляд літератури про основні методи і прийоми аналізу невідомої речовини (або пробу розчину, який аналізують), що включають етапи її розчинення, якісні і кількісні дослідження, оцінку точності вимірювань та розрахунків складу сполук.
- Характеристика досліджуваної речовини та методів її переведення у розчин;
- Результати якісного аналізу.
- Обґрунтування та вибір методів і методик кількісного аналізу об'єкту дослідження (вмісту компонентів).
- Результати кількісного аналізу.
- Розрахункова частина: виведення молекулярної формули сполуки на основі результатів аналізу (приклад наведений в додатку 2).
- Висновки.

Кожен пункт і підпункт повинен містити закінчену інформацію. У висновках підводиться підсумок виконуваної роботи. В ньому наводяться одержані результати роботи та рекомендації щодо використання результатів.

Додатками можуть бути: таблиці, що доповнюють основний матеріал, формули і розрахунки, опис апаратури і приладів, що використовувались під час

вимірів та випробовувань, опис комп'ютерних програм, що використовувались в роботі.

Список використаної літератури. До списку літератури включають всі використані джерела: підручники, навчальні і методичні посібники, довідники, монографії, періодичні видання, наукові праці, тощо. Їх нумерують наскрізно арабськими цифрами в тому порядку, в якому вони згадуються в тексті.

1.4. Організація і керівництво виконанням курсової роботи

Організація і контроль за виконанням курсової роботи покладається на завідувача кафедри фармації, виробництва та технологій. Безпосереднє керівництво роботою студента здійснюється керівником - викладачем кафедри, на якій проводиться практикум та:

- видає студенту завдання на виконання курсової роботи, складене ним і затверджене завідувачем кафедри, із зазначеним терміном закінчення роботи;
- надає студенту допомогу у розробці календарного графіка на період виконання курсової роботи із зазначеним терміном закінчення;
- може рекомендувати студенту наукову, навчальну та методичну літературу, довідкові матеріали, типові звіти із спецпрактикуму з аналітичної хімії, інші джерела;
- надає студенту систематичні консультації;
- контролює виконання курсової роботи.

Курсову роботу студенти виконують в лабораторіях кафедри фармації, виробництва та технологій та лабораторіях дисциплін загального циклу підготовки факультету інженерії (з використанням бібліотечного фонду кафедри, бібліотеки СНУ ім. В. Даля).

Завершена курсова робота підписується студентом і подається керівнику. Після аналізу і схвалення курсової роботи керівник вирішує питання про допуск студента до захисту курсової роботи.

У випадку, коли керівник не вважає можливим допустити студента до захисту курсової роботи, це питання розглядається на засіданні кафедри. До захисту курсових робіт допускаються студенти, які виконали всі вимоги навчального плану.

1.5. Захист курсових робіт та критерії оцінювання

Захист курсової роботи є формою перевірки рівня знань студента з дисципліни «Аналітична хімія та основи фармацевтичного аналізу», відповідно до вимог вищої школи. Захист курсової роботи проводиться за участю викладачів кафедри - керівників роботи і завідувача кафедрою. Результати захисту курсової роботи визначаються оцінками «відмінно», «добре», «задовільно» з нарахуванням відповідної кількості балів за модульно-рейтинговою системою, «незадовільно».

Для студента, який при захисті курсової роботи отримав незадовільну оцінку призначається термін повторного захисту.

ОЦІНЮВАННЯ ВИКОНАННЯ ТА ЗАХИСТУ КУРСОВОЇ РОБОТИ ЗА МОДУЛЬНО-РЕЙТИНГОВОЮ СИСТЕМОЮ

Зміст модулю	Рейтингова оцінка, бали	Кількість годин
Визначення якісного складу об'єкту дослідження	10	8
Вибір методів та методик кількісного аналізу об'єкту дослідження і виконання кількісного аналізу	20	20
Проведення розрахунків та визначення молекулярної формули речовини. Оцінка точності аналітичних визначень	20	5
Оформлення звіту в формі курсової роботи	20	12
ВСЬОГО:	70	45
Захист курсової роботи	30	
Разом:	100	

Оцінка національна	Оцінка ECTS	Визначення ECTS	Рейтинг, бали
Зараховано	A	Відмінно - відмінне виконання лише з незначною кількістю помилок	90-100
	B	Дуже добре - вище середнього рівня з кількома помилками	82-89
	C	Добре - в загальному правильна робота з певною кількістю грубих помилок	74-81
	D	Задовільно - непогано, але зі значною кількістю недоліків	64-73
	E	Достатньо - виконання задовольняє мінімальні критерії	60-63

Не зараховано	FX	Незадовільно з можливістю повторного складання	35-59
	F	Незадовільно з обов'язковим повторним вивченням дисципліни	01-34

2. Рекомендації щодо виконання експериментальної частини роботи

2.1. Визначення якісного складу субстанції

Якісний аналіз об'єкту дослідження складається з ряду операцій:

- попередні дослідження;
- відкриття катіонів;
- відкриття аніонів.

Об'єкт аналізу може бути:

- твердою речовиною (солі, розчинні чи нерозчинні у воді, гідроксиди, оксиди, метали у вільному стані);
- розчином (солі, луги, кислоти, вода).

Об'єкт аналізу можна віднести до однієї з двох категорій:

- розчинні у воді речовини;
- нерозчинні у воді речовини.

До першої категорії речовин відносяться (в межах тих об'єктів аналізу, що вивчаються студентами згідно навчального плану): всі солі амонію і лужних металів, більшість солей галогеноводневих, азотної, азотистої та оцтової кислот, а також деякі сульфати та сульфіти (див. Додаток 3 - Таблицю розчинності солей та основ у воді).

Друга категорія речовин включає метали у вільному стані, оксиди, гідроксиди металів та карбонати, фосфати, силікати, борати, молібдати ряду металів (за виключенням лужних) і деякі інші солі (див. Додаток 3).

Нерозчинні у воді речовини можуть бути двох типів: 1) власне нерозчинні, 2) сполуки, що при розчиненні гідролізують з утворенням осадів гідроксидів чи основних солей. Перший тип нерозчинних у воді речовин характеризується тим, що при обробці водою вони не змінюють зовнішній вигляд і при відстоюванні порівняно легко осідають на дно пробірки. Особливістю другого типу речовин є

те, що при обробці водою утворюються аморфні осади (особливо при нагріванні), які осідають на дно пробірки довгий час.

Переважає більшість нерозчинних у воді сполук переходить у розчин при їх обробці (на холоді чи при нагріванні) розведеними чи концентрованими мінеральними кислотами. При цьому в розведених HCl і HNO_3 легко розчиняється більшість оксидів і гідроксидів металів та майже всі солі слабких кислот. Концентровані HNO_3 чи H_2SO_4 розчиняють більшість металів. Продукти реакції залежать від активності металу.

Ряд речовин із категорії нерозчинних у воді переходять у розчин також під дією лугів чи розчину аміаку (ZnO , Al_2O_3 , ZnCO_3 , AlPO_4 , Ag_2CO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ та інші) за рахунок їх амфотерних властивостей або утворення координаційних сполук.

Хід аналізу речовини, розчинної чи нерозчинної у воді, різний, а тому перед початком дослідження необхідно спочатку встановити, до якої категорії відноситься об'єкт аналізу.

Якісний аналіз досліджуваної речовини (об'єкт аналізу) виконується у дві стадії. Спочатку проводять попередні дослідження, які часто дозволяють правильно визначити напрямок подальшої роботи, а потім переходять до систематичного аналізу катіонів і аніонів.

2.1.1. Попередні дослідження

1. *Форма, величина та забарвлення кристалів (або полікристалів).* Якщо невідома речовина - розчин, потрібно звернути увагу на його забарвлення.

Форму кристалів та їх величину можна визначити за допомогою мікроскопу. Розрізняють кристали моноклінної, триклинної, тетрагональної, гексагональної, ромбічної та кубічної сингонії. Кристали бувають також голчастими, що видно неозброєним оком.

Забарвлення речовини у більшості випадків зумовлює катіон d -металу. Так, синій, блакитний, зелений колір кристалічної сполуки може свідчити про

наявність у ній Cu^{2+} , рожевий, бузковий - Co^{2+} , блідо-рожевий – Mn^{2+} , світло-зелений – Ni^{2+} , сірувато-зелений – Fe^{2+} , бурий – Fe^{3+} .

Оксиди ряду металів також мають специфічне забарвлення (наприклад, PbO – жовтий, CoO – коричневий, Fe_2O_3 – червоно-коричневий, NiO – темно-зелений тощо). Часто забарвлені йодиди, що можуть мати жовтий або коричневий колір за рахунок розкладу солі з виділенням вільного I_2 при зберіганні.

2. *Запах*. Характерний запах мають солі та гідроксид амонію (нашатирний спирт), ацетати, сульфіти (різкий, подібний до запаху при запалюванні сірників).

3. *Гігроскопічність речовини*. Гігроскопічністю називають здатність хімічної сполуки вбирати воду, поглинаючи її з повітря. При цьому розрізняють речовини *негігроскопічні*, що залишаються сухими та розсипчастими, їх кристали не злипаються навіть при тривалому зберіганні при доступі повітря.

Гігроскопічні речовини інтенсивно вбирають вологу, самі при цьому розпливаються або злипаються в монолітну частину.

Негігроскопічні оксиди, карбонати, сульфати, сульфіти, середні фосфати, хлориди. До категорії сильно гігроскопічних відносяться тверді нітрати (наприклад, аміачна селітра NH_4NO_3 може злипнутись у монолітну масу яку неможливо розбити), нітрити, галогеніди, ацетати, кислі фосфати, тверді луги.

Гідроксиди ряду металів (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} тощо) амфотерні, нестабільні, тому для них показник гігроскопічності не має змісту. Таким чином, інформація про гігроскопічність об'єкту аналізу дає можливість передбачити його склад.

4. *Проба на розчинність* (якщо досліджуваний об'єкт – тверда речовина).

Починають дослідження з вивчення розчинності зразку в дистильованій воді. Для цього беруть незначну кількість речовини (0,15-0,25 г) і розчиняють в 6-8 мл дистильованої H_2O на холоді або за необхідності, при нагріванні.

Якщо речовина не розчиняється у воді (або розчиняється в ній погано), досліджують її розчинність на холоді і при нагріванні в такому порядку:

- в розведеної оцтовій кислоті;
- в концентрованої оцтовій кислоті;
- в розведеної хлоридній кислоті;

- в концентрованій хлоридній кислоті;
- в розведеній нітратній кислоті;
- в концентрованій нітратній кислоті;
- в «царській горілці» (суміші 1 частини концентрованої азотної і 3 частин концентрованої хлоридної кислот).

Зрозуміло, що коли об'єкт дослідження розчинився, наприклад, в розведеній HCl, не потрібно вивчати його розчинність у більш сильних кислотах.

При розчиненні в кислотах сполук потрібно пам'ятати, що деякі катіони при взаємодії із соляною та сірчаною кислотами утворюють осадки малорозчинних хлоридів чи сульфатів. Для речовин, що містять аніони летких кислот (карбонати, сульфіти) розчинення у кислоті супроводжується виділенням газу чи появою характерного запаху.

5. Визначення рН отриманого розчину.

рН визначають за допомогою універсального лакмусового паперу:

1. В кислому розчині (при значеннях рН 1-3) аніони CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , NO_2^- відсутні, так як їх солі у такому середовищі розкладаються з виділенням газів. В сильнокислому розчині відсутні також солі лужних та лужноземельних металів слабких кислот: оцтової, борної, кремнієвої, середні солі фосфорної кислоти. В кислому розчині не можуть бути присутні одночасно окисники та відновники;

2. Кисла реакція водного розчину свідчить, що об'єкт аналізу може бути кислотою (рН=1-2) або сіллю слабкої основи і сильної кислоти (AlCl_3 , NH_4Cl , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), якщо рН=4-6;

3. Лужна реакція водного розчину свідчить, що об'єкт аналізу – луг (рН=11-12) або сіль слабкої кислоти і сильної основи (Na_2CO_3 , Na_3PO_4 , CH_3COOK тощо), якщо рН=8-10. В лужному середовищі відсутні солі слабких основ і сильних кислот;

4. Нейтральна реакція розчину вказує, що об'єкт аналізу може бути: сіллю сильної основи і сильної кислоти або сіллю слабкої основи і слабкої кислоти (KCl , Na_2SO_4 , CaCl_2 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$), вода.

Результати попередніх досліджень потрібно підтвердити систематичним аналізом.

Якщо об'єкт аналізу розчинили в кислоті, то слід позбутися надлишку введеної кислоти випарюванням. Для цього кислий розчин переносять у фарфорову чашку і випаровують насухо. Сухий залишок розчиняють в 1-2 мл дистильованої води і в цьому розчині проводять відкриття катіонів.

Аналіз починають із відкриття катіонів, так як після цього можна прогнозувати склад аніонної складової об'єкту аналізу.

2.1.2. Відкриття катіонів

При відкритті обмеженого числа катіонів, які містяться в суміші, склад якої приблизно відомий, користуються дрібним методом аналізу. В окремих порціях одержаного розчину визначають катіони за допомогою специфічних та селективних реакцій [1-5]. Наприклад:

Визначення Fe^{2+} – реакцією із $K_3[Fe(CN)_6]$ (pH = 4-6);

Визначення Fe^{3+} – реакцією із $K_4[Fe(CN)_6]$ (pH = 5-6);

Визначення Mn^{2+} – реакцією із $NaBiO_3 + 2 N HNO_3$;

Визначення Co^{2+} – реакцією із NH_4SCN в ацетоні;

Визначення Ni^{2+} – реакцією із диметилгліоксимом $C_4H_8N_2O_2$ + конц. NH_4OH ;

Визначення Al^{3+} – реакцією із $NaOH + NH_4Cl$ (твердим) при нагріванні;

Визначення Zn^{2+} – реакцією із $K_3[Fe(CN)_6]$;

Визначення Cu^{2+} – реакцією із конц. $NH_3 \cdot H_2O$ (надлишком).

Визначення NH_4^+ – реакцією із $NaOH$ при нагріванні;

Визначення K^+ – реакцією із $Na_3[Co(NO_2)_6]$;

Визначення Na^+ – реакцією із цинкуранілацетатом $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$ або з $K[Sb(OH)_6]$;

Визначення Mg^{2+} – реакцією із $Na_2HPO_4 + NH_4OH + NH_4Cl$.

Складні суміші потребують систематичного аналізу. Спочатку встановлюються групи катіонів.

На окрему порцію досліджуваного розчину діють розчином натрій карбонату. Якщо в результаті осад не утворюється, це означає, що наявні лише катіони першої аналітичної групи – K^+ , Na^+ , NH_4^+ . Якщо натрій карбонат утворює осад, то в розчині можуть бути катіони інших аналітичних груп. Для підтвердження цього до окремих порцій досліджуваного розчину послідовно добавляють групові реактиви, починаючи з хлоридної кислоти, далі добавляють сульфатну кислоту, розчин натрій гідроксиду і амоній гідроксиду.

Катіони другої аналітичної групи Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} виявляють 2M розчином хлоридної кислоти. Утворення білого осаду означає, що катіон невідомої речовини належить до другої аналітичної групи.

Для виявлення катіонів третьої аналітичної групи Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} використовують розчин сульфатної кислоти. Для повнішого осадження іонів Ca^{2+} до суміші добавляють етанол.

Катіони четвертої аналітичної групи Cr^{3+} , Zn^{2+} , Al^{3+} виявляють за допомогою їдких лугів КОН або NaOH, які утворюють осади відповідних гідроксидів, розчинних в надлишку реактиву. Якщо осад не розчиняється у надлишку їдких лугів, це свідчить про наявність катіонів п'ятої аналітичної групи Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} або шостої аналітичної групи Cu^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

Випробовують розчинність осаду, отриманого з надлишком луку, в розчині амоній гідроксиду. Якщо цей осад розчиниться в розчині амоніаку, це означає, що катіон невідомої речовини належить до шостої аналітичної групи, якщо ж не розчиниться – то до п'ятої аналітичної групи.

Другим етапом є відкриття катіонів у виявлених групах (див. схеми аналізу катіонів [1]).

При виконанні якісних реакцій відкриття катіонів потрібно звернути увагу на умови їх проведення, зокрема, на значення рН.

2.1.3. Відкриття аніонів

Після визначення катіону, враховуючи розчинність об'єкту аналізу в певному розчиннику (вода чи кислота), роблять припущення про можливість встановлення аніону.

Відкриття аніонів в деяких випадках потребує спеціальної підготовки проби об'єкту аналізу. Справа в тому, що безпомилкове відкриття аніонів можливе лише в присутності катіонів K^+ , Na^+ , NH_4^+ , а інші катіони заважають відкриттю аніонів. Тому для їх виділення і переводу всіх об'єктів аналізу в натрієві солі пробу кип'ятять із розчином карбонату натрію Na_2CO_3 (содова витяжка). При цьому катіони II-VI груп осаджуються у вигляді карбонатів (або гідроксидів).

Содова витяжка. Приблизно 0,1 г об'єкту аналізу змішати у фарфоровому тиглі з 0,4 г хімічно чистого безводного Na_2CO_3 , додати 45-50 крапель дистильованої води, суміш прокип'ятити 5-6 хв., додаючи H_2O до початкового об'єму суміші. Вміст тигля перенести в центрифужну пробірку і відділити осад. Одержаний розчин називають содовою витяжкою – в ній і відкривають аніони I-III груп. Перед тим, як приступити до аналізу аніонів, содову витяжку нейтралізують оцтовою кислотою для видалення надлишку карбонату натрію. Починають аналіз содової витяжки з проб на I та II групу аніонів в окремих порціях розчину. Але, так як іон CO_3^{2-} був введений в розчин при приготуванні содової витяжки, його відкривають при дії HCl на невелику порцію сухої речовини.

1. Відкриття аніонів I групи

До окремої порції об'єкту аналізу чи содової витяжки з нього додати груповий реактив $BaCl_2$. Якщо утворився **осад 1**, то аніон відноситься до I групи.

Визначення SO_4^{2-} – на **осад** діють 2 н. HCl , якщо осад не розчинився - присутній іон SO_4^{2-} .

Визначення SO_3^{2-} – до частини **осаду 1**, одержаного при дії $BaCl_2$, додати 2 н. HCl і швидко закрити корком із газовивідною трубкою, кінець якої занурений у пробірку з підкисленим розчином $KMnO_4$. Розчин $KMnO_4$ знебарвився – є SO_3^{2-} .

Визначення CO_3^{2-} – при дії 2 н. HCl **осад 1** розчинився з виділенням пухирців газу – присутній аніон CO_3^{2-} .

Визначення PO_4^{3-} – при дії 2 н. HCl **осад 1** розчинився без виділення газу. Можна передбачити, що це PO_4^{3-} . Тоді в окремій порції вихідного розчину виконати реакцію відкриття PO_4^{3-} із молібденовою рідиною при нагріванні.

Визначення SiO_3^{2-} – до 5 - 7 крапель розчину об'єкту аналізу додати 2-3 краплі 2 н. NH_4OH і 3-4 краплі насиченого NH_4Cl , суміш нагріти декілька хвилин на водяній бані. Утворення драглистого осаду кремнієвої кислоти вказує про наявність іону SiO_3^{2-} .

Визначення $B_4O_7^{2-}$ – 5-7 крапель розчину об'єкту аналізу в фарфоровій чашці випарити насухо, додати 3-5 крапель конц. H_2SO_4 і 6-7 крапель етилового спирту. Пару над сумішшю підпалити. Зелене забарвлення полум'я свідчить про наявність іону $B_4O_7^{2-}$.

Визначення MoO_4^{2-} – 6-7 крапель розчину об'єкту аналізу в фарфоровій чашці випарити насухо, додати 10-12 крапель 6 н. NH_4OH та 6 %-вий розчин H_2O_2 . У присутності MoO_4^{2-} розчин забарвлюється в червоний колір.

Якщо при дії $BaCl_2$ осад не випав – I група аніонів відсутня, пошук продовжують у II групі аніонів.

2. Відкриття аніонів II групи.

До окремої порції розчину об'єкту аналізу додати груповий реактив $AgNO_3$ в присутності 2 н. HNO_3 . Якщо утворився білий (жовтувато-білий) **осад 2**, то в розчині присутній аніон II групи.

Визначення Cl^- – якщо **осад 2** розчиняється в концентрованому аміаку, при додаванні до утвореного розчину 2 н. HNO_3 спостерігається поява каламуті – присутній Cl^- .

Визначення Br^- та I^- – до окремої порції досліджуваного розчину додати хлорну воду й бензен. Якщо верхній шар бензену забарвився в жовтий колір – присутній іон Br^- , якщо у фіалковий – I^- .

Якщо при дії групового реактиву осад не випав (II група аніонів відсутня), пошук продовжують у III групі аніонів.

3. Відкриття аніонів III групи.

В окремих порціях досліджуваного розчину проробити реакції:

Визначення NO_3^- – із насиченим $FeSO_4$ та конц. H_2SO_4 ;

Визначення NO_2^- – із $KI + CH_3COOH +$ крохмаль.

Приклади реакцій визначення окремих іонів наведено в [1-5].

2.1.4. Висновки з результатів якісних визначень

Виконавши якісні дослідження, можна встановити наявність катіону та аніону в об'єкті аналізу. Проте однозначно встановити формулу речовини в ряді випадків не можливо. Наприклад, в об'єкті аналізу виявлені катіон Cu^{2+} та аніон CO_3^{2-} . Аналіз довідкових даних [8] свідчить, що такому якісному складу може відповідати дві речовини: $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ (лазурит) та $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ (малахіт). Розрізнити ці речовини можна за забарвленням – перша синього, а друга – зеленого кольору. Проте для аналізу може бути видана суміш цих двох речовин. Очевидно, тільки результати кількісного аналізу можуть однозначно встановити склад об'єкту аналізу. Схожа ситуація виникає, коли аналізують гігроскопічні чи хімічно нестійкі сполуки. Наприклад, оксиди та гідроксиди металів, особливо лужноземельних та магнію; вони при тривалому зберіганні реагують з атмосферним вуглекислим газом і практично завжди містять домішку карбонату.

Отже, виконавши якісний аналіз об'єкту аналізу, необхідно проаналізувати дані літератури (наприклад, [8] чи аналогічних довідників з хімії) стосовно складу, зовнішнього вигляду, розчинності, величин температур зневоднення, плавлення, кипіння сполук, що містять виявлені катіони та аніони. Ця інформація

потрібна для подальшого вибору методів та методик кількісного аналізу об'єкту дослідження.

2.2. Методики кількісного визначення вмісту катіонів

2.2.1. Катіон амонію NH_4^+

Неорганічні сполуки, які містять катіон амонію, практично всі добре розчиняються у воді (Додаток 2). Ряд речовин використовують як окремі лікарські форми, харчові добавки [6], джерела мікроелементного живлення рослин та тварин. З можливих об'єктів аналізу можна вказати такі сполуки, що містять NH_4^+ :

Формула сполуки	Назва	Молярна маса, г/моль	Зовнішній вигляд
$(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Тетраборат амонію, тетрагідрат	363,38	Безбарвні тетрагональної форми кристали
NH_4Br	Бромід амонію	97,95	Безбарвні кубічної форми кристали
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Карбонат амонію	96,09	Безбарвні кубічної форми кристали
NH_4Cl	Хлорид амонію	53,49	Безбарвні кубічної форми кристали
NH_4HCO_3	Гідрокарбонат амонію	79,06	Безбарвні ромбічної форми кристали
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Дигідрофосфат амонію	115,03	Безбарвні тетрагональної форми кристали
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Гідрофосфат амонію	132,06	Безбарвні моноклінної форми кристали
NH_4HSO_4	Гідросульфат амонію	115,11	Безбарвні ромбічної форми кристали
NH_4I	Йодид амонію	144,94	Безбарвні кристали, що розпливаються на повітрі
NH_4NO_2	Нітрит амонію	64,04	Жовтувато-білі кристали
NH_4NO_3	Нітрат амонію	80,04	Безбарвні кристали ромбічної форми
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Сульфат амонію	132,16	Безбарвні кристали ромбічної форми
NH_4OH	Гідроксид амонію	35,05	Існує тільки в розчині

Крім того, катіон амонію та аміак входять до складу чисельних подвійних та комплексних сполук. Наприклад, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ є представником так званих галунів – подвійних солей амонію та іншого двох- чи тривалентного металу; $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$ – гексаамінодибромід нікелю(II) – представник амінокомплексних

сполук. Перелік та характеристики таких сполук можна знайти [8]. Особлива ознака сполук амонію – характерний запах.

Відомі такі основні способи визначення вмісту NH_4^+ :

1. Титриметричне визначення з формальдегідом [7].
2. Титриметричний метод нейтралізації [5, 9, 10];
3. Фотометричне визначення з реактивом Несслера [11];
4. Модифіковане титриметричне визначення за методом К'ельдаля (із використанням апарата Сереньєва – переважно для органічних сполук) та солей слабких кислот [11]/

Іон амонію відповідає дуже слабкій основі ($\text{p}K=9,24$), тому неможливе пряме титрування його у розчині з кислотно-основним індикатором. Найчастіше вміст амонію визначають методом зворотного титрування чи титрування методом заміщення.

Титриметричне визначення вмісту NH_4^+ методом нейтралізації

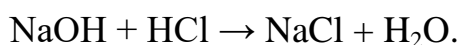
1. Принцип методу:

Аналіз виконується **методом зворотного титрування**. Принцип полягає в тому, що до розчину досліджуваного компонента додають надлишок титрованого реагенту (*реагент 1*). Частина останнього залишається після реакції з досліджуваним компонентом такою, що не прореагувала і її відтитрують *реагентом 2*. Вміст досліджуваного компонента визначається за різницею.

Принцип методу полягає в тому, що до розчину амонійної солі додають певний об'єм розчину NaOH (відомої концентрації) – титрований розчин, взятий у надлишку, і нагрівають:



Коли сіль амонію вся розкладеться, аміак повністю звітриться, визначають залишок NaOH , шляхом титрування кислотою, в присутності індикатора метилового оранжевого:



За різницею між початковою кількістю лугу та тією, що визначена титруванням кислотою, вираховують, скільки NaOH використано на розкладення амонійної солі і скільки було власне солі амонію.

Фенолфталеїн у якості індикатора не рекомендується, так як можлива погрішність результату визначення за рахунок взаємодії лугу із CO₂.

2. Посуд та пристосування:

- годинникове скельце;
- 2-3 конічні колби для титрування на 250-300 мл;
- бюретка на 25 чи 50 мл, закріплена на штативі;
- піпетка на 20 чи 25 мл;
- синій чи універсальний лакмусовий папір;
- електроплитка;
- промивалка з дистильованою водою;
- аналітичні терези.

3. Реактиви:

- розчин HCl зі встановленою нормальною концентрацією;
- розчин NaOH із встановленою нормальною концентрацією;
- індикатор метиловий оранжевий.

4. Порядок роботи

Приготування наважки вихідної речовини залежить від концентрації робочого розчину HCl. Якщо для аналізу використовується 0,1н. розчин хлоридної кислоти, то і розчин солі потрібно приготувати приблизно такої ж концентрації.

Розрахунок наважки солі:

$$m_{\text{солі}} = C \cdot V_{\text{колби}} \cdot E_{\text{солі}},$$

де C – нормальна концентрація розчину солі, яку аналізують, г-екв/л;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм мірної колби для приготування розчину, л;

$E_{\text{солі}}$ – еквівалентна маса солі, г/г-екв.

В конічну колбу для титрування піпеткою перенести аліквоту розчину солі амонію ($V_{\text{проби}}$), додати 40 мл титрованого розчину NaOH, колбу поставити на

електроплитку, довести розчин до кипіння. Повноту видалення амоніаку перевірити не раніш, чим через 15 хв. після початку кипіння. Для цього в пари, що виділяються, внести вологий лакмусовий папірець, він не повинен синіти. Якщо ж забарвлення виявиться, продовжити кип'ятіння. У випадку, коли розчин буде сильно википати, додавати дистильовану воду, в кількості, щоб об'єм розчину став приблизно початковим. Упевнившись у повноті видалення амоніаку, колбу з розчином обережно охолодити, додати дистильованої води до початкового об'єму. Додати 3-5 крапель метилового оранжевого і відтитрувати надлишок NaOH розчином HCl. Повторити визначення декілька разів до одержання результатів, що відрізняються не більш ніж на 0,1 мл.

Вміст NH_3 у об'єкті аналізу розрахувати за формулою:

$$\% (\text{NH}_3) = \frac{(C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) - C(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})) \cdot M_E(\text{NH}_3) \cdot V_{\text{колби}} \cdot 100\%}{1000 \cdot V_{\text{проби}} \cdot m_{\text{солі}}},$$

де: $C(\text{NaOH})$ – нормальна концентрація розчину лугу, г-екв/л;

$C(\text{HCl})$ - нормальна концентрація розчину хлоридної кислоти, г-екв/л;

$M_E(\text{NH}_3)$ – еквівалентна маса аміаку, 17,03 г/г-екв;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм колби, мл;

$V_{\text{проби}}$ - об'єм проби, мл;

$m_{\text{солі}}$ – наважка солі, г.

УВАГА: *Даний метод можна застосовувати тільки для визначення вмісту амонію в солях, утворених сильними кислотами (сульфаті, хлориді, нітраті тощо).*

2.2.2. Катіон калію K^+

Неорганічні сполуки, які містять катіон калію, практично всі добре розчиняються у воді (див. **Додаток 3**). Ряд сполук Калію застосовують як складову частину плазмозамінників, спазмолітиків, антиаритмічних, відхаркувальних, діуретичних препаратів. Також застосовують препарати Калію як органічного (ацетат, аспарагінат, оротат, гідротартрат тощо), так і неорганічного (хлорид, бромід, йодид) ряду. Серед калійвмісних препаратів

поширеними є: калію хлорид, KCl, який чинить помірну діуретичну дію, служить для відновлення іонного стану організму, зміна якого може викликати порушення діяльності серця, мозку та скорочення м'язів; застосовується при гіпокаліємії та аритмії різного походження; трирезид калію містить KCl, дигідралізіну сульфат, резерпін, гідрохлоротіазид. Це комбінований гіпотензивний препарат пролонгованої дії. Вміст KCl у цьому препараті запобігає розвитку гіпокаліємії; калію бромід (KBr) входить до складу препаратів Пертусин, Плафевін і таблеток Адоніс-бром. KBr у цих препаратах виявляє седативну дію. Пертусин належить до відхаркувальних препаратів, адоніс-бром виявляє кардіотонічну та заспокійливу дію, плафевін застосовують як спазмолітик, який нормалізує тонус ЦНС та роботу вестибулярного апарату і розширює судини. Калій ацетат застосовують як осмотичний діуретик при набряках, пов'язаних з порушенням кровообігу та при гіпокаліємії. Калій оротат застосовують як антиаритмічний препарат і при дефіциті Калію в організмі. Він чинить помірну сечогінну дію. Панангін — комбінований препарат, який містить калію і магнію аспарагінат, причому обидві солі належать до слабких електролітів, однак добре проникають крізь біологічні мембрани в недисоційованому стані. Його застосовують при аритмії серця, зумовленій порушенням електролітичного балансу, перш за все гіпокаліємією [6].

Крім того, катіон K^+ входить до складу численних подвійних та комплексних сполук. Перелік та характеристики їх можна знайти у літературі [28]. Можливі об'єкти аналізу наведені в таблиці.

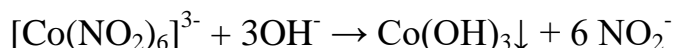
Формула сполуки	Назва	Молярна маса, г/моль	Зовнішній вигляд
$K_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$	Тетраборат калію пентагідрат	323,54	Безбарвні гексагональної форми кристали
$K_2B_4O_7 \cdot 8H_2O$	Тетраборат калію октагідрат	377,58	Безбарвні моноклінної форми кристали
KBr	Бромід калію	119,01	Безбарвні кубічної форми кристали
K_2CO_3	Карбонат калію	138,21	Безбарвні моноклінної форми кристали
$K_2CO_3 \cdot 2H_2O$	Карбонат калію дигідрат	174,24	Безбарвні ромбічної форми кристали

$2K_2CO_3 \cdot 3H_2O$	Карбонат калію тригідрат	330,47	Безбарвні моноклінної форми кристали
KCl	Хлорид калію	74,56	Безбарвні кубічної форми кристали
$KHCO_3$	Гідрокарбонат калію	100,12	Безбарвні моноклінної форми кристали
KH_2PO_4	Дигідрофосфат калію	136,09	Безбарвні ромбічні чи тетрагональні кристали, що розпливаються на повітрі
K_2HPO_4	Гідрофосфат калію	174,18	Безбарвні кристали, що розпливаються на повітрі
K_3PO_4	Фосфат калію	212,28	Безбарвні ромбічної форми кристали, що розпливаються на повітрі
$KHSi_2O_5$	Гідродисилікат калію	183,07	Безбарвні ромбічної форми кристали
K_2SiO_3	Метасилікат калію	154,29	Безбарвні аморфна речовина
$KHSO_4$	Гідросульфат калію	136,17	Безбарвні моно клинні чи ромбічні кристали, що розпливаються на повітрі
K_2SO_4	Сульфат калію	101,11	Безбарвні кристали ромбічної форми
KI	Йодид калію	166,01	Безбарвні кубічної форми кристали, що розпливаються на повітрі.
KNO_2	Нітрит калію	85,11	Безбарвні моноклінної форми кристали, що розпливаються на повітрі
KNO_3	Нітрат калію	80,04	Безбарвні кристали ромбічної чи тригональної форми
KOH	Гідроксид калію	56,11	Білі кристали, що розпливаються на повітрі

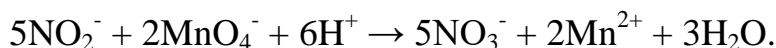
Основним методом визначення кількісного вмісту катіонів лужних та лужноземельних металів, в тому числі калію, є полум'яна фотометрія (полум'яна емісійна спектроскопія). Детально цей метод описаний в [11]. Його застосування передбачає наявність спеціалізованого приладу, що відсутній у типовому обладнанні лабораторії аналітичної хімії, тому рекомендується застосувати непрямий метод. Потенціометричне визначення іонів Калію з використанням іонселективного електроду описано в [7],

Титрування нітритокобальтату(III) калію. Осадження калію в вигляді нітритокобальтату і наступне перманганатометричне титрування відноситься до числа розповсюджених методів визначення калію.

Осад нітритокобальтату калію обробити 10 % оцтовою кислотою, потім водою та прокип'ятити з розбавленим розчином КОН:

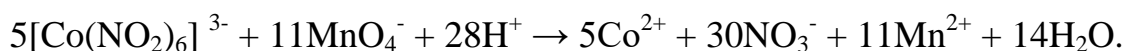


Осад гідроксиду кобальту(III) можна виділити також кип'ятінням з розчином гідрокарбонату натрію. В деяких модифікаціях кобальт осаджують в вигляді фосфату додаванням 1-2 мл 2%-вого розчину ортофосфату натрію Na_3PO_4 або гідроортофосфату натрію Na_2HPO_4 . Осад $\text{Co}(\text{OH})_3$ або CoPO_4 відфільтровують і промивають водою, фільтрат підкислюють сульфатною кислотою і титрують 0,1 н. розчином перманганату до появи стійкого рожевого забарвлення:



При будь-яких варіантах перманганатометричного визначення осад можна зібрати в пористому тиглі з азбестовим фільтруючим шаром, або в скляному фільтруючому тиглі. При макровизначеннях зручно відділяти осад від маточного розчину центрифугуванням в пробірці.

Осад калій нітритокобальтату(III) переносять в скляний тигель з фільтруючим дном і промивають. Тигель разом з осадом вводять в відміряний об'єм 0,1 н. розчин перманганату калію, розбавленого водою приблизно в 10 разів і нагрітого майже до кипіння. Перемішують кілька хвилин до появи бурого осаду $\text{MnO}(\text{OH})_2$ і тільки тоді підкислюють сульфатною кислотою, додають відміряний об'єм 0,1 н. оксалатної кислоти, в 1 л якого міститься 50 мл сульфатної кислоти (конц.). При цьому розчин знебарвлюється, надлишок щавлевої кислоти титрують 0,1 н. розчином перманганату. Процес протікає за реакцією:



Теоретичний еквівалент калію рівний $39,1/5,5 = 7,109$ г. Вміст калію розраховують за формулою:

$$\text{Вміст (К)} = (V_{\text{KMnO}_4} \cdot C_{\text{KMnO}_4} - V_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \cdot C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}) \cdot 7,109, \text{ мг.}$$

Гравіметричне визначення калію в вигляді малорозчинного нітритокобальтату(III) калію.

Наважку хлоридів або сульфатів лужних металів розчиняють в фарфоровій чашці в 5-10 мл води, підкислюють оцтовою кислотою і випарюють на водяній бані до невеликого об'єму. До охолодженого розчину додають краплями при перемішуванні концентрований розчин натрій нітритокобальтату(III) до тих пір, поки розчин над осадом не набуде інтенсивного бурого забарвлення. Наступного дня маточний розчин декантують в тигель з пористим дном, до осаду додають нову порцію розчину нітритокобальтату натрію і випарюють на водяній бані до отримання сироподібної маси. Під час випарювання розчин двічі підкислюють оцтовою кислотою. Після охолодження вводять 5 мл води для розчинення надлишку реагенту, перемішують, переносять в той же тигель з пористим дном, промивають холодною водою до тих пір, поки промивна рідина не стане прозорою. Після видалення води тигель з осадом сушать 1-2 год. при 110 °С, охолоджують та зважують.

2.2.3. Катіон натрію Na^+

Неорганічні сполуки, які містять катіон Na^+ , практично всі розчинні у воді (див. Додаток 3). Натрій належить до макробіогенних елементів, які відіграють важливу роль у регуляції метаболізму живої клітини. Натрій входить до складу багатьох лікарських препаратів [6]. Натрій хлорид (NaCl) входить до складу крові та рідин організму, забезпечує сталість осмотичного тиску крові. Водний розчин натрію хлориду з масовою часткою 0,9% називають ізотонічним. Використовують його при значній втраті рідини в організмі внаслідок блювання, діареї, шоку, опіків, до і після операцій для підтримання об'єму плазми крові. Розчини більш високої концентрації (5% і 10%) називають гіпертонічними і використовують зовнішньо для вилучення гнійних ексудатів із ран. Натрій гідрогенкарбонат (NaHCO_3) нейтралізує хлоридну кислоту шлункового соку, виявляючи антацидні властивості. Натрій гідрогенкарбонат застосовують при захворюваннях, що супроводжуються вираженим ацидозом, а також для боротьби з ацидозом при

хірургічних втручаннях тощо. Натрій нітрит (NaNO_2) належить до серцево-судинних засобів, які виявляють антиангінальну дію; їх інколи застосовують внутрішньо при стенокардії та спазмах судин мозку. Препарати, що містять Натрій бромід (NaBr), виявляють седативну дію. Як і солі калію та амонію, у низьких дозах він концентрується й посилює процеси гальмування у корі головного мозку. Натрій бромід входить до складу Валокорміду та Кардіовалену. Натрій йодид (NaI) використовують при необхідності в/в введення при при актиномікозі легень тощо. Його застосовують у вигляді 10% розчину. Натрій йодид входить до складу протиастматичної мікстури та Солутану. Натрій сульфід (Na_2S) входить до складу Амінону (Aminonum 10%), який складається з гідролізату білка, натрій сульфідну та води. Його застосовують при гіпопротеїнемії, опіках, травмах, променевої хвороби та оперативних втручаннях. Натрій фосфати — натрієві солі ортофосфорної кислоти (NaH_2PO_4 , NaHPO_4 , Na_3PO_4) входять до складу Генотропіну, Т-фрезеніусу та Протамін-цинк-інсуліну для ін'єкцій. Генотропін (Genotropinum) містить натрій дигідроген-фосфат, натрій фосфат, соматотропін, гліцин, манітол, крезол та воду. Цей препарат чинить анаболічну дію, викликає збільшення росту та маси тіла при карликовості, пов'язаній з недостатчею гормону росту. АТГ-фрезеніус (ATG-fresenius) складається з натрій гідрогенфосфату, натрій хлориду та імуноглобуліну кроля. Препарат застосовують для профілактики і терапії кризів відторгнення трансплантатів. Ремондент (Remondentum) містить комплекс іонів натрію, кальцію, магнію, купруму, мангану, феруму, цинку та фосфору. Він чинить протикарієсну дію. Натрій сульфід ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) входить до складу препарату Церукал. Цей препарат є регулятором рухової функції травного тракту та має протиблювотну дію. Натрій сульфат є комплексною сполукою ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Його призначають внутрішньо як проносний препарат. Натрій тіосульфат використовують у вигляді аквакомплексу ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), який виявляє антитоксичну, протизапальну та сенсibiliзаційну дію. Натрій тетраборат (використовують у медичній практиці також у вигляді аквакомплексу ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), який застосовують зовнішньо як антисептичний та

протизапальний препарат для спринцювань, полоскань та змащування горла при ангіні, хронічному фарингіті, тонзиліті, а також вагініті, сикозі, піодермі. Натрій нітропрурид ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) має міотропну та спазмолітичну дію, розширює артеріоли та частково вени.

Можливі об'єкти аналізу перелічено нижче.

Формула сполуки	Назва	Молярна маса, г/моль	Зовнішній вигляд
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Тетраборат натрію пентагідрат	291,30	Безбарвні кубічної чи тригональної форми кристали
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Тетраборат калію декагідрат	381,38	Безбарвні моноклінної форми кристали
NaBr	Бромід натрію	102,90	Безбарвні кубічної форми кристали
$\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Бромід натрію дигідрат	138,93	Безбарвні моноклінної форми кристали
Na_2CO_3	Карбонат натрію	105,99	Білі кристали
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Карбонат натрію гідрат	124,00	Білі ромбічної форми кристали
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Карбонат натрію Гептагідрат	232,10	Безбарвні ромбічної форми кристали
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Карбонат натрію декагідрат	286,14	Безбарвні моноклінної форми кристали
NaCl	Хлорид натрію	58,44	Безбарвні кубічної форми кристали
NaHCO_3	Гідрокарбонат натрію	84,01	Безбарвні моноклінної форми кристали
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Дигідрофосфат натрію гідрат	137,99	Безбарвні ромбічної форми кристали
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Дигідрофосфат натрію дигідрат	156,01	Безбарвні ромбічної форми кристали
Na_2HPO_4	Гідрофосфат натрію	141,96	Білі кристали, що розпливаються на повітрі
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Гідрофосфат натрію додекагідрат	358,14	Безбарвні моноклінної форми кристали
Na_3PO_4	Фосфат натрію	163,94	Білі кристали
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Фосфат натрію додекагідрат	380,13	Безбарвні кристали тригональної форми
NaHSO_4	Гідросульфат натрію	120,07	Безбарвні моноклінної форми кристали
$\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Гідросульфат натрію гідрат	138,08	Безбарвні моноклінної форми кристали

Na_2SO_4	Сульфат натрію	142,04	Безбарвні ромбічної форми кристали
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Сульфат натрію гептагідрат	268,15	Безбарвні моноклінної форми кристали
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Сульфат натрію декагідрат	322,19	Безбарвні моноклінної форми кристали
NaI	Йодид натрію	149,89	Безбарвні кубічної форми кристали, що розпливаються на повітрі
$\text{NaI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Йодид натрію дигідрат	185,92	Безбарвні тригональної форми кристали
NaNO_2	Нітрит натрію	69,00	Білі або жовтуваті ромбічної форми кристали
NaNO_3	Нітрат натрію	84,99	Безбарвні кристали ромбічної чи тригональної форми
NaOH	Гідроксид натрію	40,00	Білі ромбічної форми кристали, що розпливаються на повітрі
$\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Гідроксид натрію гідрат	58,01	Білі кристали

Трилонометричний метод

Із хімічних методів можна рекомендувати потенціометричний метод [7] та титриметричний непрямий метод, що базується на принципі трилонометрії.

1. Принцип методу

Трилонометричний метод полягає в тому, що іон Na^+ виділяють у вигляді потрійної солі $\text{NaM}^{\text{II}}(\text{UO}_2)_3\text{As}_9$, а після розчинення осаду відтитровують метал M^{II} . Вперше цей метод було запропоновано для визначення мікрокількостей металів з використанням потрійної солі цинку. Еріохром чорний Т, який використовується в якості індикатора, блокується ураніл-іонами, тому для маскуванню останніх слід додавати в розчин карбонат-іони. Маскування урану можна не здійснювати, якщо проводити титрування у 50 %-му етанольно-водному розчині з індикатором дитизоном.

До складу потрійної солі замість цинку можуть входити інші катіони (Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}).

Визначення натрію описаним методом проводять при дослідженні сироватки, скла, стічних вод.

2. Посуд та пристосування:

- годинникове скельце;
- 2-3 стакани на 200 мл;
- воронка;
- паперовий фільтр “синя” смужка;
- аналітичні терези;
- нагрівальний пристрій (газовий пальник);
- піпетка на 20 мл;
- бюретка на 25 чи 50 мл, закріплена на штативі;
- мірний циліндр;
- Ппомивалка з дистильованою водою.

3. Реактиви:

- цинк-ураніл-ацетат $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$, тверда сіль;
- промивний розчин для обробки осаду;
- 0,02 н. розчин прилону Б;
- еріохром чорний Т;
- буферний розчин, рН=10;
- хлоридна кислота, приблизно н. розчин;
- карбонат амонію, приблизно 2 н. розчин або тверда сіль.

4. Порядок роботи

Осадження натрію з розчину досліджуваного об'єкту проводять відповідно до загальних правил одержання кристалічних осадів. Зазвичай як промивну рідину рекомендують етанол, насичений потрійною сіллю $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$. Оскільки іноді іони цинку гідролізують, внаслідок чого випадає осад, а результати аналізу завищуються, то в якості промивної рідини віддається перевага оцтовій кислоті, насиченій потрійною сіллю.

Фільтр з промитим осадом $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$, в якому повинно міститися близько 5 мг натрію, змочити в стакані 3-5 мл хлоридної кислоти, долити близько 50 мл води, одержану суспензію прокип'ятити й відфільтрувати через фільтр “синя” смужка. Після відмивки фільтру одержаний розчин (близько

100 мл) нейтралізувати твердим карбонатом амонію і додати невеликий надлишок останнього, щоб зв'язати ураніл-іони UO_2^{2+} в карбонатний комплекс. До ледь жовтуватого розчину долити 2 мл буферного розчину, додати індикатор і відтитрувати 0,02 N розчином трилону Б до зміни забарвлення. Внаслідок присутності урану перед досягненням точки еквівалентності розчин має змішане – жовтувато-червоне забарвлення, яке змінюється на зелено-блакитне поблизу точки еквівалентності.

Вміст Na_2O в об'єкті аналізу розраховують за формулою:

$$\% Na_2O = \frac{C(\text{трилону Б}) \cdot V(\text{трилону Б}) \cdot M_E(Na_2O) \cdot 100\%}{1000 \cdot m_{\text{соли}}},$$

де: $C(\text{трилону Б})$ – нормальна концентрація розчину трилону Б, г-екв/л;

$V(\text{трилону Б})$ – об'єм трилону Б, витраченого на титрування, мл;

$M_E(Na_2O)$ – еквівалентна маса оксиду натрію, 30,99 г/г-екв;

$m_{\text{соли}}$ – наважка вихідної речовини, яку взято для осадження, г.

2.2.4 Катіон свинцю Pb^{2+}

Неорганічні сполуки, які містять катіон свинцю, в більшості мало- або важкорозчинні у воді, за винятком нітрату та ацетату (див. **Додаток 3**). Свинець відноситься до важких металів, які є не тільки забруднювачами навколишнього середовища антропогенного походження, але й допустимо-нормованими за вмістом неспецифічними технологічними домішками лікарських речовин або реактивів, які належать до групи загальних технологічних домішок. У фармакопєях різних країн оцінка допустимих рівнів домішок важких металів здійснюється за стандартом, що становить гетерогенну систему з сульфідом або тіоацетамідом Плюмбуму (PbS або $Pb(\text{тіоацетамід})_2$). Не зважаючи на високу токсичність, іони Pb^{2+} широко застосовуються у фармацевтичному аналізі для осадження баластних речовин у рослинних витяжках, екстрактах та настоянках, наприклад при виробництві корглікону [6].

Можливі об'єкти аналізу, що містять Pb^{2+} , перелічено нижче.

Формула сполуки	Назва	Молярна маса, г/моль	Зовнішній вигляд
$Pb(BO_2)_2 \cdot H_2O$	Метаборат свинцю(II) гідрат	310,82	Білі кристали
$PbBr_2$	Бромід свинцю(II)	367,01	Безбарвні ромбічної форми кристали
$PbCO_3$	Карбонат свинцю(II)	267,20	Білі ромбічної форми кристали
$PbCl_2$	Хлорид свинцю(II)	278,10	Безбарвні ромбічної форми кристали
$Pb(H_2PO_4)_2$	Дигідроортофосфат свинцю(II)	401,16	Білі голчасті кристали
$PbHPO_4$	Гідроортофосфат свинцю(II)	303,17	Білі моноклінної форми кристали
PbJ_2	Йодид свинцю(II)	461,00	Жовті кристали гексагональної форми
$Pb(NO_3)_2$	Нітрат свинцю(II)	331,20	Безбарвні кристали кубічної форми
$\alpha-PbO$	Оксид свинцю(II)	233,19	Жовті або червоні кристали тетрагональної форми
$\beta-PbO$	Оксид свинцю(II)	233,19	Жовті кристали ромбічної форми
$Pb(OH)_2$	Гідроксид свинцю(II)	241,20	Білі аморфні або гексагональної форми кристали
$Pb_2O(OH)_2$	Оксид-гідроксид свинцю(II)	464,39	Білі аморфні або кубічні кристали
$Pb_2OCl_2 \cdot H_2O$	Оксид-хлорид свинцю(II) гідрат	519,30	Безбарвні кристали
$PbCl_2 \cdot 2PbO$	Оксид-хлорид свинцю(II)	724,47	Безбарвні або жовті кристали
$PbSO_4 \cdot PbO$	Оксид-сульфат свинцю(II)	526,44	Безбарвні моноклінної форми кристали
$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$	Гідроксид-карбонат свинцю(II)	775,60	Безбарвні гексагональної форми кристали або аморфний порошок
$PbCl_2 \cdot Pb(OH)_2$	Гідроксид-хлорид свинцю(II)	519,30	Білі кристали тетрагональної форми
$Pb(OH)NO_3$	Гідроксид-нітрат свинцю(II)	286,20	Безбарвні ромбічної форми кристали
$Pb_3(PO_4)_2$	Ортофосфат свинцю(II)	811,51	Білі кристали гексагональної форми
$PbSO_4$	Сульфат свинцю(II)	399,31	Безбарвні кристали

Відомі наступні способи визначення вмісту Pb^{2+} хімічними методами:

1. Гравіметричний, що базується на осадженні свинцю у вигляді малорозчинних сполук, таких як хромат $PbCrO_4$ ($DP=1,8 \cdot 10^{-14}$), ортофосфат $Pb_3(PO_4)_2$ ($DP=7,9 \cdot 10^{-43}$), оксалат PbC_2O_4 ($DP=4,8 \cdot 10^{-19}$).
2. Метод потенціометричного титрування [7].
3. Об'ємний трилонометричний метод [5], рекомендований ДФУ.

Трилонометричний метод

1. Принцип методу

Метод полягає в тому, що іони Pb^{2+} утворюють з індикатором пірокатехіновим фіолетовим забарвлений в синій колір комплекс у розчинах з $pH \geq 4,5$ і вище. При $pH=5,5$ Pb^{2+} можна досить успішно титрувати трилоном Б з достатньо чітким переходом забарвлення індикатору від синього до жовтого кольору. Відповідне значення pH розчину підтримується додаванням уротропіну.

Вказаний метод розроблено для визначення свинцю тільки в чистих розчинах, тобто за відсутності інших катіонів II-VI груп.

2. Посуд та пристосування:

- годинникове скельце;
- 2-3 мірні колби на 200-250 мл;
- воронка;
- аналітичні терези;
- мірна колба на 1 л;
- піпетка на 20 чи 25 мл;
- бюретка на 25 чи 50 мл, закріплена на штативі;
- мірний циліндр;
- промивалка з дистильованою водою.

3. Реактиви:

- комплексон II (етилендіамінтетраоцтова кислота ЕДТА, H_4Y) та приготовлена на його основі чотирьохамонійна сіль;
- мем

- синій;
- розчин хлориду кальцію CaCl_2 , нейтралізований до $\text{pH}=5,4$;
- пірокатехіновий фіолетовий;
- 1 н. розчин аміаку;
- нітратна кислота, приблизно 2 н. розчин;
- амоніачний буферний розчин $\text{pH}=10$;
- уротропін, 10%-вий розчин.

Приготування титрованого розчину чотирьохамонійної солі комплексону

II.

10 г комплексону II розчинити у воді, додати метиловий оранжевий та відтитрувати 1 н. розчином амоніаку до появи жовтого забарвлення. Потім додати ще 92 % всієї доданої кількості аміаку та довести об'єм дистильованою водою до 1 л. Приготований розчин не повинен змінювати pH розчину CaCl_2 , нейтралізованого до $\text{pH}=5,4$ (в присутності суміші метилового червоного та метиленового синього), в іншому випадку потрібно довести до відповідного значення pH додаванням азотної кислоти чи амоніаку.

4. Порядок роботи

100 мл розчину об'єкту аналізу, що містить близько 100 мг свинцю, обережно нейтралізувати амоніаком до появи помутніння, яке потім розчинити додаванням краплі азотної кислоти. Після введення 5 крапель розчину пірокатехінового фіолетового додати стільки 10 %-вого розчину уротропіну, щоб розчин забарвився у глибокий синій колір. Потім титрувати розчином чотирьохамонійної солі комплексону II до переходу забарвлення у сіре. Повторно додати уротропін (біля 1 мл), розчин знову повинен набути синього забарвлення. Дотитрувати розчином титранту до появи чисто-жовтого забарвлення. Повторне додавання уротропіну потрібно, щоб переконатися в тому, чи зв'язаний у комплекс весь свинець (у цьому випадку не повинно з'являтися сине забарвлення). Для вказаної концентрації свинцю звичайно достатньо 2-4 мл уротропіну. Для контролю в розчин можна додати амоніачний буферний розчин з

pH=10. Повинно з'явитися фіолетове забарвлення, яке доводить, що весь свинець зв'язаний комплексом. Вміст свинцю розрахувати за формулою:

$$\% \text{PbO} = \frac{C (\text{ккомплексну II}) \cdot V (\text{ккомплексну II}) \cdot M_E (\text{PbO}) \cdot 100\%}{1000 \cdot m_{\text{солі}}},$$

де: C (комплексону II) – нормальна концентрація розчину комплексону II, г-екв/л;

V (комплексону II) – об'єм комплексону II, витраченого на титрування, мл;

$M_E (\text{PbO})$ – еквівалентна маса оксиду свинцю, 111,60 г/г-екв;

$m_{\text{солі}}$ – наважка вихідної солі – об'єкту, який взято на аналіз, г.

2.2.5 Катіон заліза Fe^{2+}

Сполуки Феруму життєво важливі для всіх організмів [6]. Рослини при його недостатці не утворюють хлорофілу, втрачають можливість асимілювати CO_2 і хворіють на хлороз. Загальна масова частка Феруму в організмі людини становить $1 \cdot 10^{-5}\%$ - це близько 4-5 г, тому його відносять до мікроелементів. 70% Феруму входить до складу гемоглобіну, 5-10% - міоглобіну, 20-25% резервного Феруму і не більше 0,1% елемента міститься у плазмі крові, в якій він зв'язаний з білком трансферином. Ферум входить також до складу лікарських препаратів, які виявляють гемостатичну, протизапальну, кровоспинну та бактерицидну дію, стимулюють еритропоез, покращують кровотворення. Як мікроелемент він входить до складу полівітамінних препаратів. При втраті крові, вагітності, пологах і менструації недостатність Феруму в організмі призводить до розвитку ферумдефіцитної анемії (недокрів'я), внаслідок чого найбільш часто виникають розлади у діяльності серцево-судинної, нервової, імунної та травної систем. Як протианемічні речовини використовують залізо відновлене (дрібнодисперсний, сірого кольору порошок, який застосовують у формі таблеток, покритих оболонкою, або капсул) та сполуки Fe(II) і Fe(III) . Більшу біодоступність проявляють сполуки Fe(II) , однак вони часто спричиняють запалення ШКТ. Для запобігання побічної дії сполуки Fe(II) приймають разом з аскорбіновою або фолієвою кислотою, вітамінами, солями Cu(II) , Mn(II) , Co(II) , амінокислотами.

Сполуки заліза(II) використовують як мікроелементні добавки для живлення рослин та тварин. Іон Fe^{2+} входить до складу подвійних та комплексних солей, характеристики яких наведено в [8].

Можливі сполуки Fe^{2+} як об'єкти аналізу вказано нижче.

Формула сполуки	Назва	Молярна маса, г/моль	Зовнішній вигляд
$FeBr_2$	Бромід заліза(II)	215,66	Жовто-зелені, тригональної форми кристали
$FeCl_2$	Хлорид заліза(II)	126,75	Світло-зелені розпливчасті кристали моноклінної форми
$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	Хлорид заліза(II) тетрагідрат	198,81	Зеленувато-голубі розпливчасті кристали моноклінної форми
$Fe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Нітрат заліза(II) гексагідрат	287,95	Світло-зелені кристали ромбічної форми
FeO	Оксид заліза(II)	71,84	Чорний порошок, кубічної форми кристали
$Fe(OH)_2$	Гідроксид заліза(II)	89,86	Світло-зелені гексагональної форми кристали або аморфний порошок
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Сульфат заліза(II) гептагідрат	278,01	Зеленувато-голубі кристали моноклінної форми

Відомі такі методи визначення вмісту іонів Fe^{2+} :

- гравіметричний метод [7];
- метод перманганатометрії [5, 7];
- метод хроматометрії [7].

Перманганатометричний метод визначення Fe^{2+}

1. Принцип методу:

При титруванні розчинів солей Fe^{2+} розчином $KMnO_4$ у кислому середовищі відбувається реакція:



Відповідно до рівняння еквівалентна маса Fe^{2+} дорівнює його атомній масі, тобто 55,85 г.

2. Посуд та пристосування:

- мірна колба на 100 мл;
- 2 конічні колби для титрування на 250 мл;

- бюретка;
- піпетка на 20 мл;
- штатив;
- Ццліндр чи дозатор;
- Ппомивалка;
- годинникове скельце;
- Ааалітичні терези.

3. Реактиви:

- розчин 2 н. H_2SO_4 ;
- розчин KMnO_4 з встановленою концентрацією (0,05н.).

4. Порядок роботи

Наважку для аналізу беруть з таким розрахунком, щоб одержати 100 мл приблизно 0,05 н. розчину. Її розрахунок проводять за формулою:

$$m = C \cdot M_E \cdot V,$$

де m - наважка, г;

C - нормальна концентрація розчину солі, моль-екв/л;

M_E - еквівалентна маса солі, г/моль-екв;

V - об'єм мірної колби для приготування розчину, л.

Наважку кількісно перенести з годинникового скельця в мірну колбу на 100 мл, додати трохи дистильованої води та 3 мл 2 н. H_2SO_4 . Якщо розчин каламутний, додати ще 2-3 краплі конц. H_2SO_4 і довести до мітки дистильованою водою. Розчин перемішати, в колбу для титрування піпеткою перенести 20 мл приготованого розчину, додати 18-20 мл 2 н. H_2SO_4 і на холоді відтитрувати робочим розчином KMnO_4 до появи блідо-рожевого забарвлення, що не зникає при перемішуванні через 1-2 хв. Титрування повторити 2-3 рази.

Процентний вміст заліза(II) в перерахунку на FeO в об'єкті аналізу обчислити за формулою:

$$\% \text{FeO} = \frac{C(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M_E(\text{FeO}) \cdot V_{\text{колби}} \cdot 100\%}{1000 \cdot m_{\text{солі}} \cdot V_{\text{проби}}},$$

де $C(\text{KMnO}_4)$ - нормальність розчину KMnO_4 , г-екв/л;

V (KMnO_4) - об'єм розчину KMnO_4 , витрачений на титрування, мл;

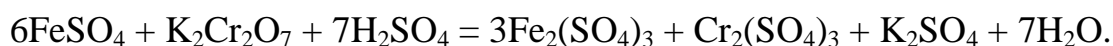
M_E (FeO) – еквівалентна маса оксиду заліза(II), 71,84 г/моль-екв;

$V_{\text{колби}}$ - об'єм колби, мл;

$V_{\text{проби}}$ - об'єм піпетки, якою відбирається проба, мл.

Хроматометричний метод визначення Fe^{2+}

Визначення Fe^{2+} полягає в прямому титруванні розчинів робочим розчином $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в присутності дифеніламіну:



До розчину, що досліджують, додають концентровану сірчану кислоту (до $\text{pH}=1$) і фосфорну кислоту для маскування іонів Fe^{3+} , які можуть передчасно переводити дифеніламін в окислену (забарвлену) форму.

Фотометричний метод визначення вмісту заліза(II) з 1,10-фенантроліном

Іони заліза при pH 2-9 з 1,10-фенантроліном утворюють інтенсивно забарвлену у червоно-оранжевий колір комплексну сполуку, придатну для їх фотометричного визначення (рис. 1). Іони заліза(III) з цим реактивом утворюють сполуку, яка не заважає фотометричній реакції з іонами заліза(II).

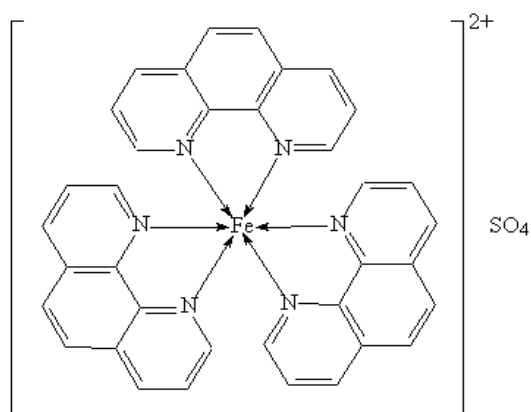


Рис. 1 – Комплексна сполука $\text{Fe}(\text{II})$ з 1,10-фенантроліном, забарвлена у водному розчині у червоний колір

Межа визначення становить 0,13-0,15 мг/дм³. Інтенсивність забарвлення практично не залежить від pH .

Комплексна сполука стійка у водних розчинах протягом кількох місяців. Молярний коефіцієнт світлопоглинання при 510 нм дорівнює 1100. Чутливість визначення заліза(II) становить 0,05 мг/дм³.

Визначення іону Fe^{2+} . Аліквоту розчину досліджуваної речовини швидко фільтрують через мембранний фільтр з діаметром пор 0,45 мкм, додають 2 мл концентрованої соляної кислоти на 100 мл води і переносять у склянку з притертою пробкою так, щоб під пробкою не залишилося пухирців повітря. Додають 1 мл 0,28 %-вого водного розчину 1,10-фенантроліну і по краплях концентрований розчин аміаку до рН 3-4 (контроль за допомогою універсального індикаторного паперу). Суміш переносять у мірну колбу на 50 мл, доводять об'єм водою до мітки, перемішують і вимірюють оптичну густину розчину при 510 нм в кюветі з товщиною шару 1 см відносно холостої проби (яку готують, додаючи до дистильованої води всі вказані вище реагенти). За градувальним графіком знаходять вміст заліза.

Для побудови цього графіку у мірні колби на 50 см³ наливають 0,0; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0 мл стандартного розчину солі заліза(II) концентрацією 0,01 мг Fe/мл і роблять, як описано вище. В цих розчинах вміст заліза відповідно дорівнює 0; 0,010; 0,035; 0,050; 0,075; 0,10; 0,15 мг.

Концентрацію заліза(II) C_x , мг/л, обчислюють за формулою:

$$C_x = \frac{a \cdot 1000}{v},$$

де a – кількість заліза(II), знайдена за градувальним графіком, мг;

v – об'єм проби, см³.

2.2.6 Катіон заліза Fe^{3+}

Біологічну роль та застосування сполук Феруму у медичній практиці описано у п.2.2.5.

Можливі сполуки Fe^{3+} як об'єкти аналізу наведено нижче.

Формула сполуки	Назва	Молярна маса, г/моль	Зовнішній вигляд
$FeBr_3$	Бромід заліза(III)	295,57	Червоно-коричневі кристали, які розпливаються на повітрі
$FeBr_3 \cdot 6H_2O$	Бромід заліза(III) гексагідрат	403,67	Червоні кристали
$FeCl_3$	Хлорид заліза(III)	162,21	Червоно-коричневого

			кольору кристали, тригональної форми
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Хлорид заліза(III) гексагідрат	270,30	Жовтувато-коричневі кристали, що розпливаються на повітрі
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Нітрат заліза(III) гексагідрат	349,95	Безбарвні кристали кубічної форми
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Нітрат заліза (III) нонагідрат	404,00	Світло-фіолетові кристали моноклінної форми
Fe_2O_3	Оксид заліза (III)	159,69	Порошок червоно-коричневого забарвлення, тригональної форми кристали
Fe_3O_4 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$)	Оксид заліза (II, III) - змішаний оксид	231,54	Порошок темно-червоного забарвлення, кубічної форми кристали
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Оксид заліза (II, III) тетрагідрат	303,60	Чорний порошок
$\text{FeO}(\text{OH})$	Оксид-гідроксид заліза (III)	88,84	Порошок коричневого кольору, кристали ромбічної форми
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Гідроксид заліза (III)	106,87	Червоно-коричневий порошок, кристали кубічної форми
$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ортофосфат заліза (III)	186,86	Світло-жовті кристали моноклінної форми
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Сульфат заліза (III)	399,88	Кристали жовтого кольору, що розпливаються на повітрі, ромбічної форми
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Сульфат заліза (II) нонагідрат	562,02	Кристали жовтого кольору, що розпливаються на повітрі, гексагональної форми

Кількісне визначення вмісту заліза (III) можна проводити [7]:

- гравіметричним;
- фотоколориметричним;
- трилонометричним методом.

Гравіметричне визначення вмісту заліза(III)

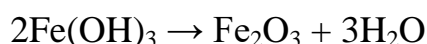
1. Принцип методу.

Залізо(III) осаджують дією NH_4OH у вигляді практично нерозчинного гідроксиду $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Оскільки $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – аморфний осад, легко пептизується, а солі заліза(III) у водному розчині легко гідролізуються, запобігти цим процесам

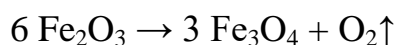
можна підкисленням вихідного розчину солі і проведенням осадження у присутності електроліту-коагулянту (наприклад NH_4NO_3).

Для одержання менш об'ємного осаду іону Fe^{3+} осаджують з достатньо концентрованих розчинів. При цьому осад адсорбує менше домішок і легше від них відмивається. Щоб знизити адсорбцію аніонів на осаді, після осадження суспензію розбавляють 1,5-2 кратним об'ємом гарячої води.

Вагова форма після прожарювання – Fe_2O_3 :



Осад Fe_2O_3 прожарити, не допускаючи перекалювання і перевищення тривалості процесу, так як Fe_2O_3 частково відновлюється:



2. Посуд та пристосування:

- хімічний стакан на 200-250 мл;
- піпетка для дозування аміаку;
- промивалка;
- фарфоровий тигель;
- муфельна шафа;
- повітряний термостат;
- годинникове скельце;
- аналітичні терези;
- нагрівальний пристрій.

3. Реактиви:

- нітратна кислота HNO_3 , 2 н. розчин;
- 10 %-вий водний розчин NH_4OH ;
- 2 %-вий розчин NH_4NO_3 ;
- паперовий фільтр “біла” або “чорна” смужка.

4. Порядок роботи

В хімічний стакан кількісно перенести наважку об'єкту аналізу, розчинити її у 20-30 мл дистильованої води чи іншого розчинника залежно від його природи (розрахунки наважки провести, як для одержання аморфного осаду. При

необхідності підкислити розчин 3-5 мл 2 н. HNO_3 . Розчин нагріти, не доводячи до кипіння. До гарячого розчину додати по краплям 10%-вий водний амоніак до появи слабкого, ледь помітного запаху. Потім суміш перемішати, розбавити 100-150 мл гарячої дистильованої води і ще раз перемішати. Дати осад відстоятись. Коли розчин над осадом стане зовсім прозорим, зробити пробу на повноту осадження Fe^{3+} шляхом додавання 1-2 крапель амоніаку.

Після повного осадження зразу провести фільтрування. Користуються нещільним фільтром («біла» або «чорна» смужка). Декантацією перенести прозорий маточний розчин на фільтр, осад промити у стакані 2-3 рази 2 %-вим розчином NH_4NO_3 порціями по 15-20 мл. Кількісно, без втрат перенести осад на фільтр і продовжувати промивати до негативної реакції у фільтраті на той аніон, що входив до складу об'єкту аналізу чи кислоти, в якій його розчиняли.

Фільтр з осадом підсушити в повітряному термостаті і ледь вологим перенести у тигель (попередньо прожареного до постійної маси). Обережно озолити фільтр, щоб він не спалахнув. Потім тигель прожарити у муфельній шафі до постійної маси.

Процентний вміст заліза(III) в перерахунку на Fe_2O_3 в об'єкті аналізу обчислити за формулою:

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{m(\text{прожареного осад}) \cdot 100\%}{m(\text{наважкивихідної речовини})}$$

Трилонометричне визначення

1. Принцип методу

Звичайно залізо(III) титрують безпосередньо комплексом у присутності саліцилової кислоти або роданіду калію чи амонію. Роданідом як індикатором користуються для визначення заліза у природних водах.

Тривалентне залізо, зв'язане трилоном Б у комплексну сполуку, реагує в аміачному розчині з еріхромом чорним Т, очевидно в результаті його окислювальної дії. В кінці кінців знову утворюється червоно-фіолетове “незворотне” забарвлення, яке не дозволяє не тільки визначати залізо прямим

титруванням або оберненим шляхом, але практично і визначати будь-які інші елементи.

а) Визначення з еріохромом чорним Т

2. *Посуд та пристосування:*

- годинникове скельце;
- 2-3 конічні колби на 200-250 мл;
- мірна колба на 100 мл;
- воронка;
- аналітичні терези;
- піпетка на 20 чи 25 мл;
- бюретка на 25 чи 50 мл, закріплена на штативі;
- мірний циліндр;
- промивалка з дистильованою водою.

3. *Реактиви:*

- комплексон III (трилон Б) або комплексон IV, 0,05 н. розчин;
- сульфат цинку $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,05 н. розчин;
- буферний розчин піридину або уротропіну – 200 г/л, $pH \approx 5,5$;
- індикатор – еріхром чорний Т (1:100, 1 г індикатора : 99 г NaCl).

Комплексонометрично з індикатором еріохромом чорним Т визначають кількісний вміст Fe^{3+} оберненим титруванням розчином сульфату цинку.

4. *Порядок роботи*

Приготувати розчин досліджуваного об'єкту в мірній колбі на 100 мл шляхом кількісного перенесення наважки, що розраховується за формулою:

$$m = C \cdot M_E \cdot V,$$

де: m – наважка, г;

C - нормальна концентрація розчину солі, моль-екв/л (0,05 н.);

M_E – еквівалентна маса солі, г/моль-екв;

V – об'єм мірної колби для приготування розчину – 0,1 л.

До слабкокислого розчину, який аналізують, і містить не більше 25 мг Fe^{3+} , додати в невеликому надлишку розчин трилону Б, розбавити дистильованою

водою до 100-200 мл. Додати 3-10 мл розчину піридину (уротропіну) та твердого індикатору, відтитрувати надлишок трилону Б розчином сульфату цинку до переходу зелено-синього забарвлення індикатору в червоне.

Процентний вміст заліза(III) в перерахунку на Fe_2O_3 в об'єкті аналізу обчислити за формулою:

$$\% Fe_2O_3 = \frac{(C(\text{трилону Б}) \cdot V(\text{трилону Б}) - C(ZnSO_4) \cdot V(ZnSO_4)) \cdot M_E(Fe_2O_3) \cdot V_{\text{колби}} \cdot 100\%}{1000 \cdot m_{\text{соли}} \cdot V_{\text{проби}}},$$

де: C (трилону Б) – нормальність розчину трилону Б, моль-екв/л;

V (трилону Б) – об'єм розчину трилону Б, доданий перед початком титрування, мл;

C ($ZnSO_4$) – нормальність розчину сульфату цинку, моль-екв/л;

V ($ZnSO_4$) – об'єм розчину сульфату цинку, витрачений на титрування надлишку трилону Б, мл;

$M_E(Fe_2O_3)$ – еквівалентна маса оксиду заліза, 79,85 г/моль-екв;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм мірної колби, мл;

$V_{\text{проби}}$ – об'єм піпетки, якою відбирається проба, мл.

б) Визначення вмісту заліза (III) у воді з індикатором роданідом

Реактиви:

- комплексон (II, III, IV), 0,05 н. розчин;
- сульфатна кислота H_2SO_4 , 1 н. розчин;
- індикатор роданід амонію або калію, 10 %-вий водний розчин.

Порядок роботи

100 мл досліджуваної водного розчину підкислити додаванням 4 мл 1 н. розчину сульфатної кислоти і титрувати комплексом при 50 °С.

в) Визначення вмісту заліза(III) з індикатором пірокатехіновим фіолетовим (оберненим титруванням)

Надлишок комплексону відтитровують розчином сульфату міді у присутності індикатора пірокатехінового фіолетового.

Порядок роботи

До слабкокислого розчину солі тривалентного заліза, який аналізують, і містить до 25 мг заліза, додати в надлишку комплексон, розбавити до 100-200 мл і при постійному перемішуванні додати в достатній кількості *піридин* (3-10 мл) або уротропін. Потім додати пірокатехіновий фіолетовий і відтитрувати 0,1 н. розчином сульфату міді до появи інтенсивно синього забарвлення (перехід забарвлення дуже чіткий).

г) Визначення з комплексом IV (1,2 діамінциклогексан-N, N, N', N' - тетраоцтовою кислотою)

Порядок роботи

До розчину, що аналізують, додати в достатній кількості комплексон IV і довести об'єм розчину до 150-300 мл дистильованою водою.

При перемішуванні нейтралізувати розчин піридином (або уротропіном) до слабкокислого середовища (рН=6-7). Титрувати сіллю цинку до переходу синього (зелено-синього) забарвлення у фіолетове або червоне. Відтінки переходу забарвлення залежать від концентрації заліза.

1 мл 0,1 н. розчину комплексону IV відповідає 0,2792 мг Fe.

Розчин уротропіну (буферний) – 200 г/л, довести до рН=5,5 додаванням 10% хлоридної кислоти.

Примітка. Титрування комплексом IV можна визначити залізо в кислому середовищі, наприклад з саліциловою кислотою, а після підлучення відтитрувати комплексом III інші елементи, які присутні в розчині (наприклад манган).

д) Визначення вмісту заліза(III) з мурексидом оберненим титруванням

Залізо(III) можна визначити у присутності індикатора мурексиду.

3. Реактиви:

- трилон Б, 0,05 н. розчин;
- сульфат цинку $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,05 н. розчин;
- індикатор мурексид (твердий полікристалічний);

– буферний аміачний розчин, рН=10.

Порядок роботи

10-20 мл розчину, який аналізується, перенести у колбу для титрування. Туди ж додати надлишок трилону Б (30 або 40 мл). Додати 10 мл аміачного буферного розчину, трохи твердого індикатору і відтитрувати надлишок комплексону розчином сульфату цинку (перехід забарвлення з яскраво-малинового до оранжево-жовтого). Розрахувати вміст заліза (III) аналогічно, за формулою, наведеною в частині а).

2.2.7. Катіон марганцю Mn^{2+}

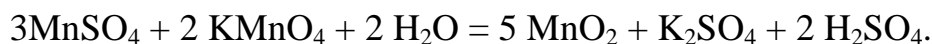
Манган є важливим елементом життєдіяльності усіх живих організмів [6]. Біологічна дія Мангану зумовлена його здатністю до комплексоутворення з оксиген- та нітрогенвмісними лігандами ферментів, гормонів та вітамінів. Завдяки цьому він впливає на жировий, білковий та вуглеводний обмін. Він впливає на мінеральний обмін: солі мангану сприяють засвоєнню фосфору і кальцію, беруть участь у засвоєнні йоду та синтезі гормонів щитовидної залози. У комбінації з солями Купруму Манган стимулює процеси кровотворення. Солі Мангану входять до складу багатьох полівітамінів із мікроелементами. Широке застосування у медичній практиці має калій перманганат. Розчини $KMnO_4$ з масовою часткою 0,01-0,1% використовують в урології та гінекології для полоскань і спринцювань, для промивання шлунка при отруєннях; розчини більш високих концентрацій (0,1-0,5%) - для промивання ран. При опіках першого ступеня рекомендують обробляти поверхню розчином $KMnO_4$ з масовою часткою 2,5-4%. Сполуки Мангану виявляють протівірусну, протипухлинну, антимікробну дію, а також активують ферментативні системи. Манган входить до складу лікарських препаратів, які виявляють антимікробну, припікальну, в'язучу, протикаріозну дію. Як мікроелемент Манган входить до складу багатьох полівітамінівних препаратів. Сполуки марганцю(II) використовують у складі мікроелементних композицій для живлення рослин та тварин. У надлишку вони можуть проявляти токсичні властивості. Можливі сполуки Mn^{2+} як об'єкти аналізу перераховано нижче.

Формула сполуки	Назва	Молярна маса, г/моль	Зовнішній вигляд
$MnBr_2$	Бромід марганцю(II)	214,76	Світло-рожеві кристали тригональної форми
$MnBr_2 \cdot 4H_2O$	Бромід марганцю(II) тетрагідрат	286,82	Світло-рожеві кристали моноклінної форми
$MnCO_3$	Карбонат марганцю(II)	114,95	Коричневий аморфний порошок або рожевий з кристалами ромбічної форми
$MnCl_2$	Хлорид марганцю(II)	125,84	Рожеві кристали кубічної форми, що розпливаються на повітрі
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	Хлорид марганцю(II) тетрагідрат	197,90	Рожеві кристали моноклінної форми, що розпливаються на повітрі
$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Нітрат марганцю(II) гексагідрат	287,04	Безбарвні або світло-рожеві кристали
MnO	Оксид марганцю(II)	70,94	Зелений порошок, кубічної форми кристали
Mn_3O_4	Оксид марганцю(II, III) - змішаний оксид	328,81	Чорний порошок, тетрагональної або ромбічної форми кристали
$Mn(OH)_2$	Гідроксид марганцю(II)	88,95	Світло-рожеві кристали тригональної форми або аморфний
$Mn_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$	Ортофосфат марганцю(II) тригідрат	408,80	Рожеві кристали, ромбічної форми
$MnSO_4$	Сульфат марганцю(II)	151,00	Світло-рожеві кристали ромбічної форми
$MnSO_4 \cdot H_2O$	Сульфат марганцю(II) гідрат	169,02	Світло-рожеві кристали моноклінної форми
$MnSO_4 \cdot 7H_2O$	Сульфат марганцю(II) гептагідрат	277,10	Рожеві кристали ромбічної чи моноклінної форми

Визначення Mn^{2+} методом перманганатометрії

1. Принцип методу

Солі Mn^{2+} окислюються розчином $KMnO_4$ у нейтральному або слабколужному середовищі до MnO_2 , при цьому $KMnO_4$ відновлюється також до MnO_2 :



Оксид марганцю(IV) при титруванні виділяється у вигляді бурого осаду, що, в свою чергу, затрудняє визначення точки еквівалентності, яке потребує особливої техніки роботи.

Реакція між KMnO_4 і Mn^{2+} відбувається вже в слабкокислому середовищі. З рівняння слідує, що для зміщення рівноваги вправо необхідно зменшити концентрацію H^+ . Проте в лужному середовищі протікає побічна реакція, що приводить до утворення $\text{MnO}(\text{OH})_2$. Тобто якщо до розчину додати луг, то частина Mn^{2+} окислиться не титрантом KMnO_4 , а киснем повітря, внаслідок чого результати титрування будуть невірними. Тому розчин для титрування повинен мати рН біля 5-6.

Особливість цього визначення полягає в тому, що осад MnO_2 , який утворюється в результаті реакції, має кислотний характер, тому може частково утворювати солі з деякими основами чи помітно адсорбувати катіони деяких основ. Якщо в розчині присутні катіони Mn^{2+} (на початку титрування), то вони в значній мірі зв'язуються MnO_2 і разом з ним переходять в осад. Окислення перманганатом іонів Mn^{2+} що знаходяться в осаді відбувається дуже повільно, і кінець титрування визначається нечітко.

Для того, щоб вивести з осаду і перевести в розчин іони Mn^{2+} , необхідно ввести в розчин інший катіон, який би витіснив іони Mn^{2+} :



Найкращі результати порівняно з іншими досягається при використанні йони Zn^{2+} , тобто при титруванні Mn^{2+} перманганатом калію в розчині повинні бути присутні іони Zn^{2+} .

Ці дві характерні особливості методу показують, що для титрування Mn^{2+} перманганатом калію необхідно знизити концентрацію іонів H^+ і ввести в розчин іони Zn^{2+} . Вказані вимоги можна виконати одночасно, додаючи до кислого розчину перед титруванням оксид цинку так, щоб утворився осад на дні колби.

2. Посуд та пристосування:

- мірна колба на 500 мл;

- 2 конічні колби на 250 мл для титрування;
- бюретка на 50 мл;
- піпетка на 20 мл;
- штатив;
- промивалка з дистильованою водою;
- аналітичні терези;
- годинникове скельце;
- циліндр чи дозатор;
- нагрівальний пристрій.

3. Реактиви:

- оксид цинку;
- розчин KMnO_4 з встановленою нормальністю (0,05 н.).

4. Порядок роботи

Наважку об'єкту для аналізу розрахувати таким чином, щоб одержати 100 мл приблизно 0,05 н. розчину за формулою:

$$m = C \cdot M_E \cdot V;$$

де: m – наважка, г;

C – нормальна концентрація розчину солі, моль-екв/л;

M_E – еквівалентна маса солі;

V – об'єм мірної колби для приготування розчину, л.

Наважку кількісно перенести з годинникового скельця в мірну колбу на 100 мл. В колбу для титрування піпеткою перенести аліквотну (20 мл) частину розчину солі Mn^{2+} , додати 250-300 мл гарячої (киплячої) дистильованої води ($\text{pH} \approx 5-6$). Потім внести трохи ZnO (щоб утворився осад на дні колби) і почати процес титрування. Після додавання кожної порції KMnO_4 вміст колби перемішати. У зв'язку з утворенням бурого осаду MnO_2 важко помітити появу рожевого забарвлення від надлишку KMnO_4 . Тому після приливання кожної порції розчину KMnO_4 потрібно почекати деякий час, поки MnO_2 не почне осідати і не буде помітно забарвлення розчину над осадом.

Титрування вважається закінченим, коли прозорий розчин над осадом забарвлюється в блідо-рожевий колір від останньої краплі KMnO_4 . При титруванні треба слідкувати, щоб рідина в колбі була нагріта майже до кипіння $70-80\text{ }^\circ\text{C}$ (при відстоюванні розчину його ставлять на водяну баню або на електроплитку). Якщо титрувати повільно (по краплям), то це займе багато часу, тому перше титрування виконати приблизно, додаючи KMnO_4 порціями по 1-2 мл.

При другому титруванні додати майже всю необхідну кількість робочого розчину KMnO_4 , а останні 1-2 мл додати повільно, по краплям. Точне титрування повторити 2-3 рази.

Процентний вміст марганцю в перерахунку на MnO в об'єкті аналізу обчислюється за формулою:

$$\% \text{ MnO} = \frac{0,6 \cdot C(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) \cdot M_E(\text{MnO}) \cdot V_{\text{колби}}}{10 \cdot V_{\text{проби}} \cdot m},$$

де: $C(\text{KMnO}_4)$ – нормальність розчину KMnO_4 , моль-екв/л;

$V(\text{KMnO}_4)$ – об'єм розчину KMnO_4 , використаного для титрування, мл;

$M_E(\text{MnO})$ – еквівалентна маса оксиду марганцю (II), 35,47 г/моль-екв;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм колби, мл;

$V_{\text{проби}}$ – об'єм піпетки, якою відбирають пробу, мл.

0,6 – коефіцієнт перерахунку:

m – маса вихідного об'єкту аналізу.

При обчисленні результатів потрібно враховувати, що нормальність розчину KMnO_4 встановлена за щавлевою кислотою і відповідно еквівалентна маса його рівна:

$$M_E(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{5}.$$

А при титруванні Mn^{7+} перманганат калію відновлюється тільки до Mn^{4+} ,

тобто $M_E(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{3}.$

Тому нормальність розчину KMnO_4 при визначенні Mn^{2+} має $3/5$ нормальності, встановленій за щавлевою кислотою. Тому при обчисленні результатів аналізу необхідно нормальність розчину KMnO_4 , встановлену по щавлевій кислоті, помножити на коефіцієнт $3/5 = 0,6$.

Гравіметричне визначення марганцю в вигляді фосфату амонію-марганцю

1. Принцип методу

Метод базується на осадженні з слабколужного середовища, що містить надлишок амонійних солей, фосфату амонію-марганцю з наступним прокалюванням його при температурі $1050\text{ }^\circ\text{C}$, при цьому вагова форма відповідає формулі подвійної солі $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

2. Посуд та пристосування:

- хімічний стакан на 200-250 мл;
- піпетка для дозування аміаку;
- промивалка;
- фарфоровий тигель;
- муфельна шафа;
- повітряний термостат;
- годинникове скельце;
- аналітичні терези;
- нагрівальний пристрій.

3. Реактиви:

- хлорид амонію NH_4Cl (твердий);
- гідрогенфосфат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$;
- хлоридна кислота HCl (концентрована);
- водний розчин амоніаку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (5%-вий);
- нітрат амонію NH_4NO_3 , 10%-вий розчин.

4. Порядок роботи:

До 100-200 мл кислого розчину, що містить біля $0,001\text{ г/мл}$ Mn^{2+} і не містить сторонні речовини, додати 20 г NH_4Cl і 1-2 г $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. Нагріти розчин до

кипіння, додати концентровану HCl до просвітлення розчину (щоб попередити гідроліз), а потім прилити по краплям при перемішуванні розбавлений розчин аміаку. Коли почне утворюватися осад, припинити додавання аміаку і перемішувати до утворення кристалічного осаду. Після цього краплями додати аміак до повного осадження. Розчин з осадом охолодити у крижаній воді і залишити на 2-3 год. Після цього відфільтрувати через паперовий фільтр, осад промити 10%-ним розчином NH_4NO_3 .

Висушити фільтр, прожарити спочатку при низькій температурі до вигорання вуглецю фільтру, а потім при 1050 °С. Встановлено, що вказаним методом можна визначити марганець в кількостях 0,0066-0,1994 г Mn із відносною погрішністю 0,07 %.

Титриметричні методи визначення марганцю(II)

Визначення марганцю проводять двома методами:

1. Відбирають аліквоту 10-20 мл, створюють у ній концентрацію азотної кислоти 10-15%, нагрівають розчин на піщаній бані і вносять 0,5 г NaBiO_3 , кип'ять для окислення марганцю(II) у (VII). Потім розчин, забарвлений у рожевий колір, охолоджують до 17-20 °С, фільтрують через паперовий фільтр, промиваючи осад вісмутату розведеною азотною кислотою (2-3 %). Фільтрат титрують 0,25 н. розчином солі Мора до зникнення рожевого забарвлення.

Вміст марганцю розраховують за формулою:

$$\% \text{ Mn} = \frac{0,1 \cdot M_E(\text{Mn}) \cdot V_c \cdot C_c \cdot V_{\text{колби}} \cdot 100}{1000 \cdot V_a \cdot g},$$

де: $M_E(\text{Mn})$ – еквівалентна маса марганцю, 11 г/г-екв;

V_c – об'єм солі Мора, витрачений на титрування, мл;

C_c – нормальність солі Мора, г-екв/дм³;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм колби, мл;

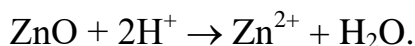
V_a – об'єм аліквоти, мл;

g – наважка, г;

0,1 – поправочний коефіцієнт.

Метод прямого титрування

Метод прямого титрування застосовують у випадку, коли досліджувана сполука розчиняється у розведеній хлоридній кислоті. Відбирають аліквоту 10-20 мл, додають надлишок ZnO (1-2 г) для нейтралізації надлишку H⁺:



Потім до аліквоти приливають 100 мл дистильованої H₂O і кип'ятять розчин на газовому пальнику. Титрують гарячий розчин стандартним 0,1 н. розчином KMnO₄ до появи слабко-рожевого забарвлення та випадання осаду MnO₂. При цьому іони марганцю(II) окислюються до марганцю(IV):



Вміст марганцю розраховують за формулою:

$$\% \text{ Mn} = \frac{0,6 \cdot M_{\text{E}}(\text{Mn}) \cdot V_{\text{K}} \cdot C_{\text{K}} \cdot V_{\text{колби}} \cdot 100}{1000 \cdot V_{\text{a}} \cdot g},$$

де: $M_{\text{E}}(\text{Mn})$ – еквівалентна маса марганцю, 27,5 г/г-екв;

V_{K} – об'єм KMnO₄, витрачений на титрування, см³;

C_{K} – нормальність KMnO₄, г-екв/дм³;

V_{K} – об'єм колби, мл;

V_{a} – об'єм аліквоти, мл;

g – наважка, г;

0,6 – поправочний коефіцієнт.

2.2.8 Катіон алюмінію Al³⁺

Алюміній є одним із достатньо поширених елементів земної кори. Але вміст Алюмінію в організмі людини становить всього 1·10⁻¹⁵%. Алюміній концентрується у сироватці крові, легенях, печінці, кістках, нирках, входить до структури оболонки нервових клітин головного мозку людини, бере участь у формуванні епітеліальної та сполучної тканин, процесах регенерації кісткової тканини, в обміні фосфору. Препарати Алюмінію мають в'язучу, протизапальну, кровоспинну та протимікробну дію. Фармакологічна дія солей Алюмінію

базується на тому, що катіони Al^{3+} утворюють з білками комплекси у вигляді гелів. Це призводить до загибелі мікробних клітин і зменшує вираженість запальної реакції. Гель алюміній гідроксиду входить до складу лікарського препарату Альмагель, який застосовують при виразках шлунку та дванадцятипалої кишки, гострих та хронічних гіперацидних гастритах [6].

Сполуки Алюмінію в більшості малорозчинні, за винятком солей сильних кислот, нітриту та ацетату. Гідратовані форми солей Алюмінію застосовують з різною метою. Так, алюміній сульфат використовують для очищення води. Солі у розчині досить сильно гідролізують, що потрібно враховувати при проведенні кількісних визначень його вмісту. Нижче перераховано можливі об'єкти аналізу, що містять вказаний катіон.

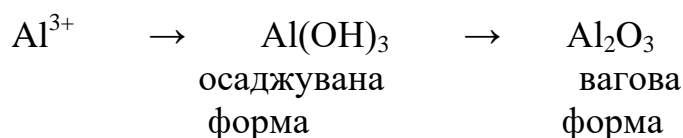
Формула сполуки	Назва	Молярна маса, г/моль	Зовнішній вигляд
$AlBr_3$	Бромід алюмінію	266,69	Безбарвні розпливчасті кристали
$AlBr_3 \cdot 6H_2O$	Бромід алюмінію гексагідрат	374,78	Безбарвні розпливчасті кристали
$AlCl_3$	Хлорид алюмінію	133,34	Білий, тригональної або моноклінної форми
$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	Хлорид алюмінію гексагідрат	241,43	Безбарвні розпливчасті кристали гексагональної форми
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Нітрат алюмінію нонагідрат	375,13	Безбарвні розпливчасті кристали ромбічної форми
Al_2O_3	Оксид алюмінію	101,96	Безбарвний, гексагональної або кубічної форми
$Al(OH)_3$	Гідроксид алюмінію	78	Білого кольору, моноклінної форми
$Al_2(SO_4)_3$	Сульфат алюмінію	342,15	Білий порошок
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	Сульфат алюмінію нонагідрат	504,29	Безбарвний, моноклінної форми
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	Сульфат алюмінію октадекагідрат	666,42	Безбарвний, моноклінної форми

Для кількісного визначення вмісту алюмінію використовують гравіметричний та комплексонометричний методи[7] та метод фторометрії.

Гравіметричне визначення

1. Принцип методу:

Метод визначення Al в вигляді вагової форми Al_2O_3 - один з найбільш поширених. Суть його полягає в тому, що до гарячого розчину солі алюмінію додають хлорид амонію NH_4Cl і осаджують Al^{3+} розчином аміаку. Надлишок розчину аміаку може частково розчинити осад амфотерного гідроксиду алюмінію $Al(OH)_3$. Тому Al^{3+} осаджують розведеним 2 %-ним розчином аміаку, додаючи його по краплям (і тільки до появи слабкого запаху). Крім того, додають до розчину хлорид амонію. Щоб запобігти використанню надлишку $NH_3 \cdot H_2O$, інколи до розчину додають індикатор – метиловий червоний і закінчують додавання аміаку при зміні забарвлення з червоного на жовте ($pH \approx 6,2$). Наявність в розчині хлориду амонію та нагрівання необхідні для того, щоб осад не пептизувався. Осад також промивають гарячим розчином електроліту – коагулятора, інакше $Al(OH)_3$ буде пептизуватися і проходити через фільтр.



Прожарювання проводять при 1000 °С.

2. Посуд та пристосування:

- хімічний стакан на 200-250 мл;
- піпетка для дозування аміаку;
- промивалка;
- фарфоровий тигель;
- муфельна шафа;
- повітряний термостат;
- годинникове скельце;
- аналітичні терези;
- нагрівальний пристрій.

3. Реактиви:

- 10 %-вий розчин NH_4Cl ;
- 2 %-вий водний розчин амоніаку;

- індикатор метиловий червоний;
- 3 %-вий розчин NH_4NO_3 ;
- паперовий фільтр “червона” або “чорна” смужка;
- 2 н. розчин хлоридної кислоти HCl .

4. Порядок роботи

Осадження. В хімічний стакан кількісно перенести наважку об'єкту аналізу, розрахунок якої враховує, що $\text{Al}(\text{OH})_3$ аморфний осад, певну кількість розчину солі Al^{3+} (0,1-0,15 г Al), розчинити у дистильованій воді чи іншому розчиннику, залежно від його природи. Розчин розбавити водою до 120-140 мл, додати 5 мл і нагріти майже до кипіння (90 °C). Потім обережно осадити Al^{3+} 2 %-вим розчином амоніаку, додаючи його по краплям (до появи слабкого запаху) і добре перемішуючи розчин. Для того щоб запобігти розчиненню амфотерного $\text{Al}(\text{OH})_3$, додати до розчину 1-2 краплі метилового червоного і потім прилити 2 %-вий розчин NH_4OH до зміни забарвлення на жовте від однієї краплі. Закінчивши осадження, стакан з осадом витримати 3-5 хв. при слабкому нагріванні.

Фільтрування й промивання осаду. Для запобігання пептизації осаду $\text{Al}(\text{OH})_3$ його фільтрування й промивання провести при близько 90 °C. Для цього стакан з осадом потрібно постійно тримати на гарячій водяній бані. Для фільтрування потрібен незолений фільтр для аморфних осадів (“чорна” або “червона” смужка) діаметром 70-90 мм.

Коли розчин над осадом провітліє, декантувати його на фільтр, не скаламучуючи осад. Промити осад в стакані шляхом декантації, використовуючи як промивну рідину, розведений розчин електроліту-коагулянту (до 500 мл води додати 15 мл 3%-ного розчину NH_4NO_3 та 10-15 крапель 2 %-вого розчину амоніаку). Промивання повторити 4-5 разів, наливаючи в стакан приблизно по 50 мл киплячої промивної рідини. Потім кількісно перенести осад на фільтр і продовжити промивати гарячою промивною рідиною до негативної реакції фільтрату на іони Cl^- (проба з AgNO_3 в присутності HNO_3).

Для перевірки повноти осадження Al^{3+} використати фільтрат після декантації розчину з осаду на фільтр. Додати до нього 5 крапель 2 н. HCl , нагріти

до кипіння і додати по краплям 2 %-вий розчин амоніаку до появи слабого запаху. Якщо через 5 хв. після цього розчин не помутніє, то повнота осадження досягнута.

Висушування і прожарювання. Фільтр з осадом висушити в повітряному термостаті, перенести у зважений тигель, озолити фільтр і прожарити осад в муфельній печі. Потім тигель охолодити і зважити.

Процентний вміст алюмінію в перерахунку на Al_2O_3 в об'єкті аналізу обчислити за формулою:

$$\% Al_2O_3 = \frac{m(\text{прожареного осадку}) \cdot 100\%}{m(\text{наважкивихідної речовини})}$$

Визначення методом фторометрії

Іони F^- в водних розчинах утворюють стійкі комплексні сполуки з іонами алюмінію, заліза, кремнію, урану та іншими. Фторид алюмінію розчинний у воді, але майже не дисоціює і не гідролізує, тоді як розчини, наприклад, $Al(NO_3)_3$ або $AlCl_3$ внаслідок гідролізу мають кислу реакцію за метиловим червоним. Такі розчини можна титрувати робочим розчином NaF . При цьому утворюється малодисоційований $Na_3[AlF_6]$ і в точці еквівалентності спостерігається перехід забарвлення метилового червоного.

Трилонометричне визначення Al^{3+}

1. Принцип методу:

Іони Al^{3+} утворюють з трилоном Б стійкий комплекс ($K = 1,35 \cdot 10^{16}$), де співвідношення $Me: \text{комплексон}$ 1:1. Титрування Al^{3+} проводять при $pH > 4,2$. Пряме титрування виконують у гарячих розчинах, оскільки аквакомплекси алюмінію кінетично інертні, і гідратна оболонка заміщується на трилон Б тільки при нагріванні. Краще використовувати зворотне титрування. Надлишок трилону Б відтитрують сульфатом міді(II) у присутності індикатора мурексиду.

2. Реактиви:

- трилон Б, 0,05 N стандартний розчин;
- сульфат міді(II), 0,02 н. стандартний розчин;
- ацетат амонію, 50 %-вий розчин;

– індикатор, мурексид (суміш з NaCl 1:99).

3. Порядок роботи

Наважку солі алюмінію, що містить орієнтовно 10-20 мг Al^{3+} , розчинити в мірній колбі на 50 мл. Аліквотну частину (10 мл) відібрати піпеткою і внести в колбу для титрування. Із бюретки додати 10 мл розчину трилону Б і розбавити водою до 50 мл. До утвореного розчину додати 5 мл розчину ацетату амонію (рН 5-6), нагріти до утворення пари протягом 5 хв., охолодити, додати на кінчику шпателя 20-30 мг мурексиду і титрувати розчином сульфату міді(II) до зміни забарвлення розчину із фіолетового на зелено-жовте, стійке не менше 30 с.

Вміст алюмінію в перерахунку на Al_2O_3 обчислити за формулою:

$$\%Al_2O_3 = \frac{[C_{тр} \cdot V_{тр} - C(CuSO_4) \cdot V(CuSO_4)] \cdot M_E(Al_2O_3) \cdot V_{колби} \cdot 100\%}{m_{солі} \cdot V_{піпетки} \cdot 1000},$$

де: $C_{тр}$ – нормальність трилону Б, моль-екв/л;

$V_{тр}$ – об'єм розчину трилону Б, доданий перед початком титрування, мл;

$C(CuSO_4)$ – нормальність розчину сульфату міді(II), моль-екв/л;

$V(CuSO_4)$ – об'єм розчину сульфату міді(II), витрачений на титрування надлишку трилону Б, мл;

$M_E(Al_2O_3)$ – еквівалентна маса алюмінію, $E(Al_2O_3) = M(Al_2O_3)/2 = 50,98$ г/моль-екв;

$V_{колби}$ – об'єм мірної колби, мл;

$m_{солі}$ – наважка солі, г;

$V_{піпетки}$ – об'єм піпетки, мл.

2.2.9. Катіони лужноземельних металів (Ca^{2+} , Sr^{2+}) та Mg^{2+}

У сучасній фармації нараховують близько двадцяти лікарських препаратів, які містять катіони Кальцію [6]. Як аніони ці сполуки мають залишки органічних і неорганічних кислот. Серед препаратів, які містять Кальцій, найпоширенішим є кальцію хлорид (Calcii chloridum) $CaCl_2 \cdot 6H_2O$, який зменшує проникність судин, зумовлює протиалергічну, діуретичну та протизапальну дію. Кальцію глюконат (Calcii gluconas) $[HO-CH_2-(CHOH)_4-COO]_2Ca \cdot H_2O$ та кальцію лактат (Calcii lactas)

$[\text{CH}_3\text{-CH}(\text{OH})\text{-COO}]_2\text{Ca}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ за фармакологічною дією схожі на кальцію хлорид, однак виявляють меншу подразливу дію, тому їх застосовують також для внутрішньом'язового введення. Кальцекс (Calcex) - комплексна сіль гексаметилентетраміну та кальцію хлориду. Цей препарат виявляє антимікробну, протизапальну та сенсibiliзувальну дію - його застосовують при застудних захворюваннях. Кальцію карбонат осаджений (Calcii subcarbonas praecipitatus) CaCO_3 виявляє виражену антацидну та адсорбivну активність. Сетлерс (Setlers) містить CaCO_3 та $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Це комбiнований препарат, який зумовлює швидку антацидну дію, усуває печію. Сульфат кальцію (палений гіпс) $2\text{CaSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ застосовують для гіпсових пов'язок і в зубопротезній практиці. Кальцію гідроксид $\text{Ca}(\text{OH})_2$ входить до складу цементу Кальцемін і пасти Кальцемін-паста, які застосовують у стоматології як матеріал для пломбування. Кальцію оксид CaO є складовою частиною цементу Силіцин, який також застосовують у стоматології.

У медичній практиці магній входить до складу кровозамінних лікарських препаратів, які виявляють заспокійливу, снодійну, протисудомну, антацидну, знеболювальну, сечогінну, спазмолітичну та жовчогінну дію. Як макроелемент він входить до складу полівітамінних препаратів. У медичній практиці застосовують магній оксид, гідроксид, пероксид, карбонат, силікат та фосфат. MgO є одним із основних компонентів антацидних лікарських препаратів, що застосовують для зниження підвищеної кислотності шлункового соку. Магній пероксид складається з суміші Магній оксиду та пероксиду ($\text{MgO} + \text{MgO}_2$). Його застосовують при диспепсії, бродінні у шлунку та кишечнику, діареї. Такі препарати, як Алмагель, Ривалокс, Алюмаг, містять Магній оксид, гель алюмінію гідроксиду з додаванням D-сорбіту. Їх застосовують при виразках шлунка та дванадцятипалої кишки. Магній сульфат кристалізується у вигляді гептагідрату - $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, застосовують як речовину, що чинить заспокійливу, протисудомну, спазмолітичну, проносну та жовчогінну дію. Магній карбонат основний (Magnesii subcarbonas) є сумішшю Магній гідроксиду та карбонату, яка відповідає такому складу: $\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 4\text{MgCO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ і виявляє антацидну, легку проносну, а при місцевому застосуванні - адсорбційну дію. Біла магнезія (Magnesii alba) відповідає

складу $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ і міститься, зокрема, в зубному порошку. Магній фосфат ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$) входить до складу Мареліну, який сприяє виведенню сечової кислоти та видаленню сечових конкрементів. М. силікат ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) застосовується як тальк.

Застосовують радіоактивні ізотопи Стронцію у медицині для променевої терапії, в офтальмології як радіоактивні мітки в діагностичних радіофармацевтичних препаратах і медико-біологічних дослідженнях.

Сполуки лужноземельних металів та магнію входять до складу більшості мінералів земної кори, містяться у речовинах сільськогосподарського та господарського використання. Перелік деяких можливих об'єктів для аналізу представлено в таблиці.

Формула сполуки	Назва	Молярна маса, г/моль	Зовнішній вигляд
CaB_4O_7	Тетраборат кальцію	195,32	Безбарвні скловидні кристали
CaBr_2	Бромід кальцію	199,90	Безбарвні розпливчасті голчасті кристали
$\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Бромід кальцію гексагідрат	308,00	Безбарвні кристали тригональної форми
CaCO_3	Карбонат кальцію (арагоніт) (кальцит)	100,09	Безбарвні ромбічні кристали Безбарвні тригональні кристали
CaCl_2	Хлорид кальцію	110,99	Безбарвні розпливчасті кристали ромбічної форми
$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Хлорид кальцію гексагідрат	219,08	Безбарвні розпливчасті кристали тригональної форми
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	Гідрокарбонат кальцію	162,11	Безбарвні ромбічної форми кристали
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Дигідроортофосфат кальцію гідрат	252,07	Безбарвні розпливчасті кристали триклинної форми
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Гідроортофосфат кальцію дигідрат	172,09	Безбарвні кристали моноклінної форми
CaI_2	Йодид кальцію	293,89	Жовтувато-білі розпливчасті пластини
$\text{CaI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Йодид кальцію гідрат	401,98	Безбарвні розпливчасті кристали тригональної форми
$\text{Ca}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Нітрит кальцію, гідрат	150,11	Безбарвні розпливчасті кристали гексагональної форми

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Нітрат кальцію	164,09	Безбарвні кубічні кристали
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Нітрат кальцію тетрагідрат	236,15	Безбарвні розпливчасті кристали моноклінної форми
CaO	Оксид кальцію	56,08	Безбарвні кубічної форми кристали
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Гідроксид кальцію	74,09	Безбарвні кристали гексагональної форми
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3$	Ортофосфат кальцію	310,18	Безбарвні кристали тригональної форми
$\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Сульфит кальцію дигідрат	156,17	Безбарвні кристали гексагональної форми
CaSO_4	Сульфат кальцію	136,14	Безбарвні кристали ромбічної чи моноклінної форми
$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	Сульфат кальцію гемігідрат	145,15	Безбарвні кристали ромбічної чи тригональної форми
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Сульфат кальцію дигідрат	172,17	Безбарвні кристали моноклінної форми
CaSiO_3	Метасилікат кальцію	116,16	Безбарвні моноклінної форми кристали
Ca_2SiO_4	Ортосилікат кальцію	172,24	Безбарвні кристали
$\text{SrB}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Тетраборат стронцію тетрагідрат	314,92	Безбарвні голчасті кристали
SrBr_2	Бромід стронцію	247,44	Безбарвні кристали ромбічної форми
$\text{SrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Бромід стронцію гексагідрат	355,53	Безбарвні кристали тригональної форми
SrCO_3	Карбонат стронцію	147,63	Безбарвні ромбічні кристали
SrCl_2	Хлорид стронцію	158,53	Безбарвні кристали кубічної форми
$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Хлорид стронцію гексагідрат	266,62	Безбарвні кристали тригональної форми
SrHPO_4	Гідроортофосфат стронцію	183,60	Безбарвні кристали ромбічної форми
SrI_2	Йодид стронцію	341,43	Безбарвні кристали
$\text{SrI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Йодид стронцію гексагідрат	449,52	Безбарвні або світло-жовті кристали тригональної форми
$\text{Sr}(\text{NO}_2)_2$	Нітрит стронцію	170,63	Безбарвні кристали
$\text{Sr}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Нітрит стронцію, гідрат	197,45	Безбарвні кристали гексагональної форми
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Нітрат стронцію	211,63	Безбарвні кубічні кристали
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Нітрат стронцію тетрагідрат	283,69	Білі кристали моноклінної форми

SrO	Оксид стронцію	103,62	Світло-сірі або безбарвні кубічної форми кристали
Sr(OH)_2	Гідроксид стронцію	121,64	Білий порошок
$\text{Sr(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Гідроксид стронцію октагідрат	121,64	Білий порошок
SrSO_3	Сульфит стронцію	167,68	Безбарвні кристали
SrSO_4	Сульфат стронцію	183,68	Безбарвні кристали ромбічної форми
MgCO_3	Карбонат магнію	84,32	Безбарвні кристали тригональної форми
$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Карбонат магнію тригідрат	138,37	Білі кристали голчастої форми
$\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Карбонат магнію пентагідрат	174,40	Білі моноклінної форми кристали
MgCl_2	Хлорид магнію	95,22	Білі кристали гексагональної форми
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Хлорид магнію гексагідрат	203,31	Безбарвні розпливчасті кристали моноклінної форми
$\text{Mg(HCO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Гідрокарбонат магнію дигідрат	150,38	Безбарвні кристали ромбічної форми
$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Гідроортофосфат марганцю тригідрат	174,33	Білі кристали ромбічної форми
$\text{MgHPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Гідроортофосфат марганцю гептагідрат	246,39	Білі кристали моноклінної форми
MgI_2	Йодид магнію	278,12	Білі розпливчасті пластинки
$\text{Mg(NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Нітрат магнію дигідрат	184,35	Безбарвні кристали
$\text{Mg(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Нітрит магнію гексагідрат	256,41	Безбарвні кристали моноклінної форми
MgO	Оксид магнію	40,31	Білі кристали кубічної форми
Mg(OH)_2	Гідроксид магнію	58,32	Безбарвні кристали тригональної форми
$\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Гідроксид-карбонат магнію тригідрат	196,60	Білі ромбічні кристали
$3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Гідроксид-карбонат магнію тригідрат	365,33	Білі ромбічні кристали
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Ортофосфат магнію октагідрат	406,99	Білі кристали моноклінної форми
$\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Сульфит магнію	212,46	Білі кристали

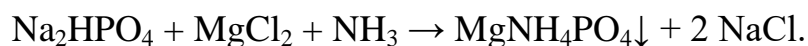
	гексагідрат		
MgSO ₄	Сульфат магнію	120,37	Білі кристали ромбічної форми
MgSO ₄ · 7H ₂ O	Сульфат магнію гептагідрат	246,48	Безбарвні кристали ромбічної або моноклінної форми
MgSiO ₃	Метасилікат магнію	100,39	Білі моноклінної форми кристали
Mg ₂ Si ₄ O ₁₁ · H ₂ O	Тетрасилікат магнію гідрат	379,28	Білі кристали моноклінної чи ромбічної форми

Для кількісного визначення вмісту (Ca²⁺, Sr²⁺) та Mg²⁺ використовують гравіметричний та титриметричний (комплексометрія та перманганатометрія) методи [3, 5, 7].

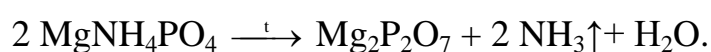
Гравіметричне визначення

1. Принцип методу:

Гравіметричне визначення вмісту лужноземельних металів та магнію полягає у осадженні їх із розчину у вигляді малорозчинних сполук, прокалюванні одержаного осаду і встановленні маси вагової форми. Як правило, рекомендують осаджувати Ca²⁺ у вигляді CaCrO₄ (ДР=2,3·10⁻⁹); CaC₂O₄ (ДР=2,3·10⁻⁹); Ca₃(PO₄)₂ (ДР=2,0·10⁻²⁹); Sr²⁺ – у вигляді Sr₃(PO₄)₂ (ДР=2,0·10⁻³¹); SrCO₃ (ДР=1,1·10⁻¹⁰); Mg²⁺ – у вигляді MgNH₄PO₄ (ДР=2,5·10⁻¹³); Mg(OH)₂ (свіжеосаджений) (ДР=6,0·10⁻¹⁰). Важливо відмітити, що хімічний склад осаджуваної форми і вагової форми при цьому найчастіше не співпадає і залежить від температури прожарювання осаду. Наприклад, CaC₂O₄ при прожарюванні може переходити у вагову форму CaCO₃ або CaO. Один із можливих варіантів виконання гравіметричного аналізу приведено нижче на прикладі кількісного визначення вмісту Mg²⁺ [3, с. 512]. Реакція осадження у цьому випадку відбувається згідно реакції:



Прокалювання осаду проводять при 1000-1050 °С, причому утворюється дифосфат магнію:



2. Посуд та пристосування:

- 2 хімічних стакани на 200-250 мл;
- піпетка для дозування аміаку;

- промивалка;
- фарфоровий тигель;
- муфельна шафа;
- повітряний термостат;
- годинникове скельце;
- аналітичні терези;
- нагрівальний пристрій.

3. Реактиви:

- 10 %-ний розчин $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$;
- хлоридна кислота HCl конц.;
- водний розчин амоніаку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1:5);
- концентрований розчин амоніаку $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- індикатор метиловий оранжевий;
- паперовий фільтр “біла” смужка.

4. Порядок работ:

В хімічний стакан кількісно перенести наважку об'єкту аналізу, з врахуванням того, що MgNH_4PO_4 – кристалічний осад і його потрібно одержати біля 0,5 г. Довести об'єм розчину в стакані дистильованою водою до 100-150 мл, підкислити концентрованою соляною кислотою до кислої реакції по метиловому оранжевому і нагріти до 30-50 °С. До теплого розчину додати 10 мл розчину гідрофосфату натрію. Якщо при цьому випадає осад, то розчинити його у хлоридній кислоті, потім повільно краплями нейтралізувати гідроксидом амонію (1:5), енергійно перемішуючи скляною паличкою, до появи осаду. Припинити додавання аміаку і деякий час енергійно перемішувати скляною паличкою, після чого додавати аміак до появи запаху, і, крім цього, ще 10 мл конц. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Розчин добре перемішати і залишити стояти на 4 год.

Осад відфільтрувати через фільтр “біла” смужка, перенести повністю зі стакану на фільтр і промити розведеним розчином аміаку (5 мл конц. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на 100 мл розчину). Осад з фільтром перенести у зважений фарфоровий тигель, висушити, прожарити при 1100 °С, охолодити у ексикаторі та зважити.

Процентний вміст оксиду магнію обчислити за формулою:

$$\% \text{MgO} = \frac{m_{\text{осаду}} \cdot 2M(\text{MgO}) \cdot 5 \cdot 100}{M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7) \cdot m_{\text{вихідної речовини}}},$$

де: $m_{\text{осаду}}$ – маса осаду, г;

$M(\text{MgO})$ – молярна маса оксиду магнію, 40,31 г/моль-екв;

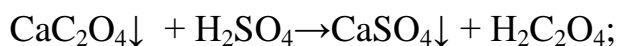
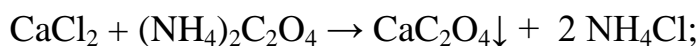
$M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)$ – молярна маса дифосфату магнію, 222,56 г/моль-екв;

$M_{\text{вихідної речовини}}$ – величина наважки вихідної речовини, г.

Титриметричне визначення методом перманганатометрії

1. Принцип методу

Метод визначення полягає у тому, що катіон металу (Ca^{2+} ; Sr^{2+}) осаджують у вигляді оксалату. Виділений осад розчиняють у сірчаній кислоті, а щавлеву кислоту, яка при цьому виділяється, відтитрують перманганатом калію у кислому середовищі:



Вказаний метод має перевагу в тому, що його можна використати для визначення кількісного вмісту кальцію в присутності магнію, наприклад в мінералі доломіті.

2. Посуд та пристосування:

- 2 конічні колби на 250 мл;
- стакан на 400 мл;
- бюретка на 50 мл;
- штатив;
- промивалка з дистильованою водою;
- аналітичні терези;
- воронка;
- годинникове скельце;
- циліндр чи дозатор;
- нагрівальний пристрій.

3. Реактиви:

- хлоридна кислота HCl (1:1);
- 5 %-вий розчин $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$;
- розчин $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1:20);
- індикатор метиловий червоний;
- розчин H_2SO_4 (1:4);
- розчин KMnO_4 з установленою нормальністю (0,1 н.).

4. Порядок роботи

Наважку об'єкту аналізу (біля 0,5 г), зважену на аналітичних терезах, кількісно перенести у конічну колбу на 250 мл, підкислити соляною кислотою до слабкокислої реакції по індикатору метиловому червоному (появи слабкорозевого забарвлення). Додати ще 0,5-1 мл надлишку HCl (1:1), нагріти до кипіння і додати 10 мл гарячого 5 %-вого розчину оксалату амонію. Суміш у колбі обережно прокип'ятити ще 1-2 хв., не допускаючи бурхливого кипіння, нейтралізувати розбавленим аміаком до зміни забарвлення індикатору на слабкожовтий, та залишити на 40 хв. Потім осад CaC_2O_4 відфільтрувати, збираючи фільтрат і промивні води в стакан на 400 мл. Воронку з фільтром помістити над конічною колбою, в якій проводилося осадження, проколоти фільтр скляною паличкою і змити осад з фільтра водою за допомогою промивалки. Фільтр і воронку обробити соляною кислотою (1:1), потім знову промити водою. Одержану суміш нагріти і осадити кальцій так, як описано вище. Шляхом переосадження оксалату кальцію досягається більш повне відокремлення кальцію від сторонніх домішок, наприклад, магнію. Коли осад оксалату кальцію відстоїться, його відфільтрувати, промити водою і перенести з фільтром в ту саму колбу, в якій проводилося осадження. У колбу налити 50-70 мл гарячої води (70-80 °C), 10-15 мл сірчаної кислоти (1:1) – шавлеву кислоту, що при цьому виділяється, відтитрувати 0,1 н. розчином перманганату калію до стійкого слабкорозевого забарвлення, стійкого протягом 1-2 хв.

Кількісний вміст оксиду кальцію обчислюють за формулою:

$$\% \text{CaO} = \frac{V(\text{KMnO}_4) \cdot C(\text{KMnO}_4) \cdot 0,028 \cdot 5 \cdot 100}{m},$$

де: $C(\text{KMnO}_4)$ – нормальність розчину KMnO_4 , моль-екв/л;

$V(\text{KMnO}_4)$ – об'єм розчину KMnO_4 , використаного для титрування, мл;

m – маса вихідного об'єкту аналізу, г.

Титриметричне визначення методом комплексометрії

Потрібно відмітити, що інколи пряме визначення неможливе внаслідок нечіткого переходу забарвлення індикатора еріохрому чорного Т в точці еквівалентності. В такому випадку ефективним прийомом є зворотне титрування, коли до досліджуваного розчину (в тому числі такого, що має кислу реакцію), додають надлишок трилону Б, буферний аміачний розчин і відтитровують розчином ZnSO_4 до зміни забарвлення індикатору з синього на винно-червоне.

Пряме титриметричне визначення з мурексидом

В конічну колбу для титрування (об'ємом 250-300 мл) внести 20 мл проби розчину сполуки кальцію, додати 2-3 мл 10 %-вого розчину NaOH і трохи індикатору мурексиду до появи рожевого забарвлення. Титрувати розчином трилону Б до переходу забарвлення розчину з рожевого до фіолетового. Титрування повторити тричі.

Розрахунок вмісту оксиду кальцію CaO проводять за формулою:

$$C(\text{CaO}) = \frac{V(\text{трилону Б}) \cdot C(\text{трилону Б}) \cdot M_E(\text{CaO}) \cdot V_{\text{колби}} \cdot 100\%}{V(\text{піпетки}) \cdot 1000 \cdot m_{\text{солі}}},$$

де: $V(\text{трилону Б})$ – об'єм розчину трилону Б, витрачений на титрування, мл;

$C(\text{трилону Б})$ – нормальність розчину трилону Б, моль-екв/л;

$M_E(\text{CaO})$ – еквівалентна маса алюмінію, $40,08/2=20,04$ г/моль-екв;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм мірної колби, мл;

$m_{\text{солі}}$ – наважка солі, г;

$V_{\text{піпетки}}$ – об'єм піпетки, мл.

2.2.10. Катіони Ni^{2+} та Co^{2+}

Біологічна роль Ніколу мало вивчена [6], але він виявлений в усіх рослинних та тваринних організмах і практично не накопичується (крім легень). Цей біометал активує декілька ферментативних систем (ангідразу, карбоксилазу, трипсин та ін.), стимулює синтез амінокислот у клітині, а в невисоких концентраціях підвищує активність ферменту пепсину та покращує діяльність ферментів кровотворення, що нормалізує вміст гемоглобіну у крові, покращує генерацію білків плазми. Як мікроелемент Ніколвходить до складу полівітамінних препаратів, таких, як Вітрум, Мега-Віте, Цевітам, Центрум тощо. Сполуки Ніколу виявляють протипухлинну, протимікробну, антибактеріальну, антивірусну, протизапальну та антисептичну, а також фунгіцидну дію. Солі Ніколу сприяють підвищенню врожайності рослин (особливо картоплі) та збільшенню вмісту алкалоїдів у лікарських рослинах (дурмані, беладоні). Спеціальні сталі з Ніколу використовують для виготовлення корозійностійкого медичного обладнання та інструментів.

Кобальт є елементом, необхідним для життя людини та тварин. Він входить до складу молекули ціанокобаламіну (жиророзчинний вітамін B_{12}), бере активну участь у ферментативних процесах та утворенні гормонів щитовидної залози, пригнічує обмін йоду, сприяє виділенню води нирками. Вітамін B_{12} є єдиним вітаміном, синтез якого здійснюється мікроорганізмами. Ні рослини, ні тканини тварин цією здатністю не володіють, а в шлунково-кишковому тракті людини існують такі бактерії.

Сполуки Ni^{2+} та Co^{2+} переважно малорозчинні, за винятком солей сильних мінеральних кислот, нітриту та ацетату. Властивості катіонів вказаних металів достатньо близькі, тому і методи їх визначення аналогічні і розглянуті одночасно. Солі Ni^{2+} та Co^{2+} у розчині досить сильно гідролізують, що потрібно враховувати при проведенні кількісних визначень. Нижче перераховано можливі об'єкти аналізу, що містять вказані катіони.

Формула сполуки	Назва	Молярна маса, г/моль	Зовнішній вигляд
-----------------	-------	----------------------	------------------

NiCO_3	Карбонат нікелю(II)	118,72	Світло-зелені кристали ромбічної форми
NiBr_2	Бромід нікелю(II)	218,53	Жовті розпливчасті кристали тригональної форми
$\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Бромід нікелю(II) тригідрат	272,57	Жовтувато-зелені розпливчасті кристали
NiCl_2	Хлорид нікелю(II)	129,62	Жовті розпливчасті кристали тригональної форми
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Хлорид нікелю(II) гексагідрат	237,72	Зелені розпливчасті кристали моноклінної форми
NiI_2	Йодид нікелю(II)	312,52	Чорні розпливчасті кристали тригональної форми
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Нітрат нікелю(II) гексагідрат	290,81	Зелені розпливчасті кристали
NiO	Оксид нікелю(II)	74,71	Порошок темно-зеленого кольору, кристали кубічної форми
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	Гідроксид нікелю(II)	92,73	Світло-зелений аморфний порошок
$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Ортофосфат нікелю(II) октагідрат	510,30	Зелені пластинки
$\text{NiSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Сульфит нікелю(II) гексагідрат	246,88	Зелені кристали тригональної форми
NiSO_4	Сульфат нікелю(II)	154,78	Жовті кристали ромбічної форми
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Сульфат нікелю(II) гексагідрат	262,88	Кристали синього (α -) чи зеленого (β -модифікації) кольору моноклінної форми
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Сульфат нікелю (II) гептагідрат	280,89	Зелені кристали ромбічної форми
CoCO_3	Карбонат кобальту(II)	118,94	Червоні кристали гексагональної форми
CoBr_2	Бромід кобальту(II)	218,75	Зелені розпливчасті кристали тригональної форми
$\text{CoBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Бромід кобальту(II) гексагідрат	326,84	Червоно-фіолетові розпливчасті кристали
CoCl_2	Хлорид кобальту(II)	129,84	Голубі кристали тригональної форми
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Хлорид кобальту(II) дигідрат	165,29	Червоні кристали тригональної форми
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Хлорид кобальту(II) гексагідрат	333,93	Червоні кристали моноклінної форми
CoI_2	Йодид кобальту(II)	312,74	α - чорні кристали гексагональної форми або β - жовті гігроскопічні голчасті кристали

$\text{CoI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Йодид кобальту(II) гексагідрат	420,83	Червоно-коричневі кристали гексагональної форми
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Нітрат кобальту(II) гексагідрат	291,03	Червоні розпливчасті кристали моноклінної форми
CoO	Оксид кобальту(II)	74,93	Порошок коричневого кольору, кристали кубічної форми
$\text{Co}(\text{OH})_2$	Гідроксид кобальту(II)	92,95	Світло-червоний порошок, кристали тригональної форми
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	Ортофосфат кобальту(II)	366,74	Червоні кристали
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Ортофосфат кобальту(II) октагідрат	510,86	Світло-коричневий порошок
$\text{CoSO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Сульфит кобальту(II) пентагідрат	229,07	Червоні кристали
CoSO_4	Сульфат кобальту(II)	155,00	Червоні кристали ромбічної форми
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Сульфат кобальту(II) гептагідрат	281,10	Червоні кристали моноклінної форми

Методи кількісного визначення вмісту кобальту і нікелю багато в чому подібні завдяки близькості хімічних властивостей цих металів та їх сполук. Існує декілька методів визначення кількісного вмісту: гравіметричний, титриметричний, фотометричний, полярографічний, спектральний та інші [7].

Гравіметричні методи

Гравіметрія базується на здатності іонів Ni^{2+} чи Co^{2+} утворювати сполуки з NN-діоксимами. Серед відомих методів розроблено й описано способи визначення нікелю у присутності кобальту, заліза, міді, марганцю, цинку та інших металів.

Титриметричні методи

Найбільш поширені методи базуються на реакціях осадження і комплексоутворення. Рідше використовують окисно-відновні непрямі методи. Іноді визначають нікель в розчинах його чистих солей титруванням розчинами лугів, а також непрямыми методами, в основі яких – метод нейтралізації (відтитрують надлишок реагентів, які осаджують нікель).

Серед комплексонометричних методів перевагу віддають визначенню Ni^{2+} з ЕДТА або трилоном Б. При цьому утворюється сполука з співвідношенням -

метал : трилон Б = 1:1, реакція відбувається практично миттєво. Для встановлення точки еквівалентності у випадку прямого титрування розчином комплексу III користуються різними індикаторами (еріохромом чорним Т, мурексидом, арсеназо та ін.).

Комплексометричне визначення Ni^{2+} з еріохромом чорним Т

1. Принцип методу

Визначення з еріохромом чорним Т: проводять традиційно методом зворотного титрування.

2. Посуд та пристосування:

- годинникове скельце;
- 2-3 конічні колби на 200-250 мл;
- мірна колба на 100 мл;
- воронка;
- аналітичні терези;
- піпетка на 20 чи 25 мл;
- бюретка на 25 чи 50 мл, закріплена на штативі;
- мірний циліндр;
- промивалка з дистильованою водою.

3. Реактиви:

- трилон Б - 0,02 н. розчин;
- буферний аміачний розчин рН=10 (приготування: в мірну колбу на 1 л перенести 35 г NH_4Cl , додати 350 мл 25%-вого $NH_3 \cdot H_2O$, довести об'єм до меніска дистильованою водою);
- $ZnSO_4$, 0,02 н. розчин;
- індикатор еріохром чорний Т (розтерти 1 г індикатора з 99 г хімічного чистого $NaCl$);
- 10%-вий розчин $NaOH$.

4. Порядок роботи:

До розчину, який аналізують, додати 30 або 40 мл 0,02 N розчину трилону Б. Якщо одержаний розчин має кислу реакцію, то його потрібно нейтралізувати

розчином NaOH і додати на кожні 100 мл розчину 2 мл буферного розчину (рН=10). Надлишок трилону Б швидко відтитрувати розчином сульфату цинку в присутності еріохрому чорного Т до переходу забарвлення із синього до червоного.

$$\%NiO = \frac{[C(\text{трилон Б}) \cdot V(\text{трилон Б}) - C(\text{ZnSO}_4) \cdot V(\text{ZnSO}_4)] \cdot M_E(\text{NiO}) \cdot V_{\text{колби}} \cdot 100\%}{1000 \cdot m_{\text{солі}} \cdot V_{\text{проби}}},$$

де: С (трилону Б) – нормальність розчину трилону Б, моль-екв/л;

V (трилону Б) – об'єм розчину трилону Б, доданий перед початком титрування, мл;

C (ZnSO₄) – нормальність розчину сульфату цинку, моль-екв/л;

V (ZnSO₄) – об'єм розчину сульфату цинку, витраченого на титрування, мл;

E(NiO) – еквівалентна маса оксиду нікелю(II), 74,69/2= 37,35 г/моль-екв;

V_{колби} – об'єм мірної колби, мл;

m_{солі} – наважка солі, г;

V_{піпетки} – об'єм піпетки, мл.

Комплексонометричне пряме титрування з мурексидом в амоніачному середовищі

1. Принцип методу

Традиційне комплексонометричне визначення проводять методом прямого титрування.

2. Посуд та пристосування: аналогічно до попереднього методу

3. Реактиви:

- трилон Б – 0,02 М та 0,05 н. розчин;
- буферний амоніачний розчин рН=10;
- концентрований розчин NH₃ · H₂O;
- індикатор мурексид (розтерти 1 г індикатора з 99 г хімічного чистого NaCl).

4. Порядок роботи:

Варіант 1: до 100 мл розчину, що аналізують, додати мурексид і по краплям NH₃ · H₂O до прояви інтенсивно жовтого забарвлення. Потім відтитрувати розчином трилону Б до початку зміни забарвлення, після чого додати ще 10 мл

конц. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і закінчити титрування при різкому переході забарвлення з жовтого у синьо-фіолетовий колір.

Варіант 2: до 20 мл розчину солі нікелю додати 10 мл аміачного буферного розчину і титрувати 0,05 N розчином трилону Б у присутності мурексиду. Точку еквівалентності зафіксувати при переході забарвлення з оранжево-рожевого у яскраво-малинове.

Для прямого визначення методом трилонометрії розрахунок вмісту оксиду нікелю провести за формулою:

$$\% \text{NiO} = \frac{C(\text{трилону Б}) \cdot V(\text{трилону Б}) \cdot M_E(\text{NiO}) \cdot V_{\text{колби}} \cdot 100\%}{1000 \cdot m_{\text{солі}} \cdot V_{\text{проби}}},$$

де: C (трилону Б) – нормальність розчину трилону Б, моль-екв/л;

V (трилону Б) – об'єм розчину трилону Б, витраченого на титрування, мл;

$M_E(\text{NiO})$ – еквівалентна маса оксиду нікелю(II), $74,69/2 = 37,35$ г/моль-екв;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм мірної колби, мл;

$m_{\text{солі}}$ – наважка солі, г;

$V_{\text{піпетки}}$ – об'єм піпетки, мл.

Нікель також можна визначити трилонометрично з індикатором ксиленоловим оранжевим при $\text{pH}=4-5$ оберненим титруванням ацетатом цинку $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

2.2.11. Катіон міді Cu^{2+}

Купрум належить до життєво необхідних мікроелементів і відіграє важливу біологічну роль в усіх процесах, які здійснюються в організмі людини [6]. Його загальна масова частка в органах і тканинах людини становить $1 \cdot 10^{-4}\%$. Найбільший вміст Купруму зосереджений у жовчному міхурі та печінці; він специфічно діє на синтез гемоглобіну й утворення еритроцитів. В організмі людини Купрум утворює комплексні сполуки з біологічно активними субстратами - амінокислотами та білками, сприяючи процесам кровотворення, хребтоутворення, розумовому та фізичному розвитку.

Мідь відноситься до мікроелементів, необхідних для збалансованого росту рослин і тварин. Крім того, Cu^{2+} входить до складу засобів захисту рослин від фітофторозу (бордоської суміші, хлорокису міді тощо).

Токсична дія сполук міді обумовлена взаємодією з тїольними й аміногрупами білків, внаслідок чого білки стають нерозчинними й втрачають ферментативну активність.

Нижче перелічено сполуки міді(II), що можуть бути об'єктами аналізу.

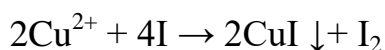
Формула сполуки	Назва	Молярна маса, г/моль	Зовнішній вигляд
CuCl_2	Хлорид міді(II)	134,45	Коричнево-жовті кристали моноклінної форми
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Хлорид міді(II) дигідрат	170,48	Зелені, ромбічної форми аморфні кристали
CuO	Оксид міді(II)	79,54	Чорні кристали кубічної форми
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	Гідроксид міді(II)	97,55	Синій аморфний порошок
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Нітрат міді(II) тригідрат	241,60	Сині аморфні кристали
CuSO_4	Сульфат міді(II)	159,60	Зеленувато-білі кристали ромбічної форми
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Сульфат міді(II) пентагідрат	249,68	Сині триклинної форми кристали
CuBr_2	Бромід міді(II)	233,36	Чорні аморфні кристали моноклінної форми

Для визначення міді(II) можна використати наступні методи йодометрії, комплексоутворення, електрохімічний метод і колориметричне визначення.

Йодометричне визначення міді(II)

1. Принцип методу

Базується на взаємодії іонів Cu^{2+} з іонами I^- за рівнянням:



Іони Cu^{2+} відновлюються до Cu^+ (з утворенням осаду CuI) і виділенням вільного йоду, який відтитрують розчином тіосульфату натрію.

2. Посуд та пристосування:

- мірна колба на 100 мл;
- 2 конічні колби на 250 мл для титрування;

- мюретка на 50 мл;
- піпетка на 20 мл;
- штатив;
- промивалка з дистильованою водою;
- аналітичні терези;
- годинникове скельце;
- циліндр чи дозатор.

3. Реактиви:

- 10 %-вий розчин KI;
- 2 н. розчин CH₃COOH;
- розчин Na₂S₂O₃ з встановленою нормальністю (0,05 н.);
- розчин крохмалю.

5. Порядок роботи

Наважку об'єкту аналізу взяти з таким розрахунком, щоб одержати 100 мл приблизно 0,05 н. розчину.

Розрахунок наважки:

$$m = C \cdot M_E \cdot V$$

де: m – наважка, г;

C – нормальна концентрація розчину солі, моль-екв/л;

M_E – еквівалентна маса солі;

V – об'єм мірної колби для приготування розчину, л.

Наважку кількісно перенести з годинникового скельця в мірну колбу на 100 мл, додати 10 мл 2 н. розчину CH₃COOH і довести до мітки дистильованою водою, розчин перемішати.

В колбу для титрування перенести циліндром (або дозатором) 10 мл 10 %-вого розчину KI, потім піпеткою додати аліквотну частину розчину сполуки міді(II), перемішати. Колбу накрити годинниковим скельцем і залишити у темному місці на 5-6 хв. до завершення реакції. Суміш відтитрувати розчином тіосульфату натрію до солом'яно-жовтого кольору. Потім додати 1-2 мл крохмалю

(вміст колби набуває синього кольору) і продовжити обережно титрувати до знебарвлення синього розчину. Титрування повторити 2-3 рази.

Процентний вміст міді(II) в об'єкті аналізу обчислюють за формулою:

$$\% \text{CuO} = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M_E(\text{CuO}) \cdot V_{\text{колби}}}{10 \cdot V_{\text{проби}} \cdot m_{\text{зразку}}},$$

де: $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – нормальність розчину тіосульфату натрію, моль-екв/л;

$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ – об'єм розчину тіосульфату натрію, витраченого на титрування, мл;

$M_E(\text{CuO})$ – еквівалентна маса CuO, 79,54 г/г-екв;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм мірної колби, л.

$V_{\text{проби}}$ – об'єм піпетки, л;

$m_{\text{зразку}}$ – маса зразку, г.

Комплексометричне визначення

Концентрацію Cu^{2+} можна визначити прямим титруванням трилоном Б. При титруванні концентрація іонів міді спочатку зменшується поступово, але поблизу точки еквівалентності зменшується дуже різко. Це дозволяє визначити кінцеву точку титрування за миттєвою зміною забарвлення індикатора.

Визначення міді шляхом осадження в вигляді роданіду міді(I)

В слабкокислому розчині іон Cu^{2+} можна осадити кількісно у вигляді CuSCN , додаючи роданід лужного металу в присутності відновника (наприклад, H_2SO_3).



Розчин повинен бути слабкокислим (так як розчинність осаду в присутності великої кількості кислоти дуже велика) і в ньому не повинно бути окисників. Для кількісного осадження потрібен надлишок роданіду. Осад промивають NH_4SCN , що містить небагато H_2SO_3 , а потім 20 %-вим етанолом (якщо визначення закінчується ваговим аналізом).

Осад CuSCN можна зважувати після висушування при 105-120 °С (при 160 °С і вище осад розкладається). Осад можна перевести в CuO , прожарюючи його,

або закінчити визначення об'ємним шляхом, титруючи осад йодатом калію KIO_3 при відсутній кислотності.

Трилонометричне визначення Cu^{2+}

1. *Принцип методу* подібний до визначення кобальту та нікелю.

2. *Реактиви:*

- трилон Б, 0,05 н. стандартний розчин;
- водний розчин амоніаку, 1 н.;
- хлорид амонію, 1 н. розчин;
- індикатор, мурексид (суміш з NaCl 1:99).

3. *Порядок роботи*

Наважку солі міді(II) (яка орієнтовно містить 10-20 мг міді) перенести у мірну колбу на 100 мл і розчинити у невеликій кількості води. Розчин підкислити оцтовою кислотою до слабкокислої реакції і довести водою до мітки на колбі. Якщо для аналізу використовують CuO , то наважку розчинити в концентрованій соляній кислоті при нагріванні, кислоту нейтралізувати аміаком до рН 4,5-5,5. Аліквотну частину (20 мл) відібрати піпеткою і внести в колбу для титрування. До слабкокислого розчину додати водний розчин аміаку до рН \approx 8, потім 10 мл розчину хлориду амонію і на кінчику шпателя додати мурексид. Розчин відтитрувати трилоном Б до зміни забарвлення від жовто-зеленого до фіолетового.

2.2.12. Катіон цинку Zn^{2+}

Цинк належить до незамінних мікроелементів організму людини. Добова потреба становить 10-15 мг. В організм людини сполуки Цинку потрапляють як з рослинною, так і з тваринною їжею. Біологічна роль Цинку пов'язана з діяльністю залоз внутрішньої секреції [6]. Як складова частина деяких ферментів Цинк впливає на процеси розмноження, жирового та вуглецевого обмінів. При нестачі Ц. в організмі виникають такі серйозні захворювання, як цироз печінки, ураження шкіри та очей. Він входить до складу лікарських препаратів (цинк оксид, сульфат) завдяки підсушуючим, протимікробним, антисептичним, протизапальним,

пролонгуючим та протикарієсним властивостям. Як мікроелемент Цинк входить до складу вітамінних препаратів. Цинк ацетат як допоміжна речовина використовується в різних фармацевтичних прописах, включаючи гелі для місцевого застосування, лосьйони, розчини та підшкірні ін'єкції. Він також використовується в поєднанні з натрію альгінатом для створення оральних водорозчинних лікарських препаратів з контрольованим вивільненням діючих речовин. Цинк стеарат у фармацевтичній технології використовується в першу чергу як *ковзна речовина* у кількості 0,5–1,5 % при виробництві таблеток та капсул, а також як водний репелент у мазях, як загусник в кремах. Є не подразливою та нетоксичною речовиною, проте при попаданні в дихальні шляхи у дітей може викликати розвиток пневмонії.

Нижче вказані сполуки Zn^{2+} , що можуть бути об'єктами аналізу.

Формула сполуки	Назва	Молярна маса, г/моль	Зовнішній вигляд
$ZnCO_3$	Карбонат цинку	125,38	Безколірні кристали тригональної форми
$ZnCl_2$	Хлорид цинку	225,19	Безколірні кристали ромбічної форми
$ZnBr_2$	Бромід цинку	170,48	Зелені, ромбічної форми розпливчасті кристали
ZnI_2	Йодид цинку	319,18	Білі кристали тетрагональної чи тригональної форми
$Zn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	Нітрат цинку тригідрат	243,42	Безколірні голчастої форми кристали
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Нітрат цинку гексагідрат	297,47	Безколірні кристали тетрагональної форми
$Zn_3(PO_4)_2$	Ортофосфат цинку	386,05	Безколірні кристали ромбічної форми
ZnO	Оксид цинку	81,37	Білі кристали гексагональної форми
$Zn(OH)_2$	Гідроксид цинку	99,38	Безколірні кристали ромбічної чи тригональної форми
$ZnSO_3 \cdot 2H_2O$	Сульфїт цинку	181,46	Білі кристали
$ZnSO_4$	Сульфат цинку	161,43	Безколірні кристали ромбічної форми

ZnSO ₄ · 7H ₂ O	Сульфат цинку пентагідрат	287,54	Безколірні кристали ромбічної форми
---------------------------------------	---------------------------	--------	-------------------------------------

Для визначення цинку можна використати [5,7]: гравіметричний, комплексометричний, електрохімічний методи і колориметричне визначення.

Найбільш розповсюдженим є метод прямого трилонометричного титрування з індикатором еріохромом чорним Т в присутності аміачного буферного розчину (рН=10). Потрібно відмітити, що інколи пряме визначення неможливе внаслідок нечіткого переходу забарвлення індикатора еріохрому чорного Т в точці еквівалентності. В такому випадку ефективним прийомом є зворотне титрування, коли до досліджуваного розчину (в тому числі такого, що має кислу реакцію), додають надлишок трилону Б, буферний аміачний розчин і відтитровують розчином сульфату магнію до переходу забарвлення індикатора з синього до винно-червоного.

Трилонометричний метод (зворотне титрування)

До розчину, який аналізують, додати 40 мл 0,05 N розчину трилону Б. Додати 5 мл аміачного буферного розчину (рН=10) та індикатор еріохром чорний Т. Розчин набуває синього забарвлення. Надлишок трилону Б відтитрувати розчином сульфату цинку до переходу забарвлення із синього до винно-червоного.

Вміст оксиду цинку розраховують за формулою:

$$\% ZnO = \frac{(C(\text{трилону Б}) \cdot V(\text{трилону Б}) - C(\text{ZnSO}_4) \cdot V(\text{ZnSO}_4)) \cdot M_E(\text{ZnO}) \cdot V_{\text{колби}} \cdot 100\%}{1000 \cdot m_{\text{солі}} \cdot V_{\text{проби}}},$$

де: C (трилону Б) – нормальність розчину трилону Б, моль-екв/л;

V (трилону Б) – об'єм розчину трилону Б, доданий перед початком титрування, мл;

C (ZnSO₄) – нормальність розчину сульфату цинку, моль-екв/л;

V (ZnSO₄) – об'єм розчину сульфату цинку, витраченого на титрування, мл;

M_E(ZnO) – еквівалентна маса оксиду цинку, 81,41/2= 40,71 г/моль-екв;

V_{колби} – об'єм мірної колби, мл;

m_{солі} – наважка солі, г;

$V_{\text{піпетки}}$ – об'єм піпетки, мл.

2.3. Методики кількісного визначення вмісту аніонів

2.3.1. Аніон SO_4^{2-}

За 2000 років до н.е. в Давньому Єгипті сірку застосовували для виготовлення косметичних засобів, лікування захворювань шкіри. У сучасній медицині використовують лікарські препарати неорганічного ряду, які містять сірку. Осаджена у вигляді мазей сірка. використовується для лікування таких захворювань, як себорея, псоріаз та ін. Сірка очищена застосовується як протиглисна речовина при пероральному застосуванні та зовнішньо при деяких захворюваннях шкіри. Розчин з масовою часткою сірки 1% у соняшниковій олії використовують у вигляді ін'єкцій при лікуванні деяких форм шизофренії. Розчин натрію тіосульфату Na_2SO_3 з масовою часткою 30% використовують при тяжких алергічних захворюваннях, отруєннях хлором, сполуками Арсену, Меркурію, Плюмбуму, ціанідною кислотою та ціанідами, а його розчин з масовою часткою 60% використовують для лікування корости; при його взаємодії з хлоридною кислотою виділяється С. та сульфур (IV) оксид, дія яких зумовлює антипаразитарні властивості натрію тіосульфату [6].

Об'єктами аналізу, що містять сульфат-іон, можуть бути солі амонію, лужних, лужноземельних металів та інших катіонів, що входять до програми курсу аналітичної хімії. Їхні характеристики наведено у відповідних підрозділах частини 2.2 – аналіз катіонів.

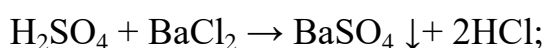
Крім того, для аналізу може бути запропоновано розчини H_2SO_4 різної концентрації. Якісним аналізом визначають, що це сульфатна кислота, а кількісно встановлюють масову частку H_2SO_4 в розчині.

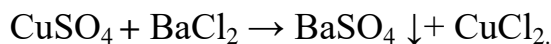
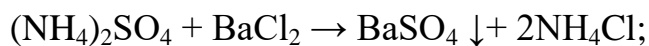
Найбільш розповсюдженим методом кількісного визначення вмісту SO_4^{2-} є гравіметричний метод, детальний опис якого можна знайти [2, 3, 5, 7, 10].

Гравіметричний метод

1. Принцип методу

При ваговому визначенні сульфат-іонів їх осаджують розчином хлориду або нітрату барію, наприклад:





Осад сульфату барію – дуже стійкий, практично нерозчинний, і склад його точно відповідає формулі BaSO_4 . Мінеральні кислоти (HCl) або солі (NH_4Cl), що утворюються при осадженні сульфату барію, видаляються старанним промиванням осаду водою та прожарюванням (якщо це леткі сполуки).

2. Розрахунок величини наважки солі чи сульфатної кислоти:

Розрахунок величини наважки солі чи кислоти, що підлягають аналізу, ґрунтується на основі відповідного рівняння і відомої норми маси кристалічного осаду BaSO_4 , що складає 0,5 г.

Вихідні дані: $M(\text{BaSO}_4) = 233,43$ г/моль;

$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98,08$ г/моль;

$M(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 249,69$ г/моль;

$M((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 132,16$ г/моль;

$M(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 244,31$ г/моль.

Приклад розрахунку для аналізу розчину сульфатної кислоти

Величину наважки сульфатної кислоти для аналізу знаходять за пропорцією:

233,43 г BaSO_4 одержують із 98,08 г H_2SO_4

0,5 г BaSO_4 - х г H_2SO_4 .

$$\text{Звідси } x = \frac{0,5 \cdot 98,08}{233,43} = 0,21 \text{ г.}$$

Перераховуємо наважку кислоти на її об'єм. Якщо для аналізу використовують розчин кислоти з концентрацією 1 М (це відповідає 2 н. розчину H_2SO_4), то об'єм кислоти розраховують за пропорцією:

1000 мл 2 н. (1 М) розчину H_2SO_4 містить 98,08 г H_2SO_4

X мл 2 н. (1 М) розчину H_2SO_4 - 0,21 г H_2SO_4

$$\text{Звідси } X = \frac{1000 \cdot 0,21}{98,08} = 2,1 \text{ мл.}$$

Для виконання аналізу потрібно взяти піпеткою 2,0 мл 2 н. розчину H_2SO_4 або, якщо вона більш розведена, то відповідно більшу кількість, наприклад: 0,5 н H_2SO_4 - 8,0 мл.

Приклад розрахунку для аналізу солі сульфату міді(II) пентагідрату
Величину наважки солі сульфату міді(II) пентагідрату для аналізу знаходять за пропорцією:

233,43 г BaSO_4 одержують із 249,69 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

0,5 г BaSO_4 ----- X г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

$$\text{Звідси } X = \frac{0,5 \cdot 249,69}{233,43} = 0,53 \text{ г.}$$

Отже для виконання аналізу в цьому випадку достатньо взяти наважку сульфату міді(II) пентагідрату в межах від 0,50 до 0,55 г, але з точністю зважування на аналітичних терезах, і розчинити її у 30-50 мл дистильованої води.

Приклад розрахунку для аналізу солі сульфату амонію

Величину наважки солі амоній сульфату для аналізу знаходять за пропорцією:

233,43 г BaSO_4 одержують із 132,16 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

0,5 г BaSO_4 ----- X г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

$$\text{Звідси } X = \frac{0,5 \cdot 132,16}{233,43} = 0,28 \text{ г.}$$

Отже для виконання аналізу в цьому випадку достатньо взяти наважку сульфату амонію в межах від 0,25 до 0,30 г, але з точністю зважування на аналітичних терезах.

3. Розрахунок кількості осаджувача ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$):

Із рівняння реакції взаємодії сульфатної кислоти (або солі для аналізу) з хлоридом барію випливає, що один моль сульфатної кислоти (або сульфат-іону солі) взаємодіє з 1 моль хлориду барію.

Із попередніх розрахунків відомо, що об'єм розчину 2 н. сульфатної кислоти для аналізу складає 2,0 мл. На взаємодію з 98,08 г H_2SO_4 , які містяться в 1000 мл 2н. розчину H_2SO_4 , витрачається 244,31 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Отже, якщо для аналізу

відбирають 2,0 мл 2 н. розчину H_2SO_4 , то наступна пропорція дозволяє обчислити масу $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, необхідного для осадження сульфат-аніону:

на 1000 мл 2 н. H_2SO_4 витрачається 244,31 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

на 2 мл 2 н. H_2SO_4 ----- X г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

$$\text{Звідси } X = \frac{244,31 \cdot 2}{1000} = 0,49 \text{ г.}$$

Якщо треба провести розрахунки кількості $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ для взаємодії з сульфатом амонію, то складаємо пропорцію:

на 132,16 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ витрачається 244,31 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;

на 0,28 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ----- X г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

$$\text{Звідси } X = \frac{244,31 \cdot 0,28}{132,16} = 0,52 \text{ г.}$$

Розрахунки кількості $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ для інших солей проводять аналогічно. Із урахуванням необхідності 1,5-2-кратного надлишку осаджувача для аналізу кислоти або наведених прикладів солей, слід зважити на аналітичних терезах 0,7-1,0 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

4. Обладнання та реактиви:

- аналітичні терези;
- годинникове скельце;
- шпатель;
- фільтрувальний папір знезолений, "синя" смужка;
- воронка;
- піпетка градуйована;
- стакани на 100 і 200-300 мл;
- конічна колба;
- електроплитка;
- бюретка;
- мірний циліндр;
- тигель;
- хлоридна кислота, 2 N;

- кристалічний $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ кваліфікації „чда” або „хч”;
- дистильована вода.

5. Порядок роботи

5.1. Визначити масу годинникового скельця на аналітичних терезах.

5.2. Визначити масу годинникового скельця з розрахованою кількістю хлориду барію (0,7-1,0 г) на аналітичних терезах.

5.3. Наважку хлориду барію кількісно перенести в стакан на 100 мл, змивши сіль зі скла дистильованою водою (біля 50 мл).

5.4. У стакані на 200-250 мл приготувати розчин сірчаної кислоти або сульфатної солі. Для визначення сульфат-іону у кислоті відміряти піпеткою 2,0 мл розчину ~ 2 н. H_2SO_4 (або 8,0 мл $\sim 0,5$ н. H_2SO_4), додати 50 мл дистильованої води та 2-5 мл 2 н. HCl і перемішати. Для визначення сульфат-іону у складі солі взяти на аналітичних терезах наважку відповідного кристалічного сульфату (за розрахунками, наведеними вище на прикладі $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), перенести кількісно в стакан, додати 3-5 мл 2 н. HCl і додати дистильованої води приблизно до 50-70 мл.

5.5. Розчини хлориду барію і досліджуваної речовини **підігріти** майже до кипіння (80°C). Дуже повільно (протягом 10-15 хв.), **по краплям** прилити розчин BaCl_2 до розчину H_2SO_4 (або розчину солі), перемішуючи утворену суспензію. Закінчивши осадження, не виймати паличку із стакану, накрити її листком паперу, на якому написати своє прізвище, і залишити стакан для дозрівання осаду на 24 год.

5.6. У прозорому розчині над осадом (*не збовтувати*) перевірити повноту осадження сульфат-іону. Для цього по стінці стакану долити 2-3 краплі розчину 2 н. BaCl_2 (можна взяти із штативу з реактивами для якісного аналізу). Помутніння розчину свідчить про неповне осадження барію і про необхідність повторити цю операцію.

5.7. Для відокремлення осаду від розчину методом фільтрування потрібно взяти скляну воронку, вкласти в неї знезолений фільтр, щільно підігнати його до воронки і змочити дистильованою водою.

5.8. Воронку з фільтром помістити в конічну колбу для збирання фільтрату. Не змулюючи осад, рідину над ним по скляній паличці злити на фільтр (*метод декантації*). Паличкою не потрібно торкатися фільтра, щоб його не пошкодити. Осад у склянці 2-3 рази промити гарячою дистильованою водою (25-50 мл) і після відстоювання осаду маточний розчин перенести на фільтр.

5.9. Трьома-чотирма операціями змулену суспензію зі стакану перенести на фільтр таким чином, щоб у склянці не залишилось кристалів BaSO_4 . Залишки осаду змити із дна та стінок стакану струменем дистильованої води із промивалки. Кристали, які прилипли до скла, зняти частиною знезоленого фільтру (не більше $1/8$ його площі) і приєднати до загальної маси осаду.

5.10. Осад на фільтрі промити гарячою дистильованою водою до негативної проби на хлорид-іони з AgNO_3 .

5.11. Воронку з осадом накрити листком паперу і щільно закріпити її краї до зовнішньої поверхні скла. Накриту таким чином воронку помістити на 20-25 хв. в сушильну шафу при температурі не вище $105\text{ }^\circ\text{C}$, щоб підсушити фільтр з осадом.

5.12. Зважити чистий і попередньо прожарений до сталої маси тигель на аналітичних терезах. Записати номер тигля і його масу в зошит.

5.13. Вилучити фільтр з осадом із воронки, звернути краї так, щоб осад виявився з усіх боків оточений декількома шарами паперу, і у такому вигляді помістити фільтр вершиною конуса догори у тигель.

5.14. Тигель з фільтром і осадом спочатку нагріти над слабким полум'ям газового пальника або на електричній плитці до обвуглювання паперу, а потім прожарити в муфельній печі при $800\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 30-35 хв.

5.16. Після прожарювання тигель охолодити в ексикаторі і зважити.

6. Розрахунки відсоткового вмісту оксиду SO_3 :

Для встановлення складу речовини необхідно розрахувати відсотковий вміст сульфур (VI) оксиду SO_3 .

За встановленою масою осаду BaSO_4 (m_0) розраховують масу SO_3 , використовуючи наступну пропорцію:

у 233,43 г BaSO₄ міститься 80,06 г SO₃

у m₀ г BaSO₄ ----- X₁ г SO₃.

$$\text{Звідси } X_1 = \frac{m_0 \cdot 80,06}{233,43}.$$

За знайденою масою SO₃ (X₁) проводять розрахунок відсоткового вмісту цього оксиду у вихідній наважці солі. Відсотковий вміст SO₃ у наважці приведеної як приклад солі CuSO₄·5H₂O (m), яку проаналізували, розраховують за пропорцією:

m г наважки CuSO₄·5H₂O складає 100 %

X₁ г SO₃ ----- Z %.

$$\text{Звідси } Z = \frac{X_1 \cdot 100\%}{m} = \frac{m_0 \cdot 80,06 \cdot 100\%}{233,43 \cdot m}.$$

2.3.2. Аніон CO₃²⁻

Карбонат-аніон може міститися у складі індивідуальних солей – карбонатів амонію, лужних, лужноземельних ін. металів, що входять до програми курсу аналітичної хімії. Їхню характеристику наведено у відповідних розділах щодо аналізу катіонів.

Натрій гідрогенкарбонат NaHCO₃ використовується у фармації як джерело вуглекислоти в шипучих таблетках і гранулах; для надання або підтримання лужного рН у препаратах [6]. У шипучих таблетках і гранулах натрій гідрогенкарбонат зазвичай комбінують із лимонною або винною кислотою; коли таблетки або гранули контактують з водою, відбувається хімічна реакція, виділяється вуглекислий газ, і продукт розпадається. NaHCO₃ також використовують у таблетках для буферизації препарату із слабкими кислотами з метою збільшення терміну розпадання й зменшення подразливої дії на шлунок. Додатково NaHCO₃ використовують у розчинах як буферний агент для еритроміцину, лідокаїну, розчинів місцевих анестетиків і розчинів для парентерального живлення; як стабілізатор при сублимаційному сушінні та в зубних пастах. NaHCO₃ використовують у таких концентраціях: буфер у

таблетках - 10-40%, шипучі таблетки - 25-50%, ізотонічні розчини для вливання - 1,39%.

Як допоміжну речовину калій гідрокарбонат KHCO_3 зазвичай використовують як розпушувальний агент (джерело діоксиду вуглецю) у шипучих фармацевтичних препаратах у концентрації 25-50%, а також у випадках, коли наявність іонів натрію в композиції небажана або має бути обмеженою. З терапевтичною метою KHCO_3 застосовують як альтернативу натрію бікарбонату при лікуванні хворих з певними типами метаболічного ацидозу, як антацидну речовину, щоб нейтралізувати секрецію кислоти в ШКТ. Надмірне споживання солей калію може спричинити токсичні прояви гіперкаліємії.

У фармацевтичній технології кальцій карбонат CaCO_3 використовують як наповнювач та пігмент у складі твердих лікарських форм (таблетки, капсули), у стоматологічних (порошок, паста) та косметичних засобах. З терапевтичною метою CaCO_3 використовують як антацидний, противиразковий препарат та як джерело кальцію в дозі 1,5 г/добу.

Крім того, у ряді сполук (оксидах, гідроксидах металів) може міститися домішка карбонату, який утворюється при їх зберіганні в контакт з повітрям, що містить вуглекислий газ (наприклад, у оксиді кальцію практично завжди є домішка карбонату кальцію, яка утворюється внаслідок взаємодії $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$). Цю обставину необхідно враховувати при плануванні ходу кількісного аналізу подібних об'єктів.

Відомо ряд методів визначення кількісного вмісту CO_3^{2-} : гравіметричний, що полягає у осадженні із розчину малорозчинних карбонатів; об'ємний газометричний, аналогічний до визначення молярної маси еквіваленту металу методом витіснення водню.

Об'ємний газометричний метод

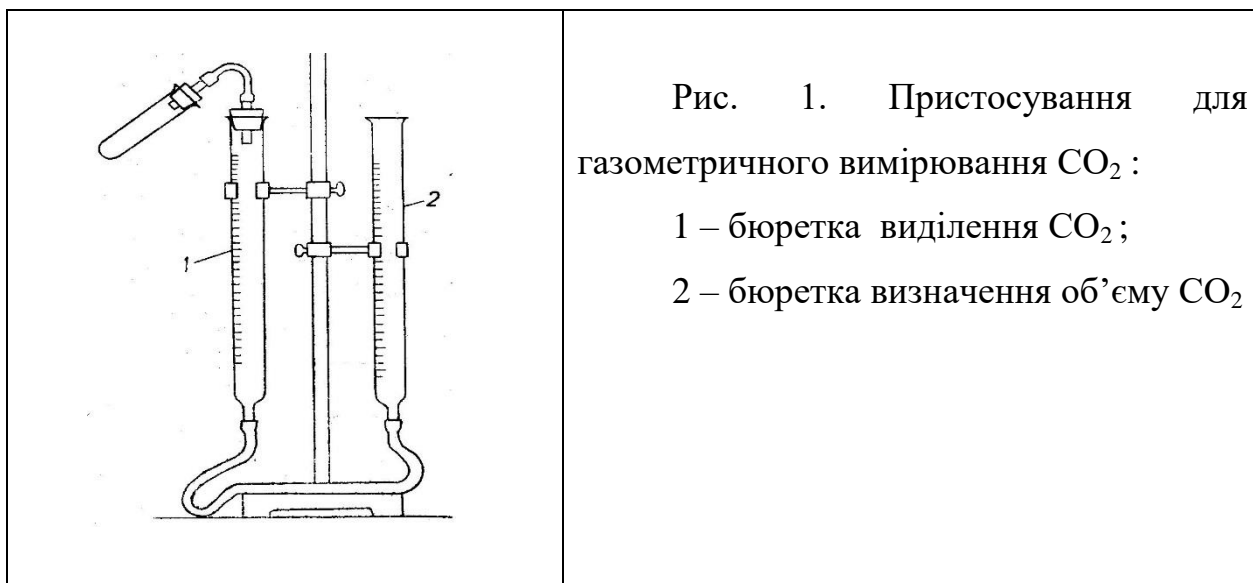
1. Принцип методу

Метод полягає в тому, що карбонат розкладають соляною кислотою та вимірюють об'єм CO_2 , який при цьому виділяється. Основний недолік методу – невисока точність, відносна погрішність може сягати 10 % (відн.), проте метод

швидкий, на відміну від гравіметрії, яку не можна застосовувати для визначення вмісту карбонатів у водонерозчинних сполуках.

2. Обладнання та реактиви:

- аналітичні терези;
- фільтрувальний папір;
- шпатель;
- воронка з довгою витягнутою шийкою;
- пробірки;
- прилад для газометрії, що складається з двох бюреток, закріплених на одному штативі, з'єднаних унизу гумовою трубкою. Верхній отвір однієї з бюреток зверху щільно закривається корком з газовідвідною трубкою (рис. 1);
- ножиці;
- хлоридна кислота, 10 %-вий розчин;
- насичений розчин NaCl.



3. Порядок роботи

1. Бюретки, з'єднані між собою, заповнити приблизно до половини їхньої висоти насиченим розчином NaCl.

2. Приготувати наважку речовини, яку аналізують. **Увага!** Попередньо розтерти зразок об'єкту для аналізу масою 3-4 г у фарфоровій ступці для гомогенізації його складу, особливо якщо карбонат грудкуватий, а не сипкий. Із фільтрувального паперу вирізати прямокутники розміром приблизно 3x4 см,

згорнути їх навпіл у вигляді лопатки, помістити на них наважку досліджуваної солі, зважити її на аналітичних терезах. Величина наважки досліджуваного об'єкту (m_0) складає 0,1-0,2 г.

3. У пробірки через воронку з довгою шийкою налити 2-3 мл 10 %-ного розчину HCl так, щоб краплі не потрапили на стінки пробірки.

4. Помістити згорнутий пакет з наважкою речовини у верхню частину пробірки, щоб він не торкався рідини. Щільно закрити отвір пробірки, тримаючи її в нахиленому стані, корком газовідвідної трубки.

5. Змінюючи положення другої бюретки (з відкритим верхнім отвором), добитися зрівнювання рівня меніска рідини в обох бюретках.

6. Записати початковий рівень у бюретці, приєднаній до пробірки. Енергійно струсити пробірку, щоб пакет потрапив у кислоту. Дочекатися повного розчинення наважки. При цьому рівень рідини у бюретці, приєднаній до пробірки, знизиться за рахунок виділення газу.

7. Після закінчення розчинення солі знову урівняти рівні менісків рідини в обох бюретках, як описано раніше. Записати рівень рідини у бюретці, приєднаній до пробірки. Різниця двох показань рівна об'єму CO_2 в мл, що виділився в процесі реакції $V(\text{CO}_2)$.

8. Повторити визначення до тих пір, поки об'єм газу не буде відрізнятись на 0,1-0,2 мл в паралельних визначеннях.

4. Розрахунок відсоткового вмісту оксиду CO_2

Масу CO_2 в г (m) розраховують за формулою:

$$m = \frac{M(\text{CO}_2) \cdot V(\text{CO}_2)}{V_m \cdot 1000},$$

де: $M(\text{CO}_2)$ – молярна маса CO_2 , 44, г/моль;

V – об'єм CO_2 , що виділився при взаємодії з кислотою, мл;

V_m – молярний об'єм газу; рівний 22,4 л.

Відсотковий вміст CO_2 обчислюють за пропорцією:

m_0 г наважка вихідної солі складає 100 %

m г CO_2 ----- X %.

$$\% \text{CO}_2 = \frac{m \cdot 100\%}{m_0},$$

де: m_0 – наважка вихідної речовини для аналізу, г.

2.3.3 Аніон SiO_3^{2-}

Складність аналізу силікатів полягає у тому, що більшість з них, крім солей амонію та лужних металів, нерозчинні у воді. Тому важливим етапом кількісного визначення вмісту SiO_3^{2-} є правильний вибір методу розчинення об'єкту аналізу.

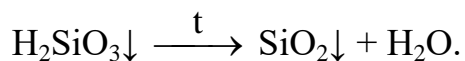
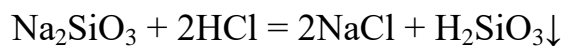
Силікати здавна **використовуються** народною медициною як речовини для *знешкодження отрут*, подразників шлунка та кишечника, запальних виділень в організмі, а також зовнішньо - для *поглинання ексудату* та як *підсушувачі*. На сьогодні у фармації силікати використовують як основу для приготування паст, мазей, таблеток, пілюль, а мінерали - як *зв'язувачі* та як *сорбенти* (для поглинання шкідливих речовин в організмі) [6]. Змінюючи рН реакційного середовища, можна легко одержувати силікати з різними характеристиками (гідрофільністю, здатністю до набухання, гелеутворення, а також пористістю). Так, для збереження кислого середовища шкіри в присипках і мазях використовують водневу форму силікатів; у пілюлях з калію перманганатом - бентоніт з каолінітом; з речовинами, що спікаються при пресуванні таблеток, - галуазит з полігорскитом; в емульсійних системах типу олія/вода (о/в) - гідрофільні мінерали, типу вода/олія (в/о) - орґанофільні модифіковані мінерали. Алюмосилікати як дисперсні мінерали використовують при виготовленні порошків для внутрішнього застосування, як *стабілізатори* водних та олійних емульсій - у кремах, гелях, мазях, пастах, супозиторіях, драже, таблетках і в технології виготовлення настоянок, екстрактів, сиропів, культуральних рідин, вакцин та ін.

Для визначення силікатів використовують гравіметричний, об'ємний та колориметричний методи.

Гравіметричний метод

1. Принцип методу

Для визначення SiO_3^{2-} потрібно одержати силікатну кислоту (осаджена форма), а далі перевести її в SiO_2 (вагова форма). Наприклад:



Силікатна кислота малорозчинна в кислому середовищі. Додавання желатину до цього кислого розчину приводить до флокуляції (флокуляція – вид коагуляції) колоїдних часток силікатної кислоти. Після цього її можна легко відфільтрувати, прожарити і одержати SiO_2 .

2. Розрахунок величини наважки солі

Величину наважки солі для аналізу розраховують на основі рівняння взаємодії силікату з соляною кислотою і наступного рівняння розкладання силікатної кислоти при нагріванні та відомої маси осаду SiO_2 , що складає 0,2 г. Наведемо приклад розрахунку для аналізу Na_2SiO_3 .

Вихідні дані: $M(\text{Na}_2\text{SiO}_3) = 122,07$ г/моль; $M(\text{SiO}_2) = 60,09$ г/моль.

Із рівнянь реакції видно, що із 1 моль Na_2SiO_3 утворюється 1 моль SiO_2 . Наважку солі для аналізу обчислюємо за пропорцією:

із 122,07 г Na_2SiO_3 одержують 60,09 г SiO_2 ;

із X г Na_2SiO_3 ----- 0,2 г SiO_2 .

$$\text{Звідси: } X = m_{\text{солі}} = \frac{122,07 \cdot 0,2}{60,09}.$$

3. Обладнання та реактиви:

- аналітичні терези;
- годинникове скельце;
- шпатель;
- фільтрувальний папір знезолений, "біла" смужка;
- воронка;
- піпетка градуйована;
- стакани на 100-150 мл;
- електроплитка;
- концентрована HCl ;
- 2-3 %-ний розчин желатини;

- промивний розчин: 2 мл розчину желатини і 2 мл концентрованої HCl розбавити і довести об'єм до 1 л.

4. Порядок роботи

1. Зважити наважку солі на аналітичних терезах ($m_{\text{солі}}$).
2. Кількісно перенести наважку в терmostійкий стакан на 100-150 мл.
3. Розчинну у воді сіль розчинити в 10-12 мл води, додати концентровану HCl до одержання приблизно 7 н. розчину (28-20 мл HCl).
4. Розчин нагріти до 50 °C, додати 3 %-вий розчин желатини з розрахунку 10-12 мл на кожні 50 мл розчину, який аналізують. Розчин перемішати скляною паличкою і залишити на 10-15 хв.
5. Відфільтрувати осад. Для цього потрібно взяти воронку, вкласти незолений фільтр («біла» смужка), підігнати його до країв воронки для щільного прилягання і змочити дистильованою водою.
6. Одержаний осад промити промивним розчином, підігрітим до 60-70 °C (3-4 рази).
7. Воронку з осадом накрити чистим листком паперу, підписати і помістити на 30-40 хв. в сушильну шафу при 110 °C, щоб підсушити фільтр з осадом.
8. Зважити чистий і попередньо прожарений до постійної маси тигель на аналітичних терезах ($m_{\text{тигля}}$).
9. Вилучити фільтр з осадом з воронки, завернути краї так, щоб осад виявився з усіх боків оточений декількома шарами паперу, і в такому вигляді помістити фільтр у тигель догори конусом.
10. Тигель з фільтром і осадом спочатку нагріти на слабкому полум'ї газового пальника або на електричній плитці до обвуглювання паперу, а потім прожарити в муфельній печі при 800-900 °C протягом 30-40 хв.
11. Після прокалювання тигель охолодити в ексикаторі та зважити ($m_{\text{тигля з осадом}}$).
12. Обчислити масу SiO₂ за різницею між масою тигля з осадом і масою чистого тигля:

$$m(\text{SiO}_2) = m_{\text{тигля з осадом}} - m_{\text{тигля}}$$

Розрахунок відсоткового вмісту оксиду SiO₂

За встановленою масою SiO₂ (m(SiO₂)) розрахувати відсотковий вміст оксиду у взятій наважці (m₀) за формулою: $\% \text{SiO}_2 = \frac{m(\text{SiO}_2) \cdot 100\%}{m_{\text{солі}}}$.

2.3.4 Аніон PO₄³⁻

Більшість фосфатів, за винятком сполук амонію та лужних металів, погано розчиняється у воді. Тому потрібно з'ясувати шляхи переведення їх у розчин перед вибором методу кількісного визначення. Як правило, фосфати легко розчиняються в оцтовій кислоті, за винятком фосфатів алюмінію, заліза(III), які слід розчиняти в розведеній азотній кислоті.

У медичній практиці застосовують такі сполуки фосфору [6]: натрію аденозинтрифосфат (АТФ) - при порушенні м'язової діяльності та хронічній серцевій недостатності; розчин натрію фосфату - для ін'єкцій; мічений фосфором-32 - для діагностики і лікування злоякісних пухлин. Більш як 50% світового запасу технічного фосфору переробляється на поліфосфати, які застосовують у миючих засобах. Фосфати у природних водах є одним із факторів евтрофікації, що є поширеним негативним явищем, що викликає вкрай негативні наслідки для функціонування водних екосистем. Крім того, фосфати калію, кальцію, амонію – поширені мінеральні добрива, харчові добавки, премікси.

Відомі численні методи визначення вмісту фосфору, основними з яких є [9]:

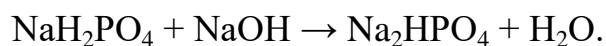
– Гравіметричні методи, з яких найпоширеніший магnezіальний метод, в якому фосфат-аніон осаджують у вигляді магній-амоній-фосфату MgNH₄PO₄, а ваговою формою є Mg₂P₂O₇. Застосовують також молібдатний метод, коли осадження фосфат-аніону проводять додаванням молібденової рідини;

– Титриметричні методи, найточнішим з яких є молібдатно-алкаліметричний, що полягає у осадженні PO₄³⁻ молібдатом амонію, відмиванні осаду від кислот, розчиненні осаду в лузі, надлишок якого відтитрують кислотою. Менш точним, проте більш швидким є алкаліметричний метод, але який можна використати лише для аналізу солей сильних основ.

Алкаліметричний метод

1. Принцип методу

Полягає в тому, до пробу переводять у розчин з допомогою сірчаної кислоти, нейтралізують лугом до утворення дигідрофосфату натрію NaH_2PO_4 , який нейтралізують лугом до утворення гідрофосфату:



Для зв'язування іонів заліза, алюмінію та кальцію, які заважають визначенню, додають оксалат калію $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

2. Обладнання та реактиви:

- аналітичні терези;
- годинникове скельце;
- шпатель;
- фільтрувальний папір знезолений («синя» смужка);
- воронка;
- фарфорова чашка;
- ступка;
- мірна колба на 200 мл;
- конічна колба на 250 мл;
- стакан на 300-500 мл;
- піпетка на 50 мл;
- електроплитка з піщаною банею;
- розчин H_2SO_4 (1:4);
- 2 н. розчин NaOH ;
- 0,1 н. розчин NaOH ;
- насичений розчин оксалату калію $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$;
- твердий хлорид натрію NaCl .

3. Порядок роботи

1. Пробу розтерти у ступці і взяти наважку близько 2 г на аналітичних терезах.
2. Наважку перенести у фарфорову чашку, додати 10 мл H_2SO_4 (1:4) і нагріти, перемішуючи на піщаній бані до виділення густої білої пари сірчаної

кислоти. Нагрівання продовжити до утворення густої маси, стежачи за тим, щоб вона не пересохла;

3. Чашку охолодити і перенести осад з неї у мірну колбу на 200 мл (змити дистильованою водою), довести рівень до мітки, перемішати;

4. Профільтрувати розчин через сухий паперовий фільтр («синя» смужка) у сухий стакан.

5. Відібрати для титрування піпеткою 50 мл фільтрату, перенести у конічну колбу на 250 мл. До розчину додати кілька крапель метилоранжу і нейтралізувати спочатку 2 н., а потім 0,1 н. розчином лугу до переходу червоного забарвлення індикатору в оранжевий. Потім додати 8-10 крапель фенолфталеїну, 5 мл насиченого розчину оксалату калію, 5 г хлориду натрію і швидко відтитрувати 0,1 н. розчином лугу.

4. Розрахунок відсоткового вмісту оксиду P_2O_5

Процентний вміст P_2O_5 розраховують за формулою:

$$\% P_2O_5 = \frac{V(\text{NaOH}) \cdot C(\text{NaOH}) \cdot V_{\text{колби}} \cdot M(P_2O_5) \cdot 100\%}{V_{\text{піпетки}} \cdot m_{\text{солі}} \cdot 2 \cdot 1000},$$

де: $V(\text{NaOH})$ - об'єм лугу, затраченого на титрування в присутності фенолфталеїну, мл;

$C(\text{NaOH})$ – нормальна концентрація лугу, моль-екв/л;

$M(P_2O_5)$ – молярна маса P_2O_5 , 141,95 г/моль-екв;

$m_{\text{солі}}$ – наважка вихідної речовини, г;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм мірної колби, 200 мл;

$V_{\text{піпетки}}$ – об'єм піпетки, 50 мл.

Визначення вмісту фосфору молібденовим методом

Аналіз на вміст фосфору нерозчинних фосфатних сполук потребує переведення їх у розчин. Цей процес здійснюють використанням двох методик. В першому наважку фосфату сплавають з п'ятикратним надлишком Na_2CO_3 в платиновому тиглі при 950 °С протягом 20-30 хв. Потім вилуговують плав розведеною азотною кислотою (1:3 або 1:1) і переносять в мірну колбу на 250 мл.

У другому випадку пробу розчиняють в розведеній хлоридній кислоті при кип'ятінні на газовому пальнику.

Піпеткою відбирають аліквоту 10 мл ($V_{\text{піпетки}}$), створюють в ній 8-10% концентрацію нітратної кислоти, 10-14% концентрацію NH_4NO_3 та нагрівають на піщаній бані в конічній колбі до 45°C . У розчин вносять надлишок готової молібденової рідини і струшують 10-15 хв., залишають на 12 год. Після відстоювання осад фільтрують через скляний фільтр № 3 декантацією. Промивають 3-5 разів 1% розчином KNO_3 (до нейтральної реакції промивних вод). Відмитий скляний фільтр з частиною осаду фосформолібдату амонію поміщають в колбу з осадом і розчиняють на фільтрі 0,1 N розчином NaOH (строго визначеною кількістю). Фільтр відмивають від гідроксиду 1% розчином KNO_3 . До прозорого розчину, який містив надлишок NaOH , додають 2-3 краплі індикатора фенолфталеїну і відтитровують надлишок гідроксиду титрованим розчином HCl . Кількість фосфору у досліджуваному зразку визначають, виходячи з рівняння реакції:



Вміст оксиду P_2O_5 розраховують за формулою:

$$\% \text{P}_2\text{O}_5 = \frac{(V_{\text{лугу}} - V_{\text{кислоти}} \cdot n) \cdot C_{\text{лугу}} \cdot 31 \cdot V_{\text{колби}} \cdot 100 \cdot 142}{1000 \cdot 23 \cdot V_{\text{піпетки}} \cdot m_{\text{соли}} \cdot 62},$$

де: $V_{\text{лугу}}$ – об'єм лугу, мл;

$V_{\text{кислоти}}$ – об'єм кислоти, мл;

$C_{\text{лугу}}$ – нормальність лугу, моль-екв/л;

$V_{\text{піпетки}}$ – об'єм піпетки, мл;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм колби, мл;

$m_{\text{соли}}$ – маса наважки, г;

n – коефіцієнт перерахунку ($n = N_{\text{кислоти}} / N_{\text{лугу}}$).

2.3.5 Аніони галогеноводневих кислот Cl^- , Br^- , I^-

Сполуки галогеноводневих кислот в більшості добре розчинні у воді, крім солей Ag^+ та Pb^{2+} .

Натрій хлорид (NaCl) входить до складу крові та рідин організму, забезпечує сталість осмотичного тиску крові [6]. Водний розчин натрію хлориду з масовою часткою 0,9% називають ізотонічним. Використовують його при значній втраті рідини в організмі внаслідок блювання, діареї, шоку, опіків, до і після операцій для підтримання об'єму плазми крові. Розчини більш високої концентрації (5% і 10%) називають гіпертонічними і використовують зовнішньо для видалення гнійних ексудатів із ран.

Препарати, що містять Натрій бромід (NaBr), виявляють седативну дію. Натрій бромід входить до складу Валокорміду та Кардіовалену. Натрій йодид (NaI) використовують при необхідності в/в введення при пізніх сифілітичних змінах здорового нерва, при актиномікозі легень тощо. Його застосовують у вигляді 10% розчину. Натрій йодид входить до складу протиастматичної мікстури та Солутану.

Калію хлорид, KCl чинить помірну діуретичну дію, служить для відновлення іонного стану організму, зміна якого може викликати порушення діяльності серця, мозку та скорочення м'язів; застосовується при гіпокаліємії та аритмії різного походження. Калію бромід (KBr) входить до складу препаратів Пертусин, Плафевін і таблеток Адоніс-бром. KBr у цих препаратах виявляє седативну дію.

Кальцію хлорид (*Calcii chloridum*) $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, який зменшує проникність судин, зумовлює протиалергічну, діуретичну та протизапальну дію.

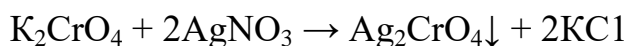
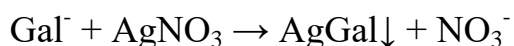
Також для аналізу може бути запропонований розчин соляної кислоти HCl , концентрацію якої потрібно встановити.

Найбільш розповсюдженим хімічним методом визначення вмісту галогенідів є метод осаджувального титрування [5] - аргентометрія або меркуриметрія.

Метод аргентометрії

1. Принцип методу

Метод базується на осадженні галогенід-аніону в нейтральному або слабколужному середовищі AgNO_3 в присутності хромату калію K_2CrO_4 у якості індикатору. Після осадження галогеніду срібла в точці еквівалентності утворюється хромат срібла Ag_2CrO_4 при цьому жовте забарвлення розчину переходить в цеглисто-червоне. Процес відбувається згідно рівняння:



2. Обладнання та реактиви:

- піпетки на 10 та 50 мл;
- бюретка 25 мл з скляним краном;
- колби конічні об'ємом 250 мл;
- мірний циліндр;
- крапельниця;
- фільтри знезолені «біла» смужка;
- нітрат срібла AgNO_3 ;
- хлорид натрію NaCl ;
- амоніак водний $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 25%-вий розчин;
- вода дистильована;
- калій хромат K_2CrO_4 5%-вий розчин.

3. Порядок роботи

Наведений для визначення вмісту хлорид-іону. Аналогічно визначаються інші галогенід-іони, відмінність полягає у приготуванні титрованого розчину відповідно з KBr чи KI .

Приготування титрованого розчину нітрату срібла AgNO_3

2,40 г хімічно чистого AgNO_3 розчиняють в дистильованій воді та доводять об'єм розчину дистильованою водою до 1 л. 1 мл розчину еквівалентний 0,0005 г Cl^- (g). Розчин зберігають у склянці з темного скла.

Приготування титрованого розчину хлориду натрію NaCl

0,8245 г хімічно чистого NaCl, висушеного при 105°C, розчиняють в дистильованій воді та доводять об'єм розчину дистильованою водою до 1 л. 1 мл розчину містить 0,5 мг Cl⁻.

Встановлення поправочного коефіцієнту до титру розчину нітрату срібла AgNO₃

У конічну колбу внести 10 мл розчину NaCl та 90 мл дистильованої води, додати 1 мл розчину K₂CrO₄ та відтитрувати розчином нітрату срібла до переходу лимонно-жовтого забарвлення мутного розчину в цеглисто-оранжеве, що не зникає протягом 15-20 с. Одержаний результат вважають орієнтовним. До відтитрованої проби додати 1-2 краплі розчину хлориду натрію до одержання жовтого забарвлення. Ця проба є контрольною при повторному, більш точному визначенні. Для цього відібрати нову порцію розчину хлориду натрію та відтитрувати нітратом срібла до одержання незначної різниці відтінків слабо-оранжевого в розчині, який титрується, та жовтого в контрольній пробі.

Поправочний коефіцієнт (К) розраховуємо за формулою:

$$K = \frac{10}{v},$$

де: v – кількість нітрату срібла, використаного на титрування, мл.

Кількісне визначення

Наважку досліджуваної речовини кількісно перенести у мірну колбу, розчинити у дистильованій воді чи в іншому розчиннику залежно від природи об'єкту аналізу. При необхідності нейтралізувати розчин, що титрується. рН проби повинно бути в межах 4-8.

Аліквоту проби піпеткою внести в дві конічні колби та додати мірним циліндром чи дозатором 1 мл 1 %-вого розчину хромату калію.

Одну пробу відтитрувати розчином нітрату срібла до появи слабого оранжевого відтінку, другу пробу використати як контрольну. Вміст хлориду (як приклад) у зразку визначають за формулою:

$$\%Cl = \frac{V(AgCl) \cdot K \cdot g \cdot V_{\text{колби}} \cdot 100\%}{V_{\text{піпетки}} \cdot m_{\text{солі}}},$$

де: $V(\text{AgCl})$ – об'єм нітрату срібла, витрачений на титрування, мл;
 K – поправочний коефіцієнт до титру розчину нітрату срібла;
 g – кількість хлорид-іону, що відповідає 1 мл розчину нітрату срібла, 0,0005 г;

$V_{\text{колби}}$ – об'єм колби для приготування вихідного розчину, мл;

$V_{\text{піпетки}}$ – об'єм піпетки, якою відбирали аліквоту для аналізу, мл;

$m_{\text{солі}}$ – наважка об'єкту аналізу, г.

2.3.6. Аніон NO_3^-

Практично всі нітрати добре розчиняються у воді, тому ускладнень на етапі розчинення об'єкту аналізу, що містить нітрат-іон, не виникає.

Нітрати металів широко використовують у виробництві лікарських препаратів, як добрива, у виробництві вибухівки, як протраву при фарбуванні тканин [6]. Органічні нітрати також використовують при різноманітних синтезах азотвмісних сполук, які мають біологічно активні властивості.

Нітрати мають *антиангіральні* та *судинорозширювальні* властивості. Вони регулюють співвідношення окиснених та відновлених форм нікотинамідних ферментів і деяких дегідрогеназ, що впливає на судинний тонус та діяльність серця. Судинорозширювальний ефект пов'язаний з пригніченням судинорухового центру з безпосереднім впливом на стінки судин. Розширення судин супроводжується зниженням АТ та рефлексним підвищенням ЧСС, зменшенням потреби міокарда в кисні. Таким чином, Н. виявляють ще й холінолітичні (антихолінергічні) властивості.

У фармації використовують як нітрати металів (здебільшого NaNO_3), так і органічні (метилнітрат, етилнітрат, амільнітрат, нітрогліцерин, нітрати целюлози та ін.), які *входять до складу препаратів*, що мають судинорозширювальну та спазмолітичну дію (Нітрогліцерин, Сустанк тощо). У високих дозах нітрати

токсичні. Вони окиснюють гемоглобін до метгемоглобіну, що викликає порушення постачання організму киснем з тяжкими наслідками.

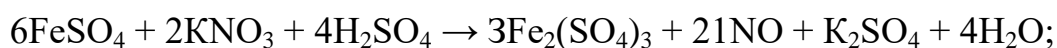
Якщо до складу нітратів входять катіони важких металів, то вихідний розчин необхідно підкислювати розведеною сірчаною кислотою для зміщення рівноваги гідролізу. Характеристики сполук нітратів з відповідними металами наведено в розділі 2.

Найпростішим хімічним методом визначення нітратів є об'ємний перманганатометричний. Широко використовують також потенціометричні та фотометричні методи.

Перманганатометричний метод

1. Принцип методу

Метод ґрунтується на відновленні нітрат-іонів розчином FeSO_4 у кислому середовищі за присутності молібдату амонію як каталізатора реакції з наступним титруванням надлишку FeSO_4 розчином KMnO_4 :



Застосуванню методу заважають домішки окисників та відновників у складі досліджуваних проб.

2. Обладнання та реактиви:

- аналітичні терези;
- годинникове скельце;
- шпатель;
- фільтрувальний папір середньої щільності;
- поглинач скляний з силікагелем;
- мірні колби на 1000 і 500 мл;
- воронка;
- конічна колба;
- газовідвідна трубка;

- електроплитка;
- бюретка;
- піпетка;
- ульфатна кислота (96 %-вий розчин і розбавлена 1:1);
- гідрогенкарбонат натрію;
- хлорид натрію;
- розчин молібдату амонію (30 г тетрагідрату молібдату амонію розчиняють у 500 мл H_2O при $50\text{ }^\circ\text{C}$, охолоджують, переносять у мірну колбу на 1000 мл і доливають водою до риски);
- 0,1 н. розчин KMnO_4 ;
- дистильована вода;
- 0,2 н. розчин FeSO_4 (55,6 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ вносять у мірну колбу на 1000 мл, додають 8 г NaCl , 100 мл розчину H_2SO_4 (1:1) і 500 мл H_2O . Після розчинення компонентів об'єм розчину доводять водою до риски і перемішують);
- газоподібний CO_2 , попередньо очищений у поглиначі із силікагелем (замість CO_2 можна використовувати суміш солей: 300 г NaHCO_3 вміщують у фарфорову чашку, добавляють при перемішуванні 80 мл H_2O і 10 мл 96 %-вого розчину H_2SO_4 , після розчинення суміш випарюють, а залишок висушують при $100\text{ }^\circ\text{C}$, щоб маса не спеклася).

Порядок роботи

Наважку досліджуваної речовини масою 0,3-0,5 г зважити з точністю не менше 0,001 г, перенести у мірну колбу на 100 мл, додати 50-70 мл H_2O і перемішати до повного розчинення проби, а потім довести об'єм розчину водою до риски. Якщо розчин містить механічні або нерозчинні домішки, профільтрувати його через сухий фільтр.

Відібрати піпеткою 20 мл розчину у конічну колбу для титрування на 500 мл, додати 20 мл 0,2 N розчину, 5 мл розчину молібдату амонію і 10 мл розчину H_2SO_4 (1:1). Потім крізь суміш у колбі протягом 10 хв. пропустити CO_2 або замість нього внести у колбу порціями 10 г нейтралізуючої суміші карбонатів, кожен раз закриваючи колбу пробкою з газовідвідною трубкою. Якщо

використовували CO_2 , то через 10 хв. його пропускання потрібно внести в колбу 1 г NaHCO_3 . В обох випадках в кінці цієї операції в колбу долити 40 мл розчину H_2SO_4 (1:1).

Після припинення виділення газу розчин нагріти до кипіння і кип'ятити протягом 3 хв. до появи жовто-оранжевого забарвлення.

Газовідвідну трубку промити дистильованою водою, вміст колби розвести водою до 2/3 її об'єму і відтитрувати 0,1 н. розчином KMnO_4 до появи рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 10 с.

Одночасно провести контрольний дослід за тих самих умов і з такою самою кількістю реактивів, але без аналізованої проби.

Масову частку азоту обчислюють за формулою:

$$\% \text{N} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,004669 \cdot V_3 \cdot 100\%}{V_{\text{піпетки}} \cdot m_{\text{солі}}},$$

де: V – об'єм проби розчину, взятого для аналізу, мл;

V_1 – об'єм розчину KMnO_4 , витраченого на титрування досліджуваного розчину проби, мл;

V_2 – об'єм розчину KMnO_4 , витраченого на титрування проби у контрольному досліді, мл;

V_3 – об'єм мірної колби, мл;

0,0004669 – маса азоту, що відповідає 1 мл точно 0,1 н. розчину KMnO_4 , г;

m – маса наважки, г;

100 – коефіцієнт перерахунку на відсотки.

2.3.7 Аніон NO_2^-

Практично всі нітрити добре розчиняються у воді, тому ускладнень на етапі розчинення об'єкту аналізу, що містить нітрит-іон, не виникає. Якщо до їх складу входять катіони важких металів, то вихідний розчин необхідно підкислювати розведеною сульфатною кислотою для пригнічення гідролізу.

Фізіологічна дія нітритів подібна до дії нітратів. Вони прискорюють пульс, розширюють артерії, викликають швидке зниження артеріального тиску. Терапевтичну дію нітриту мають тільки при застосуванні їх у низьких дозах. При високих концентраціях або при більш тривалій дії нітриту збуджують нервову систему, викликають утворення метгемоглобіну, що може спричинити смерть [6].

Перманганатометричний метод]

1. Принцип методу

Нітриту можна визначати прямим і зворотним титруванням методом перманганатометрії [5] відповідно до реакції:



Пряме титрування підкислених розчинів нітритів не дає вірних результатів, тому що підкисленні розчини нітритів легко розкладаються з утворенням оксидів азоту.

Зворотний порядок титрування дає можливість уникнути втрат нітриту. До підкисленого розчину перманганату (в надлишку) додають розчин нітриту, який одразу окислюється до нітрату, при цьому оксиди азоту не утворюються. Надлишок перманганату відтитровують, використовуючи методи перманганатометрії або йодометрії.

Існує колориметричний метод визначення нітритів. Він достатньо розповсюджений і полягає в утворенні червоного азобарвника при дії на нітриту сульфанілової кислоти і α -нафтиламіну (реактиву Грісса). Цим методом можна визначати нітриту в дуже малих концентраціях, але точність його невисока.

2.4. Методики аналізу води

2.4.1. Визначення вмісту води у препараті

Вода, що входить до складу фармацевтичних об'єктів (фармацевтичних субстанцій), може бути зв'язаною фізично чи хімічно або незв'язаною та становити різний відсотковий вміст. Застосовується декілька методів визначення вмісту води [13], а тому ДФУ рекомендує враховувати мету визначення, можливості методу та властивості аналізованої проби.

1. Визначення вмісту води за втратою маси об'єкта шляхом висушування: точну наважку речовини, поміщеної в пікнометр або бюкс, зважують і сушать до постійної маси або протягом певного часу (умови висушування зазначено у відповідній статті). Термін «висушений до постійної маси» означає, що різниця між двома послідовними зважуваннями не перевищує 0,5 мг.

Вміст вологи розраховують за формулою:

$$\% \text{H}_2\text{O} = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100\%}{m_1 - m_{\text{бюксу}}},$$

де: m_1 - маса бюксу зі зразком до прокалювання, г;

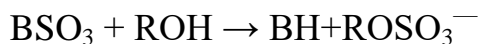
m_2 - маса бюксу зі зразком після прокалювання, г;

$m_{\text{бюксу}}$ - маса порожнього бюксу, г.

2. Визначення вмісту вологи методом відгону (об'ємний метод, метод дистиляції, метод Діна - Старка) ґрунтується на властивості бінарних систем рідин, що не змішуються, утворювати при кипінні пару із парціальним тиском, нижчим за тиск пари кожного компонента окремо. За цим методом аналізовану речовину змішують з органічним розчинником (толуол, ксилол, бензол, трихлоретилен, тетрахлоретан та ін.). Після перегонки суміші й старанного розділення рідин вимірюють об'єм води і вираховують її відсотковий вміст (V/m) в аналізованій речовині.

3. Визначення вмісту води напівмікрометодом (метод К. Фішера) - кількісне титриметричне визначення вмісту води об'ємним методом, що застосовують для зразків із різним вмістом води (від 0,01% (100 ppm) до 100%). Метод специфічний та базується на взаємодії води з реактивом К. Фішера, який становить розчин діоксиду сірки (SO₂) та йоду (I₂) у безводному середовищі алкоголю (метанолу або монометилового етеру етиленгліколю) за наявності основи (В) з достатньою буферною ємністю (безводного піридину або імідазолу). До комірки титрування додається реактив Фішера, який реагує з водою, що міститься у зразку. Окисно-відновна реакція відбувається із застереженням потрапляння атмосферної вологи (застосування висушеного азоту і трубки з десикантом) за такими рівняннями:





Метод дозволяє швидко, з належною точністю визначати кількість води як в органічних, так і в неорганічних сполуках, у т.ч. у рідинах, газах та летких речовинах, в яких визначення гігроскопічної кристалізаційної води іншими методами є складним або неможливим.

4. Визначення вмісту води мікрометодом (кулонометричний метод) застосовують з метою кількісного визначення малих кількостей води (від 10 мкг до 10 мг) у фармацевтичних субстанціях. Є специфічним, ґрунтується на реакції окиснення-відновлення, що відбувається між діоксидом сірки та йодом за наявності води та основи з достатньою буферною ємністю, у безводному середовищі алкоголю. На відміну від напівмікрометоду, йод, що утворюється на аноді, відразу реагує з водою та діоксидом сірки, а надлишок йоду свідчить про закінчення титрування, що визначається електрометричним методом. Сумарний заряд, який витрачено на виділення йоду, є пропорційним вмісту води у зразку. Вологу видаляють з установки за допомогою попереднього електролізу. Окремі визначення можуть бути проведені в одному й тому ж самому розчині реактиву (якщо компоненти аналізованої суміші є сумісними, а побічні реакції відсутні, а об'єм і водна ємність реактиву електроліту достатні). Точність визначення значною мірою залежить від належного видалення атмосферної вологи в установці. Метод особливо підходить для визначення води у вуглеводнях, алкоголі та простих етерах.

2.4.2. Визначення якості води

Води якість - характеристика води, яка вказує на наявність або відсутність тих чи інших домішок. Визначається фізичними і хімічними показниками [14]: прозорість, колір, запах, температура, загальний вміст солі, жорсткість, окисненість та реакція води; ступінь відповідності фізико-хімічних і біологічних характеристик води потребам використання (питна, промислова, для сільського господарства та ін.

Визначення кольоровості води

1. Принцип методу

Кольоровість - природна властивість води, обумовлена наявністю гумінових речовин, які надають їй забарвлення від жовтуватого до коричневих кольорів.

Кольоровість води визначається в градусах (від 0 до 80) біхромат-кобальтової шкали методом візуальної або фотометричної колориметрії. Вода, що має кольоровість 20^0 , вважається безбарвною.

2. Обладнання та реактиви:

- фотоелектроколориметр;
- кювети 5 см;
- склянки, 11 шт;
- мірні колби ємністю 1 л, 2 шт;
- бюретки ємністю 50,0 мл та 25,0 мл;
- пробірки, 12 шт;
- штатив для пробірок;
- дистильована вода;
- калій біхромат;
- кобальт сульфат;
- сульфатна кислота (густина 1,84 г/мл).

3. Порядок роботи

1. Приготування стандартного розчину №1.

На аналітичних вагах беруть наважку калію біхромату масою 0,0875 г, кобальту сульфату масою 2 г. Переносять у мірну колбу ємністю 1,00 л. Додають невелику кількість дистильованої води до повного розчинення солей. Вносять у колбу 1,0 мл сульфатної кислоти щільністю 1,84 г/мл доводять об'єм до 1 л дистильованою водою.

2. Приготування стандартного розчину №2.

1,0 мл концентрованої сульфатної кислоти поміщають у мірну колбу ємністю 1,00 л і доводять дистильованою водою до мітки.

3. Приготування хромово-кобальтової шкали кольоровості.

Для приготування хромово-кобальтової шкали кольоровості змішують розчини №1 і №2 у склянках у наступних співвідношеннях:

Розчин №1, мл	0	1	2	3	4	5	6	8	10	12	16
Розчин №2, мл	100	99	98	97	96	95	94	92	90	88	84
Градуси кольоровості	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	70

4. Візуальне визначення кольоровості.

Для візуального визначення кольоровості розчини (див. п. 3) наливають у колориметричні пробірки й ставлять у штатив. У таку ж пробірку наливають профільтровану досліджувану воду й, переглядаючи забарвлення контрольних розчинів, знаходять пробірку, забарвлення рідини в якій збігається з забарвленням досліджуваної води.

5. Фотоколориметричне визначення кольоровості.

Для фотометричного визначення кольоровості будують градуйований графік по хромово-кобальтовій шкалі. Розчини з різною кольоровістю фотометрують у кюветі на 5 см при синьому світлофільтрі. Розчин порівняння - профільтрована дистильована вода.

Визначення сухого залишку

1. Принцип методу

Загальний солевміст - характеризує наявність у воді мінеральних і органічних домішок, кількість яких визначається за сухим залишком (мг/дм^3) випарюванням 1 л води та висушуванням щільного осаду при 110°C до постійної маси. Мінеральний склад води на 85 % і більше обумовлений катіонами Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ і аніонами HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} . Інша частина мінерального складу представлена макроелементами Na^+ , K^+ , PO_4^{3-} й ін. і мікроелементами Fe^{2+} , Fe^{3+} , I , Cu^{2+} , Mo і ін.

Воду із сухим залишком до 1000 мг/л називають прісною, понад 1000 мг/л - мінералізованою.

2. Обладнання та реактиви:

- сушильна шафа;

- ексикатор;
- аналітичні ваги;
- беззольний фільтр;
- колба конічна ємністю 250,0 мл;
- чашка порцелянова;
- лійка для фільтрування;
- водяна баня.

3. Порядок роботи

1. Порцелянову чашку витримують у сушильній шафі 2 години при температурі 110°C, потім прохолоджують в ексикаторі і зважують на аналітичних вагах.

2. 250 мл досліджуваної води фільтрують через беззольний фільтр, невеликими порціями відливають у порцелянову чашку і випарюють на водяній лазні.

3. Після випарювання чашку витримують у сушильній шафі до постійної маси, прохолоджують і зважують.

4. Розрахунок здійснюють за формулою:

$$x = \frac{(a - a_1) \cdot 1000}{V},$$

де: x - маса сухого залишку в досліджуваному об'ємі води (мг/л);

a – маса чашки із сухим залишком, мг;

a_1 - маса порожньої чашки, мг;

V - об'єм води, узятий для визначення, мл.

Визначення твердості води

1. Принцип методу

Твердість води виражається в мг-екв іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} , що містяться у 1 дм³ води (1 мекв=20,04 мг/л Ca^{2+} або 12,16 мг/л Mg^{2+}).

Воду, що містить менш ніж 4 мекв/л іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} , називають м'якою, від 4 до 8 – середньою, понад 8 – твердою.

Твердість води поділяють на тимчасову, або карбонатну, і постійну, або некарбонатну.

Тимчасова твердість води зумовлена наявністю кальцій і магній гідрогенкарбонатів, її можна усунути тривалим кип'ятінням води:



Постійна твердість води зумовлена наявністю у воді солей сильних кислот – сульфатів і хлоридів магнію і кальцію; кип'ятінням постійну твердість води усунути неможливо.

Сума тимчасової та постійної твердості дає загальну твердість води.

2. Обладнання та реактиви:

- штатив;
- бюретка місткістю 25,0 мл;
- піпетки місткістю 5,0; 25,0 та 50,0 мл;
- колби для титрування місткістю 250,0 мл;
- електроплитка;
- трилон Б, 0,05 н розчин;
- амоніачний буферний розчин, рН=9,5...10;
- еріохром чорний Т – індикаторна суміш;
- магнію хлорид, 0,03 н розчин;
- хлоридна кислота, 0,1 н розчин;
- метиловий оранжевий, 0,1 %-вий розчин.

3. Порядок роботи

1. Визначення загальної твердості води методом прямого титрування.

У колбу для титрування відміряють піпеткою 50 мл досліджуваної води та додають 50мл дистильованої води. Розчин нагрівають на електроплитці до 60-70°C. Далі додають у розчин 5мл амоніачного буферного розчину, 0,1 г індикаторної суміші еріохрому чорного Т і титрують стандартним розчином трилону Б до синього забарвлення.

Загальну твердість води розраховують за формулою:

$$zT = \frac{c(\text{трилонуБ}) \cdot V(\text{трилонуБ}) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})}$$

де: с(трилону Б) – молярна концентрація еквіваленту речовини трилону Б, моль/л;

V (трилону Б) – об'єм трилону Б, витрачений на титрування, мл;

$V(H_2O)$ – об'єм води, мл.

2. Визначення загальної твердості води методом зворотного титрування.

У колбу для титрування відміряють піпеткою 50 мл досліджуваної води та додають 50мл дистильованої води. Розчин нагрівають на електроплитці до 60-70°C. Далі додають у розчин 5мл амоніачного буферного розчину, 0,1 г індикаторної суміші еріохрому чорного Т та 25мл стандартного розчину трилону Б. Надлишок розчину трилону Б відтитровують 0,03 н розчином $MgCl_2$ до зміни забарвлення індикатора з синьої до винно-червоної.

Загальну твердість води розраховують за формулою:

$$ЗТ = \frac{[c(\text{трилонуБ}) \cdot V(\text{трилонуБ}) - c(MgCl_2) \cdot V(MgCl_2)] \cdot 1000}{V(H_2O)}$$

де: c (трилону Б) – молярна концентрація еквіваленту речовини трилону Б, моль/л;

V (трилону Б) – об'єм трилону Б, витрачений на титрування, мл;

$c(MgCl_2)$ – молярна концентрація еквіваленту речовини $MgCl_2$, моль/л;

$V(MgCl_2)$ – об'єм $MgCl_2$, витрачений на титрування, мл;

$V(H_2O)$ – об'єм води, мл.

3. Визначення тимчасової твердості води.

У колбу для титрування відміряють піпеткою 50 мл досліджуваної води, додають 1-2 краплі розчину метилового оранжевого та титрують при постійному перемішуванні 0,1 н розчином хлоридної кислоти до переходу жовтого забарвлення в блідо-рожеве.

Тимчасову твердість води розраховують за формулою:

$$ТТ = \frac{c(HCl) \cdot V(HCl) \cdot 1000}{V(H_2O)}$$

де: $c(HCl)$ – молярна концентрація еквіваленту речовини HCl , моль/л;

$V(HCl)$ – об'єм HCl , витрачений на титрування, мл;

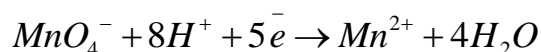
$V(H_2O)$ – об'єм води, мл.

Постійну твердість води можна визначити як різницю між загальною та тимчасовою твердістю: $ПТ = ЗТ - ТТ$.

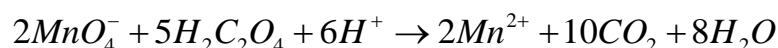
Визначення перманганатної окисненості

1. Принцип методу

Окисненість зумовлена вмістом у воді органічних домішок і визначається кількістю міліграмів перманганату калію, що витрачається при кип'ятінні 1 л води з надлишками KMnO_4 протягом 10 хв. Визначення перманганатної окисненості засноване на тому, що KMnO_4 , будучи в кислому середовищі сильним окислювачем, реагує із присутніми у воді відновниками (органічні речовини, солі заліза (II), нітрити), відновлюючись до двовалентного катіона за рівнянням:



Надлишок KMnO_4 реагує із щавлевою кислотою, що вводиться у розчин:



Щавлева кислота, що не вступила в реакцію, титрується KMnO_4 по наведеному рівнянню.

2. Обладнання та реактиви:

- бюретка;
- піпетки ємністю 5,0; 10,0; 15,0; 50,0; і 100,0 мл;
- колба конічна термостійка колба ємністю 250,0 мл;
- скляна лійка;
- електроплитка;
- калій перманганат, 0,01 н. розчин;
- щавлева кислота, 0,01 н. розчин;
- сульфатна кислота (1:3);
- вода для дослідження.

3. Порядок роботи

1. У термостійку колбу відміряють піпеткою 100 мл (або менше) досліджуваної води залежно від вмісту в ній органічних речовин. При об'ємі проби менше 100 мл доводять загальний об'єм до 100 мл дистильованою водою. У

колбу доливають 5 мл сульфатної кислоти, розведеної в співвідношенні 1:3 і 15 мл 0,01 н. розчину KMnO_4 . Потім нагрівають вміст колби до появи перших пухирців пари, і із цього моменту вміст колби кип'ятять 10 хвилин. Щоб уникнути розбрикування вмісту колби при нагріванні в горло колби вставити скляну лійку.

2. В процесі кип'ятіння можуть пройти наступні зміни первісних фіолетових кольорів розчину перманганату:

3. рідина знебарвлюється, що свідчить про великий зміст у даному об'ємі проби речовин, що відновлюють. У такому випадку визначення повторюють і беруть менший об'єм досліджуваної проби;

3.1. рідина здобуває коричнево-бурі кольори, що свідчить про недостатню кількість H_2SO_4 . У такому випадку в розчин варто додати ще 5 мл H_2SO_4 і продовжити визначення;

3.2. рідина здобуває червонуватий відтінок або залишається після 10-ти хвилинного кип'ятіння пофарбованою у фіолетові кольори. Це свідчить про те, що визначення йде правильно.

4. У пофарбовану рідину доливають піпеткою 15 мл 0,01 н. розчину щавлевої кислоти $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (об'єм розчину повинен строго відповідати первісному об'єму KMnO_4 , доданому в процесі кип'ятіння). Вміст колби при цьому знебарвлюється. Тому що частково перманганат калію KMnO_4 витрачається на окислювання органічних речовин у досліджуваній пробі, при додаванні в пробу 15 мл розчину $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ створюється її надлишок. Не доливаючи бюретки розчином KMnO_4 титрують пробу до появи стійкого слабо-рожевого забарвлення від однієї доданої краплі KMnO_4 . Записують сумарний об'єм KMnO_4 , витрачене як на окислювання органічних речовин у пробі, так і на окислювання 15 мл $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Позначимо його через A .

5. Визначення нормальності KMnO_4 . Для визначення поправочного коефіцієнта до нормальності KMnO_4 , витраченого на окислювання 15 мл $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (позначимо його як K), у колбу, у якій вироблявся аналіз, доливають піпеткою 15 мл 0,01 н. розчину щавлевої кислоти (залежно від спочатку долитого об'єму

перманганату калію) і пробу знову титрують до слабо-рожевого забарвлення (температура проби при титруванні повинна бути 50-60 °). Позначимо його як **B**.

Поправочний коефіцієнт обчислюють за формулою:

6. Обчислення результатів:

$$\text{мг / лO}_2 = \frac{8 \cdot C \cdot K \cdot (A - B) \cdot 1000}{V}$$

де: C- нормальність розчину перманганату калію (0,01 н.);

V - об'єм проби води, узятої для аналізу, мл.

Визначення реакції води

Реакція води - ступінь її кислотності або лужності, характеризується концентрацією іонів гідрогену і визначається за допомогою індикаторів або рН-метру. При рН < 6,5 - вода кисла, при рН > 7,5 - вода лужна.

Питна вода повинна бути безпечною в епідемічному відношенні, що визначається загальною кількістю мікроорганізмів та числом бактерій групи кишкових паличок. Вимоги до якості води визначаються ДЕСТ 2874–82, відповідно до яких дозволяється використовувати воду із забарвленням до 20 °С; запахом при 20 °С не вище 2 балів; вмістом сухого осаду до 1500 мг/л; загальною твердістю, що не перевищує 10 мг-екв./л; рН=6,5–8,5. Фармацевтичне виробництво споживає досить велику кількість питної води. Вимоги до якості води, яка використовується у виробництві лікарських препаратів встановлюються НТД.

3. Розрахунок молекулярної формули сполуки

Завершальним етапом курсової роботи є розрахунок молекулярної формули сполуки, аналіз якої виконано. Приклад її розрахунку наведено в **Додатку 2**.

Як правило, розрахована формула не співпадає точно з тією, що наведено у довіднику чи таблицях даного посібника, де описано об'єкти аналізу. Найчастіше відхилення у ту чи іншу сторону спостерігається стосовно кількості молів кристалізаційної води. Наприклад, у довіднику [8] описано індивідуальну сполуку

складу $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Проте розрахунок молекулярної формули дає наступний склад об'єкту аналізу: $\text{ZnSO}_4 \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$. Зменшення кількості молів кристалізаційної води у такому випадку пояснюється тим, що молекули води в кристалогідратах, як правило, мають різну енергію зв'язку з центральним атомом метала-комплексоутворювача. Частина молекул води утримується більш сильними координаційними зв'язками, а частина знаходиться у зовнішній сфері та зв'язана більш слабо. Така зовнішньосферна вода при тривалому зберіганні реактиву може звітруватися, тому й формула сполуки не відповідає точно теоретичному складу.

Подекуди, навпаки, кількість молів води у кристалогідраті перевищує ту, що вказано у довіднику. Наприклад, теоретичний склад сполуки, що містить, за результатами якісного і кількісного аналізу, іони Fe^{2+} , NO_3^- та молекули кристалізаційної води, повинен відповідати молекулярній формулі $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Проте розрахунки дають такий результат: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7,1\text{H}_2\text{O}$. В цьому випадку поява додаткової кількості молів води пояснюється гігроскопічними властивостями солі. Нітрати більшості металів, як правило, схильні до поглинання вологи навіть із повітря, при цьому сама сіль може навіть переходити у рідкий стан.

Також можливі випадки, коли сполуки, запропоновані для аналізу, поглинають із повітря не тільки воду, а й реагують при тривалому зберіганні з вуглекислим газом. Як правило, це оксиди активних металів – кальцію, магнію, частково цинку. Встановити цей факт можливо по тому, що при виведенні молекулярної формули кількість моль оксиду металу значно перевищує кількість моль CO_2 та води. Тоді слід зробити висновок, що об'єкт аналізу являє собою не чисту речовину, а суміш оксиду, карбонату та гідроксиду металу.

Приклад

Результати кількісного аналізу нерозчинної у воді сполуки:

$\% \text{CaO} = 78,65 \%$; $\% \text{CO}_2 = 12,23 \%$; $\% \text{H}_2\text{O} = 10,28 \%$.

Сума оксидів складає $101,16 \%$, тобто відповідає закону збереження.

Виведення молекулярної формули:

$$v(\text{CaO}) = \frac{\% \text{CaO}}{M(\text{CaO})} = \frac{78,65\%}{56,08 \text{ г/моль}} = 1,4279;$$

$$v(\text{CO}_2) = \frac{\% \text{CO}_2}{M(\text{CO}_2)} = \frac{12,23\%}{44,01 \text{ г/моль}} = 0,2779;$$

$$v(\text{H}_2\text{O}) = \frac{\% \text{H}_2\text{O}}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{10,28\%}{18,02 \text{ г/моль}} = 0,5705.$$

Отже, співвідношення мольних часток у сполуці становить:

$$v(\text{CaO}): v(\text{CO}_2): v(\text{H}_2\text{O}) = 1,4279:0,2779:0,5705;$$

Ділимо кожен із часток на найменше значення 0,2779 і одержуємо наступне співвідношення:

$$v(\text{CaO}): v(\text{CO}_2): v(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1,4279}{0,2779} : \frac{0,2779}{0,2779} : \frac{0,5705}{0,2779} = 5,13:1:2,05.$$

Отже, розподіл молів оксиду кальцію CaO буде наступним:

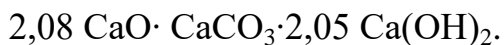
1 моль CaO із 5,13 моль його загальної кількості зв'язаний з 1 моль CO₂, отже до складу суміші входить 1 моль CaO·CO₂ або 1 моль CaCO₃;

5,13 – 1 = 4,13 моль CaO, що залишилися, розподіляються наступним чином:

2,05 моль CaO зв'язується із 2,05 моль H₂O, утворюючи 2,05 моль сполуки CaO·H₂O, тобто 2,05 моль Ca(OH)₂;

4,13 – 2,05 = 2,08 моль CaO залишається у вигляді оксиду CaO.

Таким чином, об'єкт аналізу являє собою суміш такого складу:



Висновок із розрахунку молекулярної формули об'єкту аналізу свідчить про те, що реактив, запропонований для аналізу, відповідно до напису на етикетці, повинен відповідати формулі кальцій оксиду, хоча насправді за рахунок поглинання вуглекислого газу та вологи із повітря являє собою суміш двох молів кальцій оксиду, одного молю кальцій карбонату та 2 молів кальцій гідроксиду. Такий реактив не можна віднести до реактивів *аналітичної чистоти* («ч.д.а.» чи «хч»), що в них вміст основного компонента повинен перевищувати 98 %, а в проаналізованому зразку вміст CaO складає всього 78,65 %.

4. Висновки

Таким чином, при виконанні кількісних та якісних визначень при виконанні аналізів реальних об'єктів, що є предметом професійної діяльності фахівців спеціальності 226 – Фармація, промислова фармація, повинні навчитися:

- Самостійно проводити повний хімічний аналіз – якісний та кількісний - хімічних реактивів, лікарських препаратів неорганічних речовин, мінеральних кислот та води.

- Самостійно вибирати методи і методики виконання досліджень.

- Виконувати математичну обробку результатів аналізу та виведення молекулярної формули індивідуальної сполуки.

- Встановлювати склад сумішей сполук з розрахунком процентного вмісту їх окремих складових.

- Оформлювати результати експериментальних досліджень та огляду літератури у вигляді наукового звіту та курсової роботи.

–

5. Список рекомендованої літератури

1. Аналітична хімія та основи фармацевтичного аналізу. Якісний аналіз. Навчальний посібник для студентів спеціальності 226 – Фармація. Промислова фармація // О.І. Захарова, В.Ю. Тарасов, Н.І. Пономаренко. - Сєвєродонецьк: Вид-во СНУ ім. В. Даля, 2021 - 160с.
2. Аналітична хімія: Навч. посіб. для фармац. Вузів та ф-тів III-IV рівня акредитації / В.В. Болотов, О.М. Свєчнікова, С.В. Колісник, Т.В. Жукова та ін.; За ред. проф. В.В. Болотова. – Х.: Вид-во НФАУ; Оригінал, 2004.- 480 с.
3. Аналітична хімія: Якісний та кількісний аналіз ; навчальний конспект лекцій / В.В. Болотов, О.М. Свєчнікова, М.Ю. Голік та ін.; За ред. проф. В.В. Болотова. – Вінниця : Нова книга, 2011. - 424 с.
4. Аналітична хімія. Якісний аналіз : навч.-метод. посіб. / Т.Д. Рева, О.М. Чхало, Г.М. Зайцева та ін. – К. : ВСВ «Медицина», 2017 – 280с.
5. Аналітична хімія : підручник для студентів напряму «Фармація» і «Біотехнологія» вищих навчальних закладів / Н.К. Федущак, Ю.І. Бідниченко, С.Ю. Крамаренко, В.О. Калібабчук та ін. – Вінниця : Нова книга, 2012. - 640 с. : іл.
6. Фармацевтична енциклопедія <https://www.pharmencyclopedia.com.ua/>

7. Основы аналитической химии. Практическое руководство: Учеб. пособие для вузов/ В.И. Фадеева, Т.Н. Шеховцова, В.М. Иванов и др.; под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш.шк., 2001. – 463 с.: ил.
8. Краткий справочник по химии /И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. – К.: Наукова думка, 1987. - 829 с.
9. Аналітична хімія /Ф.Г. Жаровський, А.Т. Пилипенко, І.В. П'ятницький – 2-ге вид. – К.: Вища шк., 1982. – 544 с.
10. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. – Кн. 1. – Титриметрические и гравиметрические методы анализа. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2002. – 368 с.: ил. - Кн. 2. – Физико-химические методы анализа. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2002. – 384 с.: ил.
11. Руководство по методам исследования качества вод. В 2-х тт.: Т. 1. Гидрохимия. Радиология. – К.: УНИИВЭП, 1995. - 202 с.
12. Комарова Н.В., Каменцев Я.С. Практическое руководство по использо
13. Безуглий П.О., Георгіянц В.А., Гриценко І.С. та ін. Фармацевтичний аналіз: Навч. посіб. / За заг. ред. В.А. Георгіянц. - Х., 2013; ДФУ. -Х., 2001; European Pharmacopoeia. - 6th ed. and suppl. - Strasbourg, 2007.
14. Дмитриев М.Т. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. - М, 1986; Израэль Ю.А. Экология и контроль состояния природной среды. - М., 1984.

6. Додатки

Додаток 1 – Приклад оформлення титульного листа курсової роботи

СХІДНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ

кафедра фармації, виробництва та технологій

КУРСОВА РОБОТА

з дисципліни

«АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ ТА ОСНОВИ ФАРМАЦЕВТИЧНОГО АНАЛІЗУ»

на тему: _____

студента(ки) _____ курсу _____ групи _____

спеціальності _____
(шифр і назва спеціальності)

(підпис) (ініціали і прізвище)

Керівник роботи _____
(підпис) (посада, вчене звання, науковий ступінь, ініціали і прізвище)

Результати захисту:

Національна шкала _____

Кількість балів: _____

Шкала ECTS _____

Члени комісії:

(підпис) (ініціали і прізвище)

(підпис) (ініціали і прізвище)

(підпис) (ініціали і прізвище)

Дата подання _____

Дата захисту _____

Сєвєродонецьк - 20 __

Додаток 2 - Приклад розрахунку кількісного складу речовини

1. Якісний аналіз показав, що реакція середовища розчину водорозчинної полуки слабокисла ($\text{pH} \sim 5$). До її складу входять катіон Co^{2+} та аніон SO_4^{2-} . Теоретично можна припустити, що досліджувана речовина може представляти собою середню, кислу чи основну сіль типу:

$\text{CoSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ або $\text{Co}(\text{HSO}_4)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ або $(\text{CoOH})_2\text{SO}_4 \cdot q\text{H}_2\text{O}$. Точну формулу досліджуваної речовини можна визначити тільки за результатами кількісного аналізу.

2. Результати кількісного аналізу:

Co^{2+} - методом комплексонометрії. Результат аналізу: % Co^{2+} - 21,04.

SO_4^{2-} - методом гравіметрії. Результат аналізу % SO_4^{2-} - 34,02.

3. Молекулярну формулу солі можна виразити у вигляді оксидів: $\text{CoSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ як $\text{CoO} \cdot \text{SO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Теоретично сумарний вміст оксидів в солі повинен складати 100%. З урахуванням погрішності вибраних методів кількісного аналізу він може коливатись в межах 98-102%. Для визначення молекулярної формули речовини, що наведена у прикладі, розрахуємо вміст оксидів, скориставшись фактором перерахунку:

$$\%CoO = \%Co \cdot f(CoO/Co) = 21,04 \cdot (M_r CoO / M_r Co) = 21,04 \cdot (74,93 / 58,93) = 26,75;$$

$$\%SO_3 = \%SO_4 \cdot f(SO_3/SO_4) = 34,02 \cdot (M_r SO_3 / M_r SO_4) = 34,02 \cdot (80,06 / 96,06) = 28,35.$$

Сумарний вміст оксидів CoO та SO₃ складає 26,75 + 28,35 = 55,10%.

Методом висушування при температурі 105 °С визначили вміст води в досліджуваній речовині, який складає 43,8%.

Отже, сумарний вміст CoO, SO₃ та H₂O складає 55,10 + 43,8 = 98,9%, що вкладається у вказані межі.

Для визначення найпростішої формули речовини, яку аналізують, потрібно розрахувати кількість речовини кожного з оксидів:

$$X_{CoO} = \%CoO / M_r CoO = 26,75 / 74,93 = 0,3570;$$

$$X_{SO_3} = \%SO_3 / M_r SO_3 = 28,35 / 80,06 = 0,3541;$$

$$X_{H_2O} = \%H_2O / M_r H_2O = 43,8 / 18,02 = 2,4306.$$

Знайшовши відношення кількості речовини кожного з оксидів, визначають співвідношення їх у молекулі:

$$X_{CoO} : X_{SO_3} : X_{H_2O} = 0,3570 : 0,3541 : 2,4306 \text{ або}$$

X_{CoO} : X_{SO₃} : X_{H₂O} = 1,008 : 1 : 6,86 або, заокругливши до цілих, співвідношення складає X_{CoO} : X_{SO₃} : X_{H₂O} = 1 : 1 : 7.

Отже, найпростіша формула дослідженої речовини CoO·SO₃·7H₂O або CoSO₄·7H₂O.

Додаток 3 - Таблиця розчинності солей та основ у воді

Аніони	Катіони											
	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺
OH⁻	P	P	P	P	P	BP	P	H	H	H	H	H
F⁻	P	P	P	BP	BP	BP	BP	BP	H	BP	BP	BP
Cl⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Br⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
I⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
S²⁻	P	P	P	P	P	P	BP	-	-	H	H	H
SO₃²⁻	P	P	P	H	H	H	BP	-	-	-	H	-

SO_4^{2-}	P	P	P	H	BP	BP	P	P	P	P	P	P
PO_4^{3-}	P	P	P	H	H	H	H	H	BP	H	H	H
CrO_4^{2-}	P	P	P	H	BP	P	P	-	-	-	-	H
CO_3^{2-}	P	P	P	H	H	H	H	-	-	-	H	H
NO_3^-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
NO_2^-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
CH_3COO^-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P

Примітка: P - розчинні у воді; BP - важкорозчинні (малорозчинні); H - практично нерозчинні; риска означає, що речовина не існує або розкладається водою

Продовження Додатку 3

Аніони	Катіони									
	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Ag^+	Hg^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Bi^{3+}	Sn^{2+}
OH^-	H	H	H	BP	H	H	H	H	H	H
F^-	BP	P	P	P	-	BP	BP	H	H	P
Cl^-	P	P	P	H	P	P	P	BP	-	P
Br^-	P	P	P	H	P	P	P	BP	-	P
I^-	P	P	P	H	H	H	P	BP	H	P
S^{2-}	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
SO_3^{2-}	H	H	-	H	-	-	H	H	-	-

SO_4^{2-}	P	P	P	BP	-	P	P	BP	P	P
PO_4^{3-}	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-
CrO_4^{2-}	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
CO_3^{2-}	H	H	H	H	H	H	H	H	H	-
NO_3^-	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-
NO_2^-	P	P	P	BP	-	P	P	P	H	-
CH_3COO^-	P	P	P	BP	P	P	P	P	-	-

Навчальне видання

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до виконання курсової роботи з дисципліни

«АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ ТА ОСНОВИ ФАРМАЦЕВТИЧНОГО АНАЛІЗУ»

(для здобувачів вищої освіти

спеціальності 226 Фармація, промислова фармація)

Укладачі:

ЗАХАРОВА Ольга Іван

ПОНОМАРЕНКО Надія Іванів

ГНІТЬКО Інеса Валеріївна

МІЩЕНКО Сергій Олексійович

Оригінал-макет

О.І. Захарова

Підписано до друку _____

Формат 60x84 1/8. Папір типограф. Гарнітура Times

Друк офсетний. Умов.друк.арк. _____.Облік.видавн.арк. _____

Тираж ____ екз. Вид.№ _____ Замовл. ____ Ціна договірна

Видавництво Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля

Адреса видавництва: м. Сєвєродонецьк, просп. Центральний, 59-а.

Телефон: +38 (050) 218 04 78, факс (06452) 4-03-42

E-mail: vidavnictvosnu.ua@gmail.com