

Державний вищий навчальний заклад
“Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”
Кафедра хімії

Затверджено на засіданні кафедри хімії
(протокол № 1 від “25” 08.2020 р.)

Методичні вказівки та інструкція
до виконання лабораторної роботи
з курсу “**Фізико-хімічні методи аналізу**”

Лабораторна робота №1

**Фотоколориметричне визначення вмісту Купруму(II)
в розчині купрум сульфату**

Підготовлено _____ к.т.н. Хацевич О. М.

Івано-Франківськ,
2020

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №1

1. ТЕМА: фотоколориметричний метод кількісного аналізу. Фотоколориметричне визначення вмісту йонів речовини в розчині її солі.

2. МЕТА: знаходження оптимальних умов фотоколориметричного визначення, визначення концентрації речовини в розчині методом калібрувального графіку.

3. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

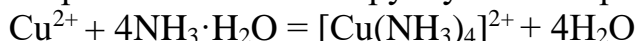
1. Класифікація абсорбційних спектроскопічних методів аналізу.
2. Спектр електромагнітного випромінювання: яку область довжин хвиль він охоплює; які довжини хвиль відповідають мікрохвильовій, ІЧ-, видимій та УФ- областям спектру?
3. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Фізичний зміст величин, що входять в нього.
4. Суть методу фотоколориметрії.
5. Можливості фотоколориметричного методу аналізу.

4. ЗМІСТ РОБОТИ

В основі методу лежить утворення комплексної сполуки йонів Купруму(II) з амоніаком, яка має інтенсивне синьо-фіолетове забарвлення.

В залежності від концентрації амоніаку, в розчині можуть утворюватися комплексні йони від купрум моноамоніаку $[\text{Cu}(\text{NH}_3)]^{2+}$ до купрум тетраамоніаку $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Для аналітичних визначень необхідно вибрати таку концентрацію амоніаку, при якій в розчині буде переважати один з комплексів. Так, наприклад, при $\lg [\text{NH}_3] = 1$ в розчині буде переважати форма $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ з максимумом поглинання при $\lambda=640$ нм і $\varepsilon_\lambda=1 \cdot 10^2$. Низьке значення молярного коефіцієнта поглинання дає можливість визначити достатньо високі концентрації йонів Купруму.

Дане фотоколориметричне визначення ґрунтується на реакції:



Комплексний іон $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ має інтенсивне синьо-фіолетове забарвлення.

Визначенню купрум амоніаку перешкоджають йони, які утворюють забарвлені амоніакати (наприклад, Co^{2+} , Ni^{2+}), або важкорозчинні гідроксиди (Fe^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+}). Для маскуваня цих йонів використовують маскуючі комплексоутворювачі.

4.1. Методика проведення визначень

1. Приготувати еталонний розчин купрум(II) сульфату з $T_{\text{Cu}^{2+}}=1$ мг/мл.
2. Приготувати серію стандартних розчинів купрум(II) сульфату.
3. Виміряти оптичні густини стандартних розчинів і побудувати за отриманими значеннями калібрувальний графік (по горизонтальній осі треба відкладати концентрації, а по вертикальній – відповідні оптичні густини).
4. Виміряти оптичну густину досліджуваного розчину купрум (II) сульфату і визначити за калібрувальним графіком його концентрацію.

4.1.1. Приготування еталонного розчину купрум сульфату

Еталонний розчин купрум сульфату використовують для приготування серії стандартних розчинів купрум сульфату.

Розраховують необхідну кількість хімічно чистого кристалогідрату купрум сульфату для приготування еталонного розчину Cu^{2+} з $T=1$ мг/мл.

На аналітичній вазі зважують розраховану кількість $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Кількісно переносять наважку в мірну колбу на 1 л, розчиняють в невеликій кількості дистильованої води, додають 5 мл концентрованої H_2SO_4 ($\rho=1,84$ г/мл) і доводять дистильованою водою до мітки.

4.1.2. Приготування серії стандартних розчинів

Для побудови калібрувального графіка готують 6 стандартних розчинів, використовуючи набір конічних колб за числом запланованих вимірювань.

Спочатку готують розчин максимальної концентрації. Для цього в мірну колбу на 50 мл відбирають 25 мл еталонного розчину, додають 10 мл розведеного (1:3) розчину $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, доводять водою до мітки, перемішують і переливають в конічну колбу.

В тій ж мірній колбі готують поступово і решту розчинів, додаючи піпетками відповідно 20,0; 15,0; 10,0; 5,0; 2,5 мл еталонного розчину і по 10,0 мл розведеного (1:3) розчину амоніаку, доводячи водою до мітки, перемішуючи та переливаючи в конічні колби.

4.1.3. Вибір світлофільтра і кювети

Для вибору світлофільтра розчин, який має найінтенсивніше забарвлення, фотометрують відносно розчину порівняння зі всіма світлофільтрами по черзі (крім № 1 і 2) і у всіх кюветах. Розчином порівняння є дистильована вода. Результати вимірювань записують в таблицю:

№ світлофільтра	3	4	5	6	7	8	9
l=1							
A, оптична густина							
l=3							
A, оптична густина							
l=5							
A, оптична густина							

Для роботи вибирають світлофільтр, якому відповідає найбільше значення оптичної густини при найбільшій чутливості приладу (але не більше 0,8-0,9).

Для подальшої роботи використовують світлофільтр і кювету, які відповідають найбільшому світлопоглинанню вимірюваного розчину.

4.1.4. Побудова калібрувального графіку

З вибраним світлофільтром фотометрують всі стандартні розчини відносно розчину порівняння.

Для кожного розчину вимірюють оптичну густину 4 рази, знаходять середнє значення і дані вносять в таблицю:

№ з/п	Вміст Cu^{2+} в 1 мл розчину, мг	Оптичні густини при вимірюваннях				Середнє значення
		1	2	3	4	
1.						
2.						
3.						
4.						
5.						
6.						

Використовуючи дані таблиці, на міліметровому папері будують калібрувальний графік, відкладаючи на осі абсцис концентрацію в мг/мл, а на осі ординат – оптичну густину.

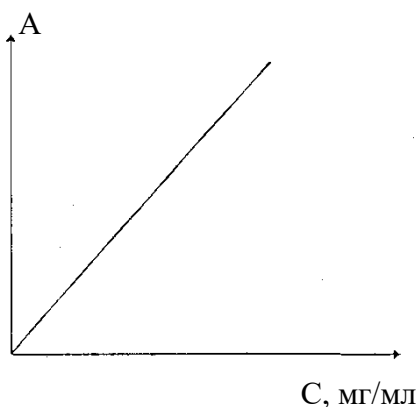


Рис.1. Залежність оптичної густини розчину від його концентрації

Цей графік використовують для визначення Cu^{2+} в досліджуваних розчинах.

4.2. Визначення вмісту Cu^{2+} в досліджуваному розчині

Від досліджуваного розчину, виданого викладачем, відбирають піпеткою 10 мл, переносять в мірну колбу на 50 мл, додають 10 мл розведеного розчину амоніаку, доливають до мітки водою, перемішують, заповнюють кювету до необхідного рівня і фотометрують.

Одержані дані оптичної густини наносять на калібрувальний графік і визначають концентрацію досліджуваного розчину купрум сульфату.

4.3. Статистична обробка результатів аналізу

Визначити інтервал надійності значень визначуваної величини і відносну похибку середнього результату даного методу.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Що відбувається з поглинутою молекулами енергією ЕВ?
2. Поясніть різницю між коефіцієнтом світлопоглинання k і молярним коефіцієнтом світлопоглинання ϵ_{λ} . Що вони характеризують?
3. Як ще називають оптичну густину? Чому вона дорівнює?
4. Як оптична густина залежить від концентрації речовини та товщини поглинаючого шару розчину?
5. Як зображують графічно спектр поглинання?
6. Які речовини краще поглинають світло – інтенсивно забарвлені чи слабо забарвлені?
7. Для чого проводять фотометричні реакції?
8. Які прилади використовують для вимірювання світлопоглинання? Чим вони відрізняються?
9. При визначенні Мангану у вигляді перманганату оптична густина розчину, що містить в 100 мл 0,12 мг Мангану, становила 0,152. Вимірювали її при 525 нм в кюветі з товщиною шару 3 см. Обрахуйте значення молярного коефіцієнту світлопоглинання.
10. Пропускання розчину, який містить комплекс Кальцію з реагентом арсеназо і, виміряне при 565 нм в кюветі товщиною 1 см, складає 80 %. Скільки міліграмів Кальцію міститься в 1 л розчину, якщо молярний коефіцієнт світлопоглинання цього комплексу за даної довжини хвилі рівний $8,0 \cdot 10^3$?

Державний вищий навчальний заклад
“Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”
Кафедра хімії

Затверджено на засіданні кафедри хімії
(протокол № 1 від “ 25 ” 08.2020 р.)

Методичні вказівки та інструкція
до виконання лабораторної роботи
з курсу “**Фізико-хімічні методи аналізу**”

Лабораторна робота №2

**Фотоколориметричне визначення
фосфору (ортофосфатів) у вигляді фосфатомолібденованадієвої
гетерополікислоти**

Підготовлено _____ к.т.н. Хацевич О. М.

Івано-Франківськ,
2020

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №2.

1. ТЕМА: фотоколориметричний метод кількісного аналізу. Фотоколориметричне визначення вмісту йонів речовини в розчині її солі.

2. МЕТА: знаходження оптимальних умов фотоколориметричного визначення, визначення концентрації речовини в розчині методом калібрувального графіку.

3. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Сформулюйте основний закон світлопоглинання і запишіть для нього математичний вираз у степеневому і лінійному вигляді.

2. Способи монохроматизації світла у фотометрії.

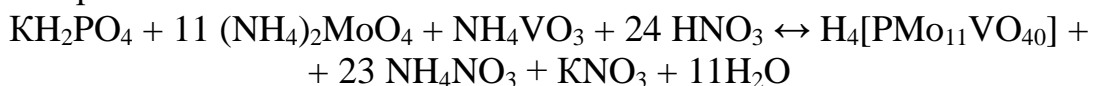
3. Методи визначення концентрації досліджуваної речовини в фотоколориметрії.

4. Будова фотоколориметра й принцип його роботи.

5. Практичне значення методу фотоколориметрії.

4. ЗМІСТ РОБОТИ

В основі методу лежить переведення ортофосфатів у фосфатомолібденованадієву гетерополікислоту, яка володіє інтенсивним жовтим забарвленням:



В цьому складному процесі можливе утворення двох модифікацій гетерополікислоти – α - і β -форм, природа яких остаточно не визначена. Вирішальним фактором, який впливає на утворення цих форм, є ступінь полімеризації вихідного молібдату. В утвореній гетерополікислоті мольні співвідношення Фосфору, Ванадію і Молібдену P:V:Mo = 1:1:11.

Вихід аналітичної форми залежить від кислотності розчину, концентрації використовуваних розчинів і часу перебігу реакції. Оптимальні умови наступні: кислотність розчину pH=0,5-1,0 за HNO₃ при концентрації Молібдену 0,02-0,05 М, Ванадію – 1,0-4,0 М.

Визначення Фосфору у вигляді фосфатомолібденованадієвої гетерополікислоти має ряд переваг у порівнянні з поширеним методом визначення Фосфору у вигляді фосфатомолібденової гетерополікислоти складу H₃[PMo₁₂O₄₀] · nH₂O.

Фосфатомолібденованадієва гетерополікислота достатньо стійка в більш широкому інтервалі кислотності розчину, інтенсивність забарвлення зберігається впродовж тривалого часу. Забарвлення цієї гетерополікислоти пояснюють електронним переходом з перенесенням заряду. Максимум смуги поглинання знаходиться в ультрафіолетовій області спектру. Молярний коефіцієнт поглинання ϵ при $\lambda=375$ нм рівний $2 \cdot 10^4$. У видимій області при $\lambda=400$ нм $\epsilon=2,5 \cdot 10^3$, при цьому межа виявлення вища, ніж для ультрафіолетової області.

Метод широко використовують для визначення Фосфору в легованих сталях, металах, силікатних породах та інших матеріалах.

Здатність до утворення потрійних гетерополікомплексів зустрічається для обмеженого числа елементів, що сприяє покращенню вибірковості даної реакції. Найбільш часто Фосфор у природних об'єктах зустрічається з Арсеном і Силіцієм, які також утворюють разом гетерополікислоти. Однак умови утворення гетерополікислоти цих елементів і стійкість їх модифікацій відрізняються. Наприклад, гетерополікислота Арсену утворюється в 0,6-0,9 М розчині мінеральної кислоти, силіційгетерополікислота – в слабкокислому розчині (рН=1,5-2,0 і рН=3,0-4,0 відповідно). Молібденова гетерополікислота завжди утворюється в α -формі, яка при рН=1,0 переходить в більш стійку β -форму. У випадку силіцію реакційно здатною є тільки його мономерна форма – силікат-йони.

Різниця стійкості гетерополікислот використовується при визначенні цих елементів у суміші. Для розділення і концентрування гетерополікислот застосовують екстракцію їх органічними розчинниками, молекули яких мають електродонорні атоми Нітрогену чи Оксигену (кетони, спирти, аміни), що дозволяє визначити менші, ніж у звичайній фотометрії, кількості Фосфору.

4.1. Методика проведення визначень

1. Приготувати еталонний розчин калій дигідрофосфату, який містить 0,1 мг/мл P^{5+} .
2. Приготувати серію стандартних розчинів калій дигідрофосфату.
3. Виміряти оптичні густини стандартних розчинів і побудувати за отриманими значеннями калібрувальний графік.
4. Виміряти оптичну густину досліджуваного розчину калій дигідрофосфату і визначити за калібрувальним графіком його концентрацію.

4.1.1. Приготування еталонного розчину калій дигідрофосфату

Еталонний розчин калій дигідрофосфату використовують для приготування серії стандартних розчинів калій дигідрофосфату. Еталонний розчин калій дигідрофосфату має містити 0,1 мг P^{5+} в 1 мл розчину.

Розраховують необхідну кількість хімічно чистого калій дигідрофосфату для приготування еталонного розчину P^{5+} з $T=0,1$ мг/мл.

На аналітичній вазі зважують розраховану кількість калій дигідрофосфату. Кількісно переносять наважку в мірну колбу на 1 л, розчиняють в невеликій кількості дистильованої води і доводять дистильованою водою до мітки.

4.1.2. Приготування серії стандартних розчинів

Для побудови калібрувального графіка готують 5 стандартних розчинів, які містять 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 і 1,0 мг фосфору в 50 мл розчину. Для цього в 5 мірних колб на 50 мл вносять об'єм еталонного розчину, який містить 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 і 1 мг фосфору – 2, 4, 6, 8, і 10 мл еталонного розчину відповідно.

В кожен колбу додають 10 мл 1,25 М нітратної кислоти, 10 мл 0,25 %-го розчину амоній метаванадату і 10 мл 10 %-го розчину амоній молібдату, перемішуючи розчини після введення кожного реагенту. Об'єми всіх розчинів доводять до 50 мл дистильованою водою і перемішують. Поглинання отриманих розчинів вимірюють не менше, ніж через 30 хв. після їх приготування.

Розчин порівняння містить передбачені методикою кількості всіх компонентів, за виключенням еталонного розчину солі Фосфору.

4.1.3. Вибір світлофільтра і кювети

Для вибору світлофільтра розчин, який має найінтенсивніше забарвлення, фотометрують відносно розчину порівняння зі всіма світлофільтрами по черзі (крім № 1 і 2) і у всіх кюветах. Результати вимірювань записують в таблицю:

№ світлофільтра	3	4	5	6	7	8	9
l=1							
A, оптична густина							
l=3							
A, оптична густина							
l=5							
A, оптична густина							

Для роботи вибирають світлофільтр, якому відповідає найбільше значення оптичної густини при найбільшій чутливості приладу (але не більше 0,8-0,9).

Для подальшої роботи використовують світлофільтр і кювету, які відповідають найбільшому світлопоглинанню вимірюваного розчину.

4.1.4. Побудова калібрувального графіку

З вибраним світлофільтром фотометрують всі стандартні розчини відносно розчину порівняння. Для кожного розчину вимірюють оптичну гуστину 4 рази, знаходять середнє значення і дані вносять в таблицю:

Вміст P ⁵⁺ в 1 мл розчину, мг	Оптичні густини при вимірюваннях				Середнє значення
	1	2	3	4	
1					
0,8					
0,6					
0,4					
0,2					

Використовуючи дані таблиці, на міліметровому папері будують калібрувальний графік, відкладаючи на осі абсцис концентрацію в мг/мл,

а на осі ординат – оптичну густину. Цей графік використовують для визначення P^{5+} в досліджуваних розчинах.

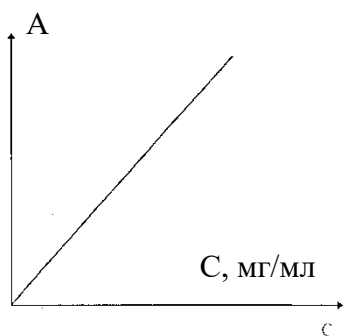


Рис.14. Залежність оптичної густини розчину від його концентрації

4.2. Визначення вмісту P^{5+} в досліджуваному розчині

До досліджуваного розчину, виданого викладачем, додають 10 мл 1,25 М нітратної кислоти, 10 мл 0,25%-го розчину амоній метаванадату і 10 мл 10%-го розчину амоній молібдату, перемішуючи розчини після введення кожного реагенту. Об'єм розчину доводять до 50 мл дистильованою водою і ретельно перемішують. Через 30 хв приготовлений розчин фотометрують відносно розчину порівняння. Вимірювання повторюють 5 раз і, користуючись калібрувальним графіком, знаходять вміст фосфору в контрольному розчині.

4.3. Статистична обробка результатів аналізу

Визначити інтервал надійності значень визначуваної величини і відносну похибку середнього результату даного методу.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Як використовують в аналітичній практиці спектр поглинання?
2. Чи буде зберігатися лінійна залежність оптичної густини від концентрації у випадку, якщо:
 - а) при розбавленні розчину відбувається гідроліз визначуваної речовини;
 - б) при розбавленні розчину склад досліджуваної речовини не змінюється?
3. Що є найчастіше джерелом випромінювання в приладах, що вимірюють світлопоглинання?
4. Як визначити максимум світлопоглинання?
5. Що таке розчин порівняння? Яке його призначення?
6. Знайдіть товщину поглинаючого шару для фотометрування забарвленого розчину Феруму з молярним коефіцієнтом світлопоглинання $4 \cdot 10^3$ л/(моль·см) при концентрації Феруму 2 мг в 50 мл розчину. Оптимальне значення оптичної густини 0,43.
7. Іон Феруму(II) утворює з фенантроліном комплекс червоного кольору з молярним коефіцієнтом світлопоглинання $1 \cdot 10^4$ л/(моль·см). Розрахуйте значення оптичної густини розчину з концентрацією Fe^{2+} $1,87 \cdot 10^{-5}$ моль/л, якщо товщина кювети 5 см.

Державний вищий навчальний заклад
“Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”
Кафедра хімії

Затверджено на засіданні кафедри хімії
(протокол № 1 від “25” 08.2020 р.)

Методичні вказівки та інструкція
до виконання лабораторної роботи
з курсу “**Фізико-хімічні методи аналізу**”

Лабораторна робота №3

**Фотоколориметричне кількісне визначення Феруму(III)
методом добавок**

Підготовлено _____ к.т.н. Хацевич О. М.

Івано-Франківськ,
2020

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №3

1. ТЕМА: фотоколориметричний метод кількісного аналізу. Фотоколориметричне визначення вмісту йонів речовини в різних об'єктах.

2. МЕТА: знаходження оптимальних умов фотоколориметричного визначення, визначення концентрації речовини в розчині методом добавок.

3. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Умови застосування закону Бугера-Ламберта-Бера. Відхилення від закону.
 2. Молярні та питомі коефіцієнти поглинання та їх фізичний зміст.
 3. Вимоги до реакцій, які використовуються в фотометричному аналізі для утворення забарвлених розчинів.
 4. Оптимальні умови фотоколориметричних визначень.
 5. Апаратура, що застосовується у фотоколориметричному методі аналізу.
- Принципова схема цих приладів.

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

Метод добавок створює однакові умови при фотометруванні досліджуваного і стандартного розчину, і дозволяє зменшити вплив домішок на результати аналізу. Тому в даній роботі при визначенні Феруму(III) у формі трисульфосаліцилату використовується метод добавок, який дозволяє виключити вплив інших катіонів на результат аналізу.

В цьому методі спочатку вимірюється оптична густина досліджуваного розчину A_x , далі в пробу вноситься певний об'єм еталонного розчину, який містить відому кількість Феруму (III), і знову вимірюється оптична густина A_{x+a} .

Концентрація Феруму (III) визначається за формулою:

$$C_x = C_\delta \frac{A_x}{A_{x+\delta} - A_x},$$

де C_x – невідома концентрація феруму (III) в досліджуваному забарвленому розчині; C_δ – концентрація добавки в досліджуваному розчині (з розрахунку тільки доданого об'єму еталонного розчину).

C_δ зв'язана з концентрацією еталонного розчину добавки (C_{em}) співвідношенням

$$C_\delta = \frac{C_{em} \cdot V_\delta}{V_{x+\delta}},$$

де V_δ – об'єм розчину добавки, $V_{x+\delta}$ – об'єм забарвленого досліджуваного розчину з добавкою (місткість мірної колби), мл.

При графічному визначенні концентрації речовини, що аналізується, в три однакові мірні колби вносять аліквотні частини досліджуваного розчину, в другу колбу додають a_1 еталонного розчину, в третю – a_2 еталонного розчину.

У всі три колби додають необхідні реагенти і вимірюють оптичні густини A_x , A_{x+a_1} і A_{x+a_2} . Далі будують графік залежності оптичної густини

від концентрації: через отримані три точки A_x , A_{x+a_1} і A_{x+a_2} проводять пряму лінію до перетинання її з продовженням осі абсцис в точці C_x (рис.15).

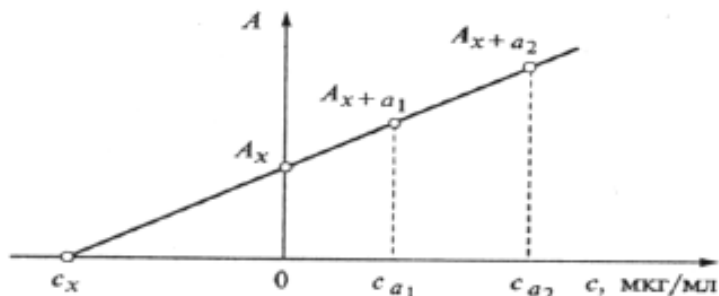


Рис.3. Калібрувальний графік для визначення концентрації речовини методом добавок

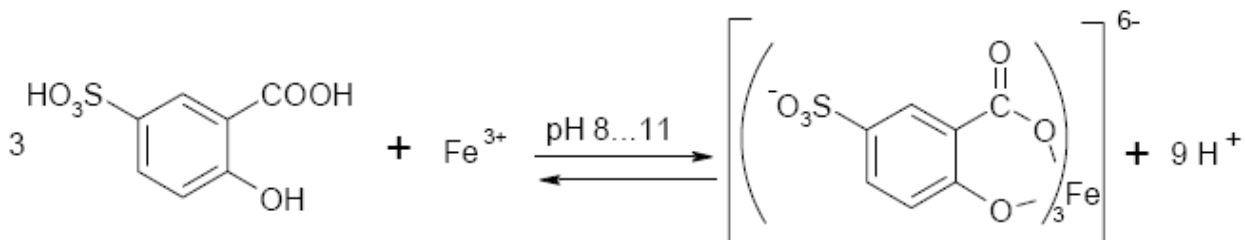
5. ЗМІСТ РОБОТИ

Сульфосаліцилова кислота (2-оксі-5-сульфобензойна кислота) утворює з йонами Феруму(III) ряд забарвлених внутрішньокмплєксних сполук, будова яких залежить від концентрації йонів Гідрогену.

У кислому середовищі в інтервалі рН=1,8-2,5 утворюється комплекс ферум моносульфосаліцилату $[\text{FeSSal}]^0$ червонофіолетового кольору, при рН=4-8 домінує комплексний аніон ферум дисульфосаліцилату $[\text{Fe}(\text{SSal})_2]^{3-}$ червонобурого кольору, а в інтервалі рН=8-11 утворюється ферум трисульфосаліцилат $[\text{Fe}(\text{SSal})_3]^{6-}$ жовтого кольору.

Спектри всіх трьох комплексів значно відрізняються між собою, тому необхідно дотримуватися певної кислотності розчину.

При рН 8-11 утворюється забарвлена комплексна сполука ферум(III) трисульфосаліцилат жовтого кольору. Як об'єкт дослідження беруть будь-який будівельний матеріал, який містить залізо (силікатна цегла, облицювальна керамічна плитка і т.д.).



Будівельні матеріали виготовляють із природних матеріалів. В їх склад, крім Заліза, входять і інші елементи, які можуть утворювати з сульфосаліциловою кислотою комплексні сполуки.

В даній роботі визначення Феруму (III) рекомендується проводити при рН=8-11, вимірюючи оптичну густину трисульфосаліцилатного комплексу.

5.1. Методика проведення визначень

1. Приготувати еталонний розчин Феруму (III), який містить 0,1 мг/мл Fe^{3+} .
2. Приготувати досліджуваний розчин (із наважки будівельного матеріалу).
3. Приготувати забарвлений досліджуваний розчин і стандартні розчини.
4. Визначити оптичні густини A_x , A_{x+a_1} і A_{x+a_2} забарвлених розчинів.
5. Визначити концентрацію досліджуваного розчину, скориставшись формулами (1) та (2) і за калібрувальним графіком методом добавок.
6. Розрахувати вміст визначуваної речовини (m_x , мг) в досліджуваному розчині за формулою (3).

5.1.1. Приготування досліджуваного розчину

Наважку силікатної цегли масою 1-2 г, попередньо висушену в сушильній шафі при 105-110 °С, вміщують в термостійку склянку, приливають 30 мл 10 %-вого розчину хлоридної кислоти і кип'ячать 4-5 хв. Вміст склянки через лійку з фільтром переносять в мірну колбу місткістю 250 мл. Фільтр і склянку ретельно промивають дистильованою водою, збираючи промивні води в мірній колбі. Об'єм розчину доводять до мітки дистильованою водою.

5.1.2. Приготування еталонного розчину Fe^{3+}

В 1 мл розчину має бути 0,1 мг Fe^{3+} .

На аналітичній вазі зважують розраховану кількість невивіреного залізоамонійного галуни $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$. Кількісно переносять наважку в колбу, розчиняють в дистильованій воді, доливають 5 мл концентрованої H_2SO_4 ($\rho=1,84$ г/см³), і доводять дистильованою водою до мітки 1 л.

5.1.3. Приготування досліджуваного забарвленого і стандартних розчинів

Піпеткою відбирають по 3 мл досліджуваного розчину і вміщують в три мірні колби місткістю 100 мл. У другу колбу приливають 2,5 мл еталонного розчину, в третю – 5 мл еталонного розчину. Далі в кожному із трьох колб приливають по 5 мл розчину амоніаку (25 %) і по 5 мл розчину сульфосаліцилової кислоти (10 %). Заповнюють колби до мітки дистильованою водою і ретельно перемішують.

В четвертій колбі готують розчин порівняння – додають по 5 мл розчину амоніаку і сульфосаліцилової кислоти. Дистильованою водою доводять об'єм розчину в колбі до мітки.

5.1.4. Вибір світлофільтра і кювети

Для вибору світлофільтра розчин, який має найінтенсивніше забарвлення, фотометрують відносно розчину порівняння зі всіма

світлофільтрами по черзі (крім № 1 і 2) і у всіх кюветах. Результати вимірювань записують в таблицю:

№ світлофільтра	3	4	5	6	7	8	9
l=1							
A, оптична густина							
l=3							
A, оптична густина							
l=5							
A, оптична густина							

Для роботи вибирають світлофільтр, якому відповідає найбільше значення оптичної густини при найбільшій чутливості приладу (але не більше 0,8-0,9).

Для подальшої роботи використовують світлофільтр і кювету, які відповідають найбільшому світлопоглинанню вимірюваного розчину.

5.1.5. Побудова калібрувального графіку

З допомогою фотоелектроколориметра визначають оптичні густини перших трьох розчинів відносно четвертого, використовуючи вибраний світлофільтр.

Для кожного розчину вимірюють оптичну густина 3-4 рази, знаходять середнє значення і дані вносять в таблицю:

Концентрації Fe ³⁺ в досліджуваних розчинах	Оптичні густини при вимірюваннях				Середнє значення A
	1	2	3	4	
C _x					
C _{a₁}					
C _{a₂}					

Будують графік залежності оптичної густини від концентрації: через отримані три точки A_x, A_{x+a₁} і A_{x+a₂} проводять пряму лінію до перетинання її з продовженням осі абсцис в точці C_x (рис.3)

5.2. Визначення вмісту Fe³⁺

Вміст Феруму (III) m_x в мг у розчині розраховують з врахуванням розбавлення:

$$m_x = C_x \cdot \frac{V_x}{V_1} \cdot V_{заг.} \quad (1)$$

де V_x – об'єм забарвленого досліджуваного розчину, мл; V_{заг.} – загальний об'єм досліджуваного розчину, мл; V₁ – об'єм аліквотної частини досліджуваного розчину, взятої для приготування забарвленого розчину, мл; C_x – знайдена концентрація Феруму (III) в досліджуваному забарвленому розчині, мг/мл (за способом 1 або 2).

Спосіб 1. За одержаними даними оптичних густин A_x , A_{x+a_1} і A_{x+a_2} будують калібрувальний графік (рис.3), і за одержаною лінійною залежністю визначають концентрацію досліджуваного розчину C_x .

Спосіб 2. Для визначення концентрації Феруму(III) C_x в досліджуваному розчині використовуються формули:

$$C_x = C_\delta \frac{A_x}{A_{x+\delta} - A_x}, \quad (2)$$

де C_x – невідома концентрація Феруму (III) в досліджуваному забарвленому розчині; C_δ – концентрація добавки в досліджуваному розчині (з розрахунку тільки доданого об'єму еталонного розчину).

C_δ зв'язана з концентрацією еталонного розчину (C_{em}) співвідношенням

$$C_\delta = \frac{C_{em} \cdot V_\delta}{V_{x+\delta}}, \quad (3)$$

де V_δ – об'єм розчину добавки, $V_{x+\delta}$ – об'єм забарвленого досліджуваного розчину з добавкою (місткість мірної колби), мл.

5.3. Статистична обробка результатів аналізу

Визначити інтервал надійності значень визначуваної величини і відносну похибку середнього результату даного методу.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Дія яких факторів може призвести до порушення лінійної залежності оптичної густини від концентрації розчину?

2. При яких умовах визначення використовується метод добавок. Які його переваги?

3. Поясніть суть методу добавок.

4. Як розраховується концентрація визначуваної речовини цим методом з допомогою графіка?

5. Що означає властивість адитивності оптичної густини?

6. Яким є оптимальний діапазон вимірюваних оптичних густин?

7. Яким чином можна збільшити, зменшити оптичну густину?

8. Наважка забрудненого хлориду міді 0,2 г переведена в мірну колбу ємкістю 100 мл. До 1 мл цього розчину додали надлишок аміаку і воду до 50 мл. Оптична густина цього розчину, виміряна в кюветі з товщиною шару 2 см виявилась 0,62. Молярний коефіцієнт світлопоглинання аміакату міді (II) рівний 620. Визначте процентний вміст міді в препараті.

9. При визначенні титану методом добавок наважку сталі масою 0,5 г розчинили, об'єм розчину довели до 50,0 мл. Потім аліквоти розчину по 20,0 мл відібрали у дві мірні колби на 50 мл. В одну з них додали наважку солі титану, що містить 0,0010 г Ті. В обидві колби додали пероксид водню та об'єми довели до мітки. Обчислити відсотковий вміст Ті в сталі, якщо при фотометруванні розчинів отримані наступні результати: $A_x = 0,22$, $A_{x+ст.} = 0,44$.

Державний вищий навчальний заклад
“Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”
Кафедра хімії

Затверджено на засіданні кафедри хімії
(протокол № 1 від “25” 08.2020 р.)

Методичні вказівки та інструкція
до виконання лабораторної роботи
з курсу “**Фізико-хімічні методи аналізу**”

Лабораторна робота №4

**Фотоколориметричне кількісне визначення Ніколу
методом добавок**

Підготовлено _____ к.т.н. Хацевич О. М.

Івано-Франківськ,
2020

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №4

1. ТЕМА: фотоколориметричний метод кількісного аналізу. Фотоколориметричне визначення вмісту йонів речовини в різних об'єктах.

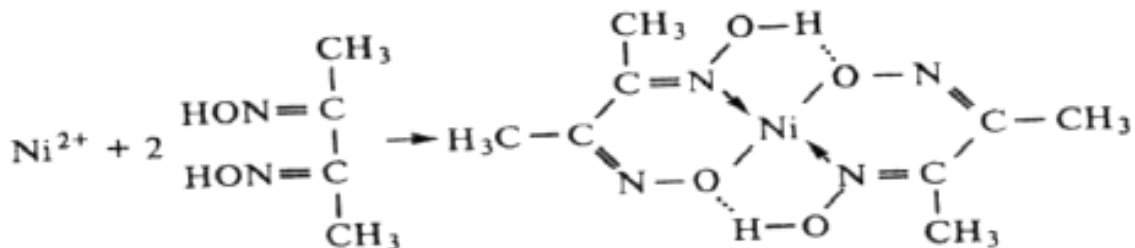
2. МЕТА: знаходження оптимальних умов фотоколориметричного визначення, визначення концентрації речовини в розчині методом добавок.

3. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Визначення і класифікація фотометричних методів аналізу.
2. Основні типи реакцій, які використовують у фотометричному методі аналізу.
3. Методи визначення концентрації досліджуваної речовини в фотоколориметрії.
4. Суть методу добавок.
5. Основи диференційного фотометричного методу (різницева фотометрія).

4. ЗМІСТ РОБОТИ

Визначення мікрокількостей Ніколу ґрунтується на реакції утворення в лужному середовищі забарвленої в малиново-червоний колір внутрішньокмлексної сполуки Ніколу з диметилглюксимом (реактивом Чугаєва) і окиснювачем. Природа утвореної сполуки не зовсім в'яснена, при взаємодії нікелю з диметилглюксимом утворюється нікель диметилглюксимат:



Для підлужнення розчину можна використати розчини NaOH, KOH чи аміаку. Як окисники придатні амоній і бром персульфати, але з амоній персульфатом працювати зручніше.

Продукт окиснення, який утворює з Ніколом яскравозабарвлену сполуку, нестійкий, тому окиснювач, а далі і луг необхідно додавати останніми до приготовлених сумішей розчинів Ніколу з диметилглюксимом. Значний надлишок сильного окиснювача руйнує утворену сполуку. Розчин забарвленого комплексу має максимум поглинання в області 450-500 нм, $\epsilon=13000$.

Нікол може бути визначений даним методом в сталях в присутності Ванадію, Молібдена. Вольфрам, Хром і Титан можуть бути наявними в кількості до 18 %. Заважають Купрум, Кобальт і всі елементи, йони яких дають осади гідроксидів в лужному середовищі.

4.1. Методика проведення визначень

1. Приготувати еталонний розчин Ніколу, який містить 0,1 мг/мл Ni^{2+} .
2. Приготувати забарвлений досліджуваний розчин і стандартні розчини.

1. Визначити оптичні густини A_x , A_{x+a_1} і A_{x+a_2} забарвлених розчинів.
2. Визначити концентрацію досліджуваного розчину, скориставшись формулами (1) та (2) і за калібрувальним графіком методом добавок.
3. Розрахувати вміст визначуваної речовини (m_x , мг) в досліджуваному розчині за формулою (3).

4.1.1. Приготування еталонного розчину Ni^{2+}

Еталонний розчин має містити 0,1 мг Ni^{2+} в 1 мл розчину.

Розраховують необхідну кількість хімічно чистого нікель хлориду, зважують розраховану кількість солі на аналітичній вазі. Кількісно переносять наважку в мірну колбу на 100 мл, розчиняють в невеликій кількості 0,5 н розчину HNO_3 і доводять 0,5 н HNO_3 до мітки.

4.1.2. Приготування досліджуваного забарвленого і стандартних розчинів

Одержаний від викладача розчин з невідомою концентрацією Ніколу розводять в мірній колбі на 50 мл дистильованою водою до мітки і добре перемішують. Піпеткою відбирають по 2 мл виданого викладачем досліджуваного розчину, і вміщують в три мірні колби місткістю 50 мл. Готують два стандартні розчини: у другу колбу приливають 0,5 мл еталонного розчину, в третю – 1,0 мл еталонного розчину.

Далі в кожену із трьох колб приливають по 2,5 мл розчинів диметилглюксиму, свіжоприготовленого амоній персульфату і луку. Дають постояти 2-3 хв, заповнюють колби дистильованою водою до мітки і ретельно перемішують.

4.1.3. Вибір світлофільтру і кювети

Для вибору світлофільтру розчин, який має найінтенсивніше забарвлення, фотометрують відносно розчину порівняння зі всіма світлофільтрами по черзі (крім № 1 і 2) і у всіх кюветах. Результати вимірювань записують в таблицю:

№ світлофільтра	3	4	5	6	7	8	9
l=1							
A, оптична густина							
l=3							
A, оптична густина							
l=5							
A, оптична густина							

Для роботи вибирають світлофільтр, якому відповідає найбільше значення оптичної густини при найбільшій чутливості приладу (але не більше 0,8-0,9).

Для подальшої роботи використовують світлофільтр і кювету, які відповідають найбільшому світлопоглинанню вимірюваного розчину.

4.1.4. Побудова калібрувального графіку

Через 5 хв з допомогою фотоелектроколориметра визначають оптичні густини для кожного розчину 4 рази, знаходять середнє значення і дані вносять в таблицю. Розчин порівняння – дистильована вода.

Концентрації Ni^{2+} в досліджуваних розчинах	Оптичні густини при вимірюваннях				Середнє значення A
	1	2	3	4	
C_x					
C_{a_1}					
C_{a_2}					

Будують графік залежності оптичної густини від концентрації: через отримані три точки A_x , A_{x+a_1} і A_{x+a_2} проводять пряму лінію до перетинання її з продовженням осі абсцис в точці C_x (рис.15)

4.2. Визначення вмісту Ni^{2+}

Вміст Ніколу m_x (в мг) у розчині розраховують з врахуванням розбавлення:

$$m_x = C_x \cdot \frac{V_x}{V_1} \cdot V_{заг.}, \quad (1)$$

де V_x – об'єм забарвленого досліджуваного розчину, мл; $V_{заг.}$ – загальний об'єм досліджуваного розчину, мл; V_1 – об'єм аліквотної частини досліджуваного розчину, взятої для приготування забарвленого розчину, мл; C_x – знайдена концентрація Ніколу в досліджуваному забарвленому розчині, мг/мл (за способом 1 або 2).

Спосіб 1. За одержаними даними оптичних густин A_x , A_{x+a_1} і A_{x+a_2} будують калібрувальний графік (рис.1), і за одержаною лінійною залежністю визначають концентрацію досліджуваного розчину C_x .

Спосіб 2. Для визначення концентрації Ніколу C_x в досліджуваному розчині використовуються формули:

$$C_x = C_\delta \frac{A_x}{A_{x+\delta} - A_x}, \quad (2)$$

де C_x – невідома концентрація Ніколу в досліджуваному забарвленому розчині; C_δ – концентрація добавки в досліджуваному розчині (з розрахунку тільки доданого об'єму еталонного розчину).

C_δ зв'язана з концентрацією еталонного розчину (C_{em}) співвідношенням

$$C_\delta = \frac{C_{em} \cdot V_\delta}{V_{x+\delta}}, \quad (3)$$

де V_d – об'єм розчину добавки, V_{x+d} – об'єм забарвленого досліджуваного розчину з добавкою (місткість мірної колби), мл.

4.3. Статистична обробка результатів аналізу

Визначити інтервал надійності значень визначуваної величини і відносну похибку середнього результату даного методу.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Які способи визначення концентрацій застосовують при фотометричних визначеннях? В яких випадках вибирають той чи інший спосіб?

2. Назвіть фотометричний реактив (фотометричні реактиви) і наведіть фотометричну реакцію даного фотоелектроколометричного визначення.

3. Керуючись чим вибирають розмір кювети?

4. Назвіть кількість і методику приготування стандартних розчинів у даній лабораторній роботі.

5. Наведіть методику графічного визначення концентрації досліджуваної речовини методом добавок. Намалюйте графік в загальному вигляді і вкажіть на графіку концентрацію досліджуваного розчину.

6. Наведіть формулу для визначення вмісту нікелю Ni^{2+} (в мг (m_x)) в розчині з врахуванням розбавлення і поясніть, які величини входять в цю формулу.

7. Для визначення Ніколу у сплаві на основі міді використали реакцію $Ni(II)$ з диметилгліоксимом на фоні пірофосфату ($pH \sim 10$) в присутності пероксимоносульфатної кислоти. Аналіз виконали способом добавок. З наважки сплаву 0,5 г отримали 100,0 мл досліджуваного розчину. До аліквотної частини (10,0 мл) розчину додали 0,2 мл стандартного розчину з $T_{Ni} = 0,01$ мг/мл, а розчини довели до об'єму 25,0 мл. Після виконання фотометричної реакції одержали значення оптичної густини червоного комплексу 0,20 ($l = 30$ мм). Оптична густина досліджуваного розчину без добавки становить 0,12. Розрахувати вміст Ніколу в сплаві (%).

8. Наважку сталі масою 1,1000 г розчинили і довели об'єм розчину до 100 мл. У дві колби на 100 мл відібрали аліквоти по 15 мл цього розчину. В одну з колб додали стандартний розчин, що вміщує 0,0015 г Молібдену, та необхідні реактиви і довели об'єм розчину до 100 мл. Після фотометрування обох розчинів отримали результати: $A_x=0,220$ і $A_{x+ст.}=0,315$. Розрахуйте масову частку Молібдену в сталі.

Державний вищий навчальний заклад
“Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”
Кафедра хімії

Затверджено на засіданні кафедри хімії
(протокол № 1 від “25” 08.2020 р.)

Методичні вказівки та інструкція
до виконання лабораторної роботи
з курсу “**Фізико-хімічні методи аналізу**”

Лабораторна робота № 5

Турбідиметричне визначення сульфат-йонів у природних водах

Підготовлено _____ к.т.н. Хацевич О. М.

Івано-Франківськ,
2020

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №5. Турбідиметричне визначення сульфат-йонів у природних водах

1. ТЕМА: турбідиметричний метод кількісного аналізу. Турбідиметричне визначення вмісту йонів речовини в різних об'єктах.

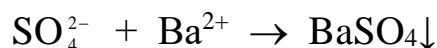
2. МЕТА: оволодіти турбідиметричним методом як одним із спектроскопічних абсорбційних методів кількісного аналізу дисперсних систем. Знаходження оптимальних умов турбідиметричного визначення, визначення концентрації речовини в розчині методом калібрувального графіка.

3. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Основні поняття про дисперсні системи.
2. Суть турбідиметричного і нефелометричного методів аналізу. Відмінність турбідиметрії від нефелометрії.
3. Основний закон світлорозсіювання. Охарактеризуйте величини, які входять в це рівняння.
4. Оптимальні умови нефелометричних та турбідиметричних визначень. Фактори впливу на турбідиметричне і нефелометричне вимірювання.
5. Практичне значення методів нефелометрії та турбідиметрії.

5. ЗМІСТ РОБОТИ

Для визначення концентрації сульфат-йонів у природній воді використовують реакцію утворення дисперсної системи малорозчинного в кислих розчинах барій сульфату ($DP = 1,1 \cdot 10^{-10}$):



Для забезпечення **вибірковості** визначення сульфатів відносно карбонатів, фосфатів, хроматів реакцію проводять в кислому середовищі. Для одержання колоїдної суспензії BaSO_4 , розбавлений розчин сульфату, до якого додають натрій хлорид і хлоридну кислоту, збовтують з надлишком кристалічного барій хлориду.

Кількість і величина зерен кристалічного барій хлориду, а також інтенсивність і час перемішування повинні бути однаковими як для еталонів, так і для досліджуваних зразків.

Для збільшення **стійкості** суспензії в розчин рекомендується додавати захисний колоїд (кондиціонуючий розчин), наприклад, желатин, пептизуючий агент йонного характеру або гліцерин.

5.1. Методика проведення визначень

1. Приготувати еталонний розчин K_2SO_4 , що містить 0,05 мг/мл SO_4^{2-} , і кондиціонуючий розчин.
2. Приготувати серію стандартних розчинів калій сульфату.
3. Визначити оптичні густини стандартних розчинів і побудувати за ними калібрувальний графік.
4. Приготувати досліджувані розчини, виміряти оптичну густину цих розчинів і визначити їх концентрацію, скориставшись калібрувальним графіком.

5.1.1. Приготування еталонного розчину K_2SO_4 , що містить 0,05 мг/мл SO_4^{2-}

Для проведення визначень необхідно спочатку приготувати еталонний розчин K_2SO_4 , що містить 0,05 мг/мл SO_4^{2-} . На аналітичній вазі зважують розраховану кількість прожареного K_2SO_4 . Кількісно переносять наважку в мірну колбу на 1 л. Розчиняють в дистильованій воді, доводячи водою об'єм розчину до мітки. В 1 мл розчину є 0,05 мг SO_4^{2-} .

5.1.2. Приготування кондиціонуючого розчину

60 г NaCl розчиняють в 200 мл дистильованої води в мірній колбі на 500 мл, додають 5 мл концентрованої HCl, 250 мл гліцерину і доводять об'єм дистильованою водою до мітки.

5.1.3. Приготування серії стандартних розчинів і визначення їх оптичної густини

В склянку № 1 піпеткою вносять 50 мл дистильованої води (розчин порівняння).

Для приготування стандартних розчинів в мірну колбу на 50 мл по черзі вносять з бюретки відповідно 5, 10, 15, 20 і 25 мл розчину K_2SO_4 , доводять кожен раз об'єм водою до риски, перемішують і виливають в склянки №2, 3, 4, 5, 6. У кожен склянку (в тому числі і з дистильованою водою) додають піпеткою по 10 мл кондиціонуючого розчину і вносять по 0,3 г барій хлориду. Скляною паличкою енергійно перемішують вміст склянок протягом 1 хв. Через 4 хв повторюють перемішування протягом 15 с.

5.1.4. Вибір світлофільтру і кювети

Для вибору світлофільтру розчин, який має найінтенсивніше забарвлення, фотометрують відносно розчину порівняння зі всіма світлофільтрами по черзі (крім № 1 і 2) і у всіх кюветах. Результати вимірювань записують в таблицю:

№ світлофільтру	3	4	5	6	7	8	9
l=1							
A, оптична густина							
l=3							
A, оптична густина							
l=5							
A, оптична густина							

Для роботи вибирають світлофільтр, якому відповідає найбільше значення оптичної густини при найбільшій чутливості приладу (але не більше 0,8-0,9).

Для подальшої роботи використовують світлофільтр і кювету, які відповідають найбільшому світлопоглинанню вимірюваного розчину.

Вимірюють оптичні густини стандартних розчинів, повторюючи вимірювання для кожного з них не менше 3 разів.

5.1.5. Приготування досліджуваних розчинів та визначення їх оптичної густини

В якості досліджуваного розчину беруть водопровідну воду, попередньо розбавляючи її.

Для цього в мірну колбу на 250 мл (№ 1) вносять піпеткою 50 мл водопровідної води, а в іншу мірну колбу на 250 мл (№ 2) – 100 мл водопровідної води, доводячи дистильованою водою вміст кожної колби до риски.

Після перемішування з колби № 1 (розбавлення $250/50=5$ разів) переносять піпеткою 50 мл розчину в склянку № 7, а з колби № 2 (розбавлення $250/100=2,5$ разів) – 50 мл в склянку № 8. Додають в склянки по 10 мл кондиціонуючого розчину і по 0,3 г барій хлориду, перемішують протягом 1 хв.

Після 4 хвилинної перерви перемішування повторюють протягом 15 с і вимірюють оптичну густину, користуючись тими самими кюветами і світлофільтром, що й для серії стандартних розчинів. Вимірювання повторюють не менше 3 разів.

5.1.6. Побудова калібрувального графіку

Вихідні дані і результати вимірювань заносять в таблицю:

№ склянки	Об'єм розчину K_2SO_4 , мл	Вміст SO_4^{2-} в розчині, мг	Товщина кювети l , см	A_1	A_2	A_3	$A_{сер.}$
1							
...							

5.2. Визначення вмісту SO_4^{2-}

На міліметровому папері будують калібрувальний графік в координатах: оптична густина – вміст SO_4^{2-} , мг/50 мл. За графіком знаходять вміст SO_4^{2-} в розбавленій водопровідній воді (X_1 і X_2). Результат аналізу виражають в мг SO_4^{2-} /л нерозбавленої води, враховуючи для цього кратність розбавлення. Після закінчення роботи вимикають електроживлення приладу, миють кювети і колби.

5.3. Статистична обробка результатів аналізу

Визначити інтервал надійності значень визначуваної величини і відносну похибку середнього результату даного методу.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Наведіть визначення і приклади дисперсної системи. Розміри дисперсних частинок.
2. Суть турбідиметричного методу аналізу. Рівняння залежності

поглинання світлової енергії дисперсною системою від її концентрації.

3. Яка точність вимірів розглянутих методів?

4. Які умови необхідно зберігати для забезпечення проведення турбідиметричних визначень?

5. Які прилади використовують для проведення нефелометричного і турбідиметричного аналізу? Охарактеризуйте принцип їх дії.

6. З якою метою при приготуванні суспензій використовують стабілізуючі агенти?

7. Фактори впливу на результати турбідиметричних вимірів.

8. Які і з якою метою при приготуванні суспензії використовують стабілізуючі агенти в даній лабораторній роботі? Механізм їх дії.

9. Як враховується розбавлення досліджуваних розчинів при одержанні необхідних результатів?

10. Оптична густина розчину ферум(III) трисульфосаліцилату, виміряна при довжині хвилі 433 нм в кюветі з товщиною шару 2 см, дорівнює 0,276. Для реакції було взято 4 см³ 4,3·10⁻⁵ М розчину солі Феруму і фотометрична реакція була проведена в колбі об'ємом 50 см³. Обчислити значення молярного коефіцієнту поглинання розчину в цих умовах.

Державний вищий навчальний заклад
“Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”
Кафедра хімії

Затверджено на засіданні кафедри хімії
(протокол № 1 від “25” 08.2020 р.)

Методичні вказівки та інструкція
до виконання лабораторної роботи
з курсу “**Фізико-хімічні методи аналізу**”

Лабораторна робота №6

Рефрактометричне визначення складу водного розчину етанолу

Підготовлено _____ к.т.н. Хацевич О. М.

Івано-Франківськ,
2020

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №6. Рефрактометричне визначення складу водного розчину етанолу

1. ТЕМА: рефрактометричний метод кількісного аналізу. Рефрактометричне визначення складу бінарного розчину.

2. МЕТА: оволодіти прийомами визначення концентрації розчиненої речовини рефрактометричним методом.

3. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Суть рефрактометричного методу аналізу, його переваги і недоліки..

2. Показник заломлення, його фізичний зміст. Абсолютний і відносний показники заломлення.

3. Якісний і кількісний аналіз речовин у рефрактометрії.

4. Принципова схема приладу для вимірювання показника заломлення.

5. Методика вимірювання показника заломлення рефрактометричним методом.

4. ЗМІСТ РОБОТИ

4.1. Визначення складу водних розчинів етанолу методом калібрувального графіку

4.1.1. Методика проведення визначення

1. Приготувати серію стандартних розчинів для побудови калібрувального графіка та визначити показник заломлення цих розчинів.

2. Побудувати калібрувальний графік, використавши дані п.1 (по горизонтальній осі треба відкладати концентрації, а по вертикальній – відповідні показники заломлення).

3. Приготувати досліджувані розчини, виміряти показники заломлення цих розчинів і визначити їх концентрацію, скориставшись калібрувальним графіком.

4.1.2. Приготування серії стандартних розчинів і визначення їх показника заломлення

Готують стандартні водні розчини етанолу в співвідношеннях, вказаних в табл.1, відмірюючи із точних бюреток у пробірки з притертими корками об'єми цих рідин:

Таблиця 1.

Об'ємні співвідношення етанолу і води
для приготування стандартних розчинів

Етанол, мл	Вода, мл	Етанол, мл	Вода, мл
1,0	9,0	6,0	4,0
2,0	8,0	7,0	3,0
3,0	7,0	8,0	2,0
4,0	6,0	9,0	1,0
5,0	5,0		

Розчини ретельно перемішують. Вимірюють показники заломлення етанолу і води, а також кожної суміші. Отримані дані заносять в таблицю 2.

Таблиця 2.

Результати вимірювання показника заломлення
стандартних розчинів етанол-вода

№ суміші етанол-вода	Об'ємна частка етанолу, %	Показник заломлення			
		n ₁	n ₂	n ₃	n _{сер.}
вода	0				
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
етанол					

4.1.3. Визначення вмісту етанолу в досліджуваних розчинах невідомої концентрації

За даними таблиці 2 на міліметровому папері будують калібрувальний графік в координатах: показник заломлення – об’ємна частка етанолу, %. За графіком знаходять вміст спирту в досліджуваному розчині.

Паралельно визначають густину спирту в досліджуваній суміші за допомогою аерометра і за таблицями значень залежності густини розчину від концентрації спирту знаходять концентрацію спирту в розчині та порівнюють дані.

4.2. Визначення вмісту спирту в розчинах за табличними даними

Для багатьох речовин складені таблиці, в яких наведені показники заломлення розчинів з відомою концентрацією.

Одну краплю досліджуваного розчину наносять на нижню призму рефрактометра і вимірюють показник заломлення. Вимірювання проводять три рази і розраховують середньоарифметичне значення показника заломлення. Вміст етанолу знаходять за таблицею:

Таблиця 3

Показники заломлення водних розчинів етилового спирту при 20°C

Вміст етанолу, мас. %	n_D^{20}	Вміст етанолу, мас. %	n_D^{20}	Вміст етанолу, мас. %	n_D^{20}
0	1,33297	35	1,35594	70	1,36455
5	1,33616	40	1,35800	75	1,36482
10	1,33962	45	1,35973	80	1,36489
15	1,34326	50	1,36117	85	1,36471
20	1,34695	55	1,36233	90	1,36419
25	1,35044	60	1,36328	95	1,36310
30	1,35349	65	1,36402	100	1,36130

Найчастіше показник заломлення визначають при 20°C. Якщо температура відрізняється від 20°C, то вносять поправку за такою формулою:

$$n_t = n_{20^\circ} + (20 - t) \cdot 0,0002$$

де t – температура, при якій проводиться вимірювання.

Після закінчення роботи вимикають електроживлення приладу, миють посуд.

4.3. Визначення концентрації етанолу в водному розчині за рефрактометричним фактором

4.3.1. Методика проведення визначення

1. Приготувати два стандартні розчини етанолу відомої концентрації, виміряти показники заломлення експериментально або знайти їх показники заломлення в таблиці, і визначити за відповідною формулою рефрактометричний фактор F .

2. Виміряти показник заломлення досліджуваного розчину етанолу невідомої концентрації.

3. Розрахувати концентрацію етанолу в досліджуваному розчині за відповідною формулою.

4.3.2. Приготування стандартних розчинів етанолу

В пробірках готують два стандартні водні розчини етанолу з концентраціями, які різняться на 2 %. Розчини ретельно перемішують і вимірюють їх показники заломлення.

За формулою визначають **рефрактометричний фактор (фактор приросту)**:

$$F = \frac{n_2 - n_1}{\omega_2 - \omega_1}$$

де n_1 і n_2 – показники заломлення стандартних розчинів,

ω_1 і ω_2 – відсоткові концентрації стандартних розчинів.

4.3.3. Визначення концентрації етанолу в розчині невідомої концентрації

Вимірюють показник заломлення досліджуваного водного розчину етанолу невідомої концентрації.

Для розрахунку концентрації використовують формулу:

$$C = \frac{n_1 - n_0}{F},$$

де n_1 – показник заломлення розчину,

n_0 – показник заломлення чистого розчинника,

F – рефрактометричний фактор, який показує зміну показника заломлення при збільшенні концентрації на 1 % (2%).

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Назвіть основні завдання, які може вирішувати рефрактометричний метод.

2. В чому полягає явище рефракції?

3. Що характеризує молярна рефракція?

4. Що таке дисперсія?

5. Що таке показник заломлення? Від чого він залежить?

6. Наведіть визначення поняття і відповідні формули для абсолютного і відносного показника заломлення. По відношенню до якого середовища вимірюють показник заломлення на практиці?

7. Наведіть залежність показника заломлення розчину від його концентрації.

8. Назвіть складові частини рефрактометра РХЛ-4 і їхню роль.

9. Визначити концентрацію розчину глюкози (в %), якщо відомо, що показник заломлення даного розчину дорівнює 1,3557, $F = 0,00142$, а показник заломлення розчинника дорівнює 1,3330.

10. Знайти концентрацію розчину ізопропілового спирту у воді, якщо показник заломлення досліджуваного розчину рівний $n = 1,3050$, а показник заломлення води $n_0 = 1,3330$. Величина фактора приросту, визначена експериментально, рівна $F = 0,0022\%^{-1}$.

Державний вищий навчальний заклад
“Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”
Кафедра хімії

Затверджено на засіданні кафедри хімії
(протокол № 1 від “25” 08.2020 р.)

Методичні вказівки та інструкція
до виконання лабораторної роботи
з курсу “**Фізико-хімічні методи аналізу**”

Лабораторна робота №7

**Екстракційно-рефрактометричне визначення нафтопродуктів
у воді**

Підготовлено _____ к.т.н. Хацевич О. М.

Івано-Франківськ,
2020

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №7. Екстракційно-рефрактометричне визначення нафтопродуктів у воді

1. ТЕМА: екстракційно-рефрактометричний метод визначення концентрації речовини у воді

2. МЕТА: оволодіти прийомами визначення концентрації розчиненої речовини екстракційно-рефрактометричним методом

3. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Теоретичні основи рефрактометричного методу аналізу.
2. Суть явища екстракції. Формула коефіцієнту розподілу. Закон розподілу Нернста.
3. Можливості рефрактометричного методу аналізу.
4. Оптимальні умови рефрактометричних визначень.
5. Характеристика нафтопродуктів як забруднювальних речовин.

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

4.1. Загальна характеристика методу

При аналізі вод широко використовуються лабораторні методики, які реалізуються на приладах універсального призначення.

Екстракційно-рефрактометричний метод визначення масел і нафтопродуктів у воді ґрунтується на екстракції цих речовин із води гексаном і вимірюванні показника заломлення отриманої гексанової витяжки. Очевидно, що показник заломлення гексанової витяжки більше показника заломлення чистого гексану. Особливо підвищується він у присутності ароматичних вуглеводнів (на 5-20%).

Екстракція. Якщо у систему із двох рідин, які не змішуються, внести речовину, яка розчиняється в обох рідинах (розчинність у яких різна), то з часом ця речовина розподілиться між двома розчинниками так, що співвідношення її рівноважних концентрацій в обох фазах C_1 і C_2 буде величиною сталою. Це положення було сформульоване Нернстом і відоме як **закон розподілу Нернста:**

$$k_{\text{розп}} = \frac{C_1}{C_2}.$$

Величину $k_{\text{розп}}$ називають **коефіцієнтом розподілу**. На законі розподілу ґрунтується **екстракція (екстрагування)** – процес вилучення із розчину одного або кількох розчинених компонентів за допомогою іншого розчинника.

Екстрагування відбуватиметься тим повніше, чим більший коефіцієнт розподілу відносно взятого розчинника. Як правило, його проводять багаторазово, використовуючи невеликі порції розчинника.

4.2. Нафта і нафтопродукти як забруднюючі речовини

Нафта і нафтопродукти (НП) – найбільш розповсюджені забруднюючі речовини. У природних умовах до Світового океану їх надходить від 0,2 до 2 млн. т на рік. Найбільша шкода наноситься морським екосистемам морськими перевезеннями. Танкерами перевозиться щорічно близько 2 млрд. т нафти і НП. Під час аварій, коли розливається до 40-50 тис. т, уражаються поверхні площею близько 100 км². Внаслідок аварій та витоків до Світового океану надходить 5-10 млн. т НП на рік, тобто набагато більше, ніж у природних умовах. Нафта і НП негативно впливають на морські біоценози, тому що їх плівки порушують обмін енергією, теплом, вологою й газами між океаном і атмосферою, а також впливають на фізико-хімічні і гідробіологічні умови, на клімат Землі, на баланс кисню в атмосфері. Потрапляючи в морське середовище, нафта розтікається у вигляді плівки, утворює плями різної потужності. На початку існування нафтових плям велике значення має процес випаровування вуглеводнів: за 12 годин випаровується до 25% легких фракцій нафти, при 15°C води всі вуглеводні до C₁₅ випаровуються за 10 діб.

Нафтопродукти також забруднюють поверхневі води. На хімічних виробництвах, що переробляють нафтопродукти, часто створюються труднощі з нейтралізацією рідких відходів виробництва – води, забрудненої нафтопродуктами. Через це значну кількість їх зливають в органічну каналізацію, утруднюючи процес очищення стічних вод в очисних цехах. Багато нафтопродуктів потрапляє в природні водоймища,

що призводить до порушення екологічної рівноваги і забруднення навколишнього середовища – гідросфери Землі. Нафтопродукти, навіть в мізерних кількостях (0,01-0,0001%), дуже забруднюють питтєву воду і унеможливають вживання її людиною.

Нафта і продукти її переробки – це складні суміші низько-і високомолекулярних органічних сполук таких, як аліфатичні та ароматичні вуглеводні, ненасичені гетероциклічні сполуки, смоли, асфальтени тощо. Поняття ”нафтопродукти” умовно обмежують вуглеводневою фракцією, яка становить 70-90% від суми усіх речовин, що є в нафті і продуктах її переробки. Вуглеводні, що містяться в нафтопродуктах, неполярні або малополярні речовини, і тому можуть бути екстраговані з води гексаном або петролейним ефіром. Інші складові частини сирової нафти (нафтеніві кислоти, феноли тощо) не екстрагуються гексаном чи петролейним ефіром, визначаються окремо і не включаються в поняття ”вміст нафтопродуктів”.

Мінеральне масло (мінеральна олива) – це рідкі суміші висококиплячих ($t_{\text{кип.}}=300-600^{\circ}\text{C}$) вуглеводнів, в основному алкілнафтенових і алкілароматичних. Мінеральне масло отримують з мазуту – маслянистого залишку нафти після відбирання з неї світлих дистилятів (бензину, гасу, газойлю) – вакуумною перегонкою при $400-450^{\circ}\text{C}$ з наступним рафінуванням. Використовується в техніці як мастильний, електроізоляційний, консерваційний матеріал.

4.3. Підготовка приладу до роботи

Перевірка і встановлення нуля (юстування приладу).

1. Юстування проводять за дистильованою водою. Для цього знімають ширму з вікна верхньої камери, вікно нижньої камери залишається закритим. Головною частиною рефрактометра є дві прямокутні призми, стулені діагональними площинами – освітлювальна і вимірювальна, які мають показник заломлення n_0 більший, ніж показник досліджуваних речовини n . Відкривають верхню кришку камери, встановлюють освітлювальну призму горизонтально, обережно протирають вимірювальну призму спиртом і після повного його випарування наносять скляною оплавленою паличкою декілька крапель дистильованої води. Закривають камеру. Вода повинна повністю заповнити проміжок між освітлювальною і вимірювальною призмами.

2. Встановлюють освітлювач таким чином, щоб поле зору було повністю освітлене, повертаючи освітлювач.

3. Фокусують окуляр поворотом гайки окуляра на максимальну для очей різкість межі світлотіні, штрихів шкали і штрихів сітки.

4. Забирають забарвленість межі світлотіні (розкладання білого променя на складові частини спектра), повертаючи ручку дисперсійного компенсатора 10 (рис.16).

5. Отримують максимальну контрастність межі світлотіні, опускаючи чи піднімаючи освітлювач.

6. Суміщають межу світлотіні з візир-штрихами сітки, переміщуючи окуляр ручки 8 вздовж шкали. Якщо при цьому межі світлотіні проходить через ділення "1,333" шкали показників заломлення і через ділення "0%" шкали процентів, нуль встановлено правильно.

4.4. Вимірювання показника заломлення

1. Відкривають камеру, встановлюють горизонтально освітлювальну призму, обережно протирають вимірювальну призму спиртом і після повного його випарування наносять оплавленою скляною паличкою декілька крапель досліджуваного розчину. Аккуратно закривають камеру. Речовина повинна повністю заповнити проміжок між освітлюваною і вимірювальною призмами.

2. Вимірювання показників заломлення прозорих розчинів проводять аналогічно вимірюванню показника заломлення дистильованої води при юстуванні приладу. Середнє арифметичне значень 3 вимірів є кінцевим результатом вимірів.

Розрахунок концентрацій речовини за показником заломлення проводять за калібрувальним графіком.

5. ЗМІСТ РОБОТИ

5.1. Визначення концентрації нафтопродукту у воді екстракційно-рефрактометричним методом

5.1.1. Методика проведення визначення

1. Приготувати стандартні розчини з відомою масою нафтопродукту у воді. Провести екстракцію нафтопродукту з води

гексаном. Виміряти показник заломлення стандартних гексанових розчинів нафтопродукту і побудувати калібрувальний графік.

2. Провести екстрагування нафтопродукту із досліджуваної води і виміряти показник заломлення гексанового розчину нафтопродукту.

3. Визначити вміст нафтопродукту в досліджуваній воді за допомогою калібрувального графіка.

4. Розрахувати концентрацію нафтопродукту у досліджуваній воді (у мг/л).

5.1.2. Приготування і екстракція стандартних розчинів

У 5 пробірок місткістю 50 мл наливають по 25 мл дистильованої води, до кожної пробірки додають певну кількість нафтопродукту (масла, гасу) (5, 10, 20, 30, 40 крапель). Розраховують масу нафтопродукту в кожній пробірці (для цього необхідно визначити масу однієї краплі). Пробірки затискають пробками і вміст збовтують протягом 10 хв. Далі проводять екстракцію нафтопродукту з води гексаном – для цього до кожної пробірки додають по 5 мл гексану і знову збовтують 5 хв.

При збовтуванні пробірок потрібно обережно поводитися з пробкою, притримувати її силоміць, щоб уникнути довільного викиду пробки парою органічних речовин, тиск якої при збовтуванні рідин зростає! Для зменшення тиску впродовж збовтування час від часу пробірку потрібно відкривати.

Після перемішування пробірки залишають на 30 хв у стані спокою з метою досягнення повного розшарування рідин. **Необхідно обов'язково використовувати високі ємкості для чіткого розділення гексанового і водного шару!** Впродовж цього часу пробірки повинні бути щільно закритими, щоб уникнути випаровування гексану. Потім піпеткою з верхнього органічного шару кожної пробірки відбирають пробу, вміщують її у рефрактометр і вимірюють показник заломлення. Результати занотують до таблиці:

№ пробірки	Кількість крапель нафтопродукту	Маса однієї краплі нафтопродукту <i>t, мг</i>	Загальна маса нафтопродукту в пробірці, <i>m_H, мг</i>	n_D^{20}	<i>C, мг/л</i>

За даними таблиці будують калібрувальний графік у координатах

$$n_D^{20} - m_H \text{ (мг)}.$$

5.1.3. Екстрагування нафтопродукту із досліджуваної води і визначення його показника заломлення

У пробірку на 50 мл наливають 25 мл досліджуваної води, додають 5 мл гексану і збовтують 5 хв. Далі для розшарування рідин пробірку витримують у стані спокою 30 хв (пробірка повинна бути щільно закритою). Після цього піпеткою відбирають декілька крапель гексанового розчину нафтопродукту і вимірюють його показник заломлення n_x .

5.1.4. Визначення маси однієї краплі нафтопродукту

Для визначення маси однієї краплі нафтопродукту необхідно виміряти на аналітичних вагах масу декількох десятків крапель нафтопродукту і поділити виміряну масу крапель на їх кількість.

5.1.5. Визначення вмісту нафтопродукту в досліджуваній воді

Вміст нафтопродуктів m_H (мг) у пробі води визначають за допомогою калібрувального графіка (рис.20).

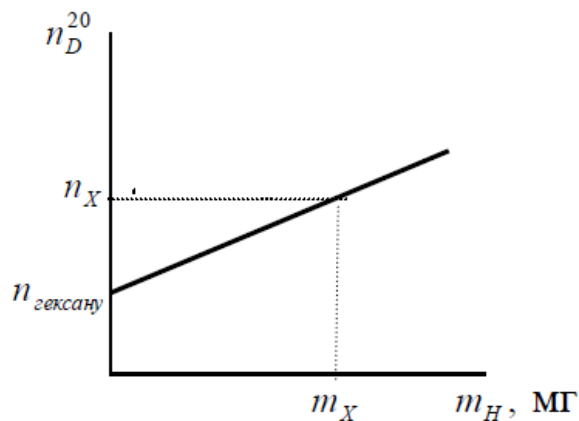


Рис.20. Калібрувальний графік для визначення маси (m_H , мг) нафтопродуктів у воді за даними рефрактометричного аналізу.

Вміст нафтопродуктів C_x (у мг/л) у досліджуваній воді розраховують за формулою:

$$C_x = \frac{m_x \cdot 1000}{V},$$

де m_x – маса нафтопродуктів у досліджуваній воді, мг;
 V – об’єм проби досліджуваної води, мл.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Поясніть зв’язок показника заломлення з природою і концентрацією речовини.
2. Що називається екстракцією і коефіцієнтом розподілу?
3. Сформулюйте закон розподілу Нернста і наведіть формулу.
4. Назвіть склад сирової нафти і визначіть поняття ”нафтопродукти”, ”мінеральне масло”, ”гас”. Наведіть загальні формули вуглеводнів, що входять у склад мінеральних масел.
5. Наведіть визначення терміну “мінеральне масло”. Одержання і області використання мінеральної оливи.
6. Масштаби забруднення нафтопродуктами навколишнього середовища.
7. Дайте визначення понять “нафта і продукти її переробки” і “нафтопродукти”.
8. Розрахувати молярну рефракцію хлороформу (CHCl_3), якщо його показник заломлення $n_D^{20^\circ}=1,4456$, густина $\rho^{20^\circ}=1,4891$ г/см³, $M=119,38$ г/моль.
9. Зважаючи, що між концентрацією розчину і показником заломлення існує лінійна залежність, розрахуйте молярну концентрацію хлориду натрію у воді, якщо відомо, що для стандартного 6%-ного розчину NaCl $n_D^{20^\circ}=1,3433$, для води $n_D^{20^\circ}=1,3330$, для досліджуваного розчину $n_D^{20^\circ}=1,3382$. Густина досліджуваного розчину 1,07 г/см³.
10. Зважаючи, що між концентрацією розчину і показником заломлення існує лінійна залежність, розрахуйте молярну концентрацію етиленгліколю у воді, якщо відомо, що для стандартного 50%-вого розчину етиленгліколю $n_D^{20^\circ}=1,3831$, для води $n_D^{20^\circ}=1,3330$, для досліджуваного розчину $n_D^{20^\circ}=1,3546$. Густина стандартного і досліджуваного розчину умовно приймається однаковою і становить 1,05 г/см³.

Державний вищий навчальний заклад
“Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”
Кафедра хімії

Затверджено на засіданні кафедри хімії
(протокол № 1 від “25” 08.2020 р.)

Методичні вказівки та інструкція
до виконання лабораторної роботи
з курсу “**Фізико-хімічні методи аналізу**”

Лабораторна робота №8

**Розділення та ідентифікація амінокислот методом
хроматографії в тонкому шарі**

Підготовлено _____ к.т.н. Хацевич О. М.

Івано-Франківськ,
2020

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 8

Розділення та ідентифікація амінокислот методом хроматографії в тонкому шарі

1. ТЕМА: якісний і кількісний хроматографічний аналіз.

2. МЕТА: оволодіти прийомами розділення та якісного аналізу сумішей речовин методом тонкошарової хроматографії.

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

4.1. Загальна характеристика методу

У 1938 р. радянські вчені, співробітники Українського інституту експериментальної фармації М.А. Ізмайлов і М.С. Шрайбер розробили метод тонкошарової хроматографії (ТШХ). Значного поширення метод набув завдяки працям німецького професора Е. Шталя.

Тонкошарова хроматографія (як і *хроматографія на папері*) належить до **площинної** (планарної) хроматографії.

В тонкошаровій хроматографії розділення речовин відбувається в **тонкому шарі тонкодисперсного сорбенту**, нанесеному на скляну або іншу пластинку, який одночасно може бути носієм нерухокої рідкої фази. Очевидно, що цими методами можна розділити тільки ті речовини, які розчиняються в рідкій рухомій фазі, й неможливо розділити газові суміші.

У площинній хроматографії рухома рідка фаза пересувається уздовж тонкого шару твердої або рідкої нерухокої фази під дією **капілярних сил**, і з різною швидкістю переносить компоненти суміші, що приводить до їх просторового розділення. Тому її різновиди близькі між собою за технікою виконання аналізу і в них застосовується аналогічна апаратура.

У тонкошаровій хроматографії розділення речовин ґрунтується на їх розподілі в системі тверда нерухома фаза (адсорбент) – рідка рухома фаза (розчинник) або в системі твердий носій – рідка нерухома фаза – рідка рухома фаза. У першому випадку закономірності розподілу практично аналогічні рідинній адсорбційній хроматографії, у другому – рідинній розподільній. В органічному аналізі найпоширенішою є адсорбційна ТШХ.

Основним **недоліком** площинної хроматографії порівняно з колонковою є практична неможливість застосування довгих шарів сорбенту – стандартні пластинки для тонкошарової хроматографії мають довжину 20 см, а в хроматографії на папері довжина паперової смуги не перевищує 30-40 см. Це може виявитися недостатнім для повного розділення речовин за малої селективності сорбції.

Однак **перевагою** площинної хроматографії перед рідинною колонковою (крім капілярної) є швидше розділення, що зумовлено незначним вільним об'ємом рухокої фази V_0 та об'ємом сорбенту V_s .

Найчастіше ТШХ використовують у хімічному синтезі та фармацевтиці для підтвердження ідентичності речовин.

4.2. Техніка проведення аналізу

За технікою виконання аналізу розрізняють такі різновиди тонкошарової хроматографії: *одновимірної й двовимірної, висхідної або низхідної, кругової*.

Розглянемо схему розділення двох речовин методом **одновимірної висхідної хроматографії**. Найперше на нижню частину тонкого шару сорбенту (лінію старту) наносять мікропіпеткою, мікрошприцем або скляним капіляром певний об'єм розчину, що аналізується. При цьому бажано отримати на сорбенті пляму оптимального діаметра (3-5 мм). Для цього після нанесення кожної невеликої порції досліджуваного розчину треба висушувати пляму, яка утворюється на сорбенті. Чим менша площа стартової плями, тим менш розмитою буде зона речовини після хроматографування, і не буде перекривання плям різних речовин. Однак занадто малі проби можуть бути малопомітними при проявленні. Досліджуваний розчин наносять на відстані 1 см від кінця смуги (пластинки з сорбентом) і переносять пластинку в *камеру* для хроматографування, в якій знаходиться розчинник (рухома фаза). Нанесення проби є лімітуючою стадією проведення аналізу у площинній хроматографії. Кінець пластинки з сорбентом занурюють у розчин так, щоб лінія старту була вище за рівень рідини. Розчинник пересувається під дією капілярних сил знизу вверх уздовж шару сорбенту і промиває його. Компоненти суміші пересуваються на різну відстань від лінії старту, залежно від їх сорбційної здатності на даному сорбенті та розчинності в рухомій фазі. Пластинку виймають, сушать і виявляють плями.

В **низхідній хроматографії** розчинник пересувається зверху вниз під дією і капілярних сил, і гравітаційних сил.

В **круговій хроматографії** в центр горизонтально встановлено пластинки вносять краплю досліджуваної суміші і безперервно подають розчинник, який під дією капілярних сил рухається в радіальному напрямку від центра. Компоненти суміші розподіляються в шарі у вигляді концентричних кілець.

Ефективність розділення багатокомпонентних сумішей можна підвищити, скориставшись методом *двовимірної висхідної хроматографії*. Суть методу полягає в тому, що спочатку отримують звичайну хроматограму на квадратній тонкошаровій пластинці за допомогою рухомої фази певного складу. Потім пластину повертають на 90° і проводять подальше розділення, інколи використовуючи інший розчинник.

Камера для хроматографування – це посудина з інертного прозорого матеріалу з щільно припасованою кришкою. Для насичення атмосфери паром рухомої фази стінки камери вистилають фільтрувальним папером, наливають рухому фазу, закривають кришкою і витримують впродовж 1 год при 20-25 °С. Насичення необхідне для того, щоб змішані рухомі фази не розшарувались під час хроматографування, а час елюювання був меншим, щоб усунути крайовий ефект, тобто випаровування рухомої фази з країв пластинки, внаслідок чого речовини по краях пластинки просуваються далі, ніж у центрі.

У площинній хроматографії **хроматограмою** називають наочне зображення результатів розділення компонентів.

Адсорбент для тонкошарової адсорбційної хроматографії використовують у вигляді частинок діаметром 11-40 мкм і закріплюють у вигляді тонкого шару (200-300 мкм) на інертній підкладці: алюмінієвій фользі, скляній або пластмасовій пластинці. Зазвичай використовують пластинки довжиною 10-20 см і шириною 4-20 см. У тонкошаровій хроматографії використовують такі ж самі адсорбенти і рідкі нерухомі фази, що й у колонковій хроматографії для молекулярного розподілу і для іонного обміну, наприклад, такі адсорбенти як силікагелі, алюміній оксид, *цеоліти, активоване вугілля,*

кільгур. Як рідкі нерухомі фази використовують: алкілові ефіри двоосновних органічних кислот (фталевої, себацінової, адипінової), полігліколи, ефіри полігліколів, високомолекулярні вуглеводні (сквалани, апіезони).

Розчинник (рухома фаза) обирають з урахуванням полярності адсорбенту й компонентів суміші, яка аналізується. До вимог до рухомої фази додається *леткість*, тому що рухома фаза має *швидко випаровуватись* після розділення для подальшого проведення аналізу. Часто використовують суміші розчинників, наприклад, при хроматографуванні амінокислот – суміш н-бутанолу з оцтовою кислотою і водою.

4.3. Хроматографічні характеристики у ТШХ

Відносну швидкість переміщення речовини в тонкому шарі сорбенту характеризують *коефіцієнтом рухливості* R_f , який дорівнює відношенню відстані l , що пройшла зона речовини, до відстані L , яку пройшла рухома фаза (розчинник) за певний час:

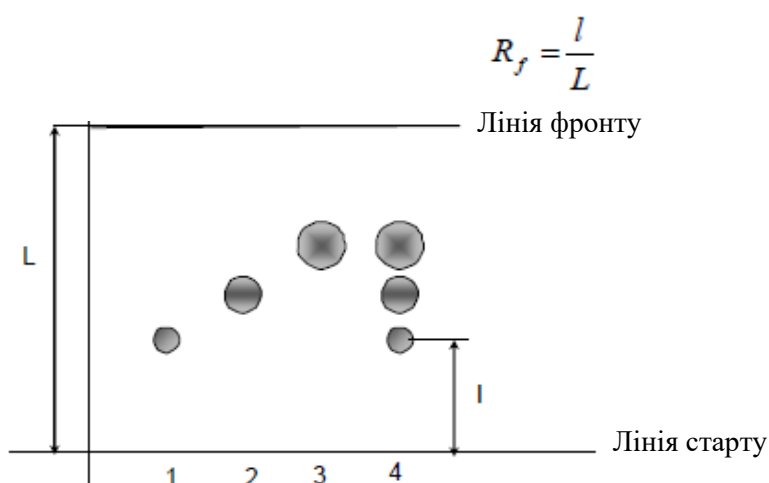


Рис. Хроматограма 3 свідків і суміші трьох речовин

Очевидно, що $0 < R_f < 1$.

За сталих умов проведення хроматографічного аналізу величина R_f є **якісною характеристикою** даної речовини і не залежить від її концентрації та наявності у розчині інших речовин.

Якщо $R_f=1$, то $K=0$, тобто речовина не сорбується на даному сорбенті й рухається разом із фронтом розчинника. Якщо $R_f=0$, то $K \rightarrow \infty$ і речовина практично не рухається під дією розчинника.

Селективність розділення двох речовин можна обчислити за формулою:

$$\alpha = \frac{D_2}{D_1} = \frac{1/R_{f1} - 1}{1/R_{f2} - 1}$$

Вважають, що **повне розділення** двох речовин методом тонкошарової хроматографії відбувається, якщо $R_{f1} - R_{f2} = \Delta R_F \geq 0,1$ (довжина пробігу рухомої фази 10 см). Такі значення R_f свідчать про повне розділення у разі, коли вдається отримати на хроматограмі круглі плями невеликих розмірів. Це можливо за ретельного проведення аналізу органічних речовин, гідратованих (сольватованих) катіонів і аніонів, а також стійких комплексних сполук, які практично не дисоціюють.

Величини R_f не залежать від тривалості хроматографування.

4.4. Якісний і кількісний аналіз у ТШХ

Після розділення речовин їх **ідентифікують**. Найзагальніший підхід ґрунтується на значеннях R_f . При дотриманні строго фіксованих стандартних умов (розмір пластини, товщина шару сорбенту, об'єм проби, довжина шляху фронту розчинника і інші фактори) отримують відтворювані значення R_f *компонентів аналізованої суміші, які можна використовувати для порівняння з табличними даними, отриманими в тих самих умовах досліду.*

Найнадійнішим є **метод свідків**, коли на стартову лінію рядом з пробєю наносяться індивідуальні речовини (свідки), які відповідають передбачуваним компонентам суміші. Вплив різних факторів на всі речовини буде однаковим, тому співпадання R_f компонента проби і одного із свідків дає підставу для утотоження речовин з врахуванням можливих накладок. Неспівпадання R_f інтерпретується більш однозначно: воно вказує на відсутність в пробі відповідного компонента.

Якщо речовини **безбарвні**, їх проявляють обробкою хроматограми відповідним реагентом, що утворює з компонентами суміші забарвлені або люмінесціюючі сполуки.

Проводити **кількісне визначення** можна *візуально*, порівнюючи або вимірюючи на спеціальному приладі інтенсивності забарвлення компонентів суміші та стандартної шкали, отриманої на тій самій хроматограмі. Візуально можна виявити близько 1-10 мг речовини з відтворюваністю 10-30%. Для кількісного вимірювання готують і наносять на пластинку не менше трьох розчинів порівняння, концентрації яких охоплюють очікуване значення концентрації у досліджуваному розчині.

Хроматограму можна також розрізати на окремі шматки, у кожному з яких знаходиться одна речовина, десорбувати їх певним розчинником, і визначати концентрацію будь-яким методом.

5. ЗМІСТ РОБОТИ

Розділення амінокислот проводиться методом **одновимірної висхідної хроматографії**.

5.1. Приготування елюента і підготовка камери для ТШХ

Висхідне хроматографування проводять в спеціальних камерах для ТШХ або будь-якому скляному посуді, що герметично закривається і має плоске дно. На дно камери наливають рухливу фазу – **елюент**. Елюентом в даній роботі є суміш н-бутанол – вода – оцтова кислота у співвідношенні 4:5:1. Рухливу фазу готують в камері змішанням 20 мл н-бутанолу, 25 мл води і 5 мл оцтової кислоти. Висота шару елюента в камері повинна бути $\sim 0,5$ см. Камера з елюентом, щільно закрита кришкою, повинна деякий час постояти, щоб простір наситився парами елюента – це прискорює процес хроматографування.

5.2. Приготування стандартних розчинів амінокислот

Готують стандартні розчини амінокислот – аланіну, лейцину і валіну – з концентрацією 1 мг/мл.

Для цього наважку амінокислоти масою 0,0250 г зважують на аналітичних вагах і кількісно переносять в мірну колбу ємністю 25,00 мл. Об'єм розчину доводять дистильованою водою до мітки і ретельно перемішують.

5.3. Підготовка пластинки для ТШХ

Пластину для ТШХ кладуть на стіл і простим олівцем легко, без натиску, на уявній, перпендикулярній до краю пластинки лінії старту, намічають 4 точки, однаково віддалені один від одного і від країв пластини. Бажано, щоб відстань між точками було не менше 1,5 см.

5.4. Нанесення проб на пластину

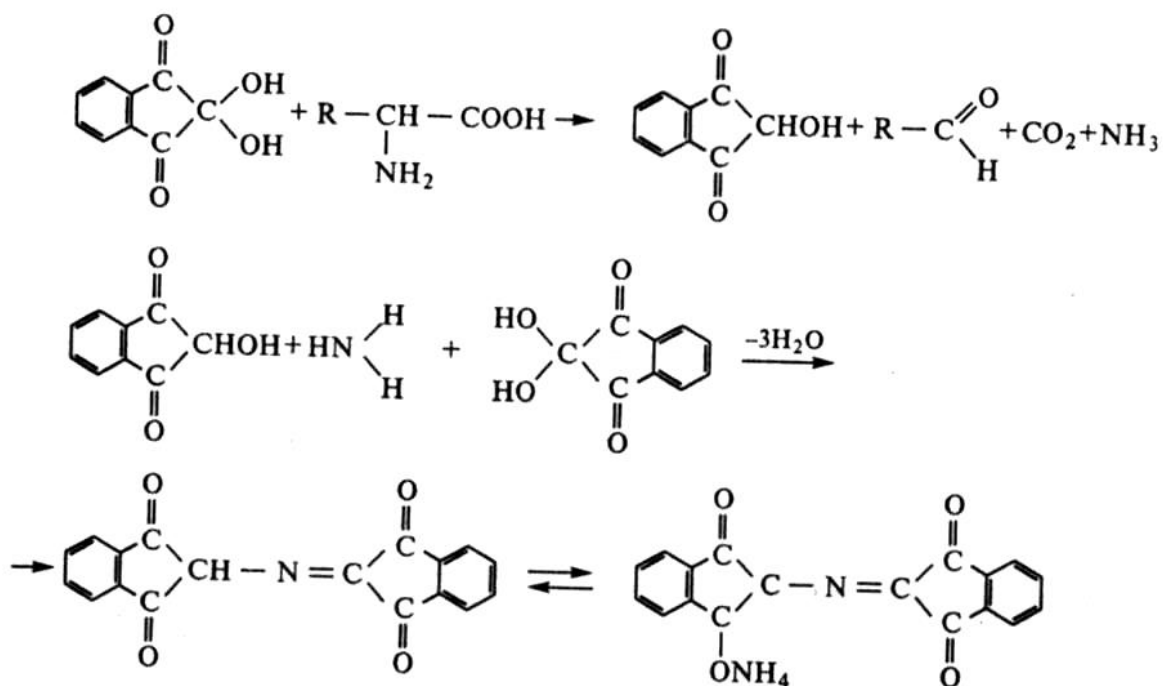
У намічені точки капіляром наносять приготовлені розчини в наступному порядку: у першу, другу і третю точки наносять стандартні розчини амінокислот (свідки), у четверту точку наносять суміш амінокислот. Нанесення проб проводять легким дотиком капіляра до точки на пластині. Діаметр плями повинен бути від 0,5 до 0,6 см. Коли всі 4 проби будуть нанесені, а плями висохнуть – пластина готова для проведення хроматографування.

5.5. Проведення хроматографування

Пластину з нанесеними пробами вміщують в хімічну склянку так, щоб лінія старту з нанесеними плямами була вище рівня елюента. Склянку закривають чашкою Петрі і чекають, коли елюент підніметься на 2/3 висоти пластини. Хроматограму виймають з камери, зазначивши олівцем висоту підйому фронту елюента, і сушать на повітрі.

5.6. Проявлення хроматограми

Для проявлення зон компонентів хроматограму обробляють реагентом за допомогою пульверизатора. Детектуючим реагентом для визначених речовин є 0,5%-вий розчин нінгідрину в ацетоні. Утворення забарвленої речовини при взаємодії α -амінокислот з нінгідрином описується рівняннями:



забарвлена форма

Утворена сполука завдяки наявності спряжених подвійних зв'язків забарвлена в інтенсивний колір. Після обробки пластину сушать впродовж 5 хвилин в термостаті при температурі 100-105°C. Зони аналізованих речовин і домішок проявляються у вигляді кольорових плям.

5.7. Якісний аналіз хроматограм

Проводять якісний аналіз хроматограм, тобто ідентифікують амінокислоти за величиною R_f . Коефіцієнт рухливості R_f всіх проявлених зон на хроматограмі розраховують за формулою

$$R_f = \frac{l}{L}$$

як відношення висоти підйому зони компонента l (відстань від лінії старту до центру плями) до висоти підйому фронту елюента L (відстань від лінії старту до лінії фронту) (рис. 26).

5.8. Результати експерименту

Результати експерименту оформлюють у вигляді таблиці:

Визначення амінокислотного складу суміші

Амінокислоти	l , см		L , см		R_f		Наявність компонентів (+/-)
	інд. комп.	суміш	інд. комп.	суміш	інд. комп.	суміш	
Амінокислота 1		-		-		-	

Амінокислота 2		-		-		-	
Амінокислота 3		-		-		-	
Компонент 1	-		-		-		
Компонент 2	-		-		-		
Компонент 3	-		-		-		

На основі отриманих даних роблять висновок про склад досліджуваної суміші.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Які різновиди хроматографічного аналізу належать до площинної (планарної) хроматографії?

2. В якому агрегатному стані може бути НФ і РФ у ТШХ?

3. Яким показником характеризується швидкість переміщення речовини в тонкому шарі сорбенту?

4. Чи залежить величина R_f від тривалості хроматографування? А від концентрації?

5. Як проводять ідентифікацію речовин (якісний аналіз) у площинній хроматографії?

6. Чи можна проводити в ТШХ кількісний аналіз за отриманою хроматограмою? Яким чином?

7. При ідентифікації амінокислот в концентраті з білкового гідролізату фронт розчинника (суміш н-бутанолу, оцтової кислоти і води) перемістився від лінії старту на хроматографічній пластинці на 55 мм. Після обробки хроматограми розчином нінгідрину отримали три кольорові плями, віддалені від стартової лінії на 20, 25 і 45 мм. У ідентичних умовах хроматографували розчини амінокислот і отримали наступні коефіцієнти рухливості:

l^A Амінокислоти	w^* , мм	l , мм	L , мм	R_f
Asp**	2,5	13,2	55,0	0,24
Glu	5,0	19,8		0,36
Lys	4,0	25,3		0,46
Val	6,0	35,2		0,64
Ala	8,0	45,1		0,82
Tyr	7,0	49,5		0,90

Які амінокислоти містяться в концентраті з білкового гідролізату?

Державний вищий навчальний заклад
“Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”
Кафедра хімії

Затверджено на засіданні кафедри хімії
(протокол № 1 від “25” 08.2020 р.)

Методичні вказівки та інструкція
до виконання лабораторної роботи
з курсу “**Фізико-хімічні методи аналізу**”

Лабораторна робота №9

**Визначення вмісту натрій хлориду у вершковому маслі методом
іонообмінної хроматографії з катіонітом**

Підготовлено _____ к.т.н. Хацевич О. М.

Івано-Франківськ,
2020

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 9.

Визначення вмісту натрій хлориду у вершковому маслі методом іонообмінної хроматографії з катіонітом

1. ТЕМА: якісний і кількісний хроматографічний аналіз. Визначення вмісту речовин у розчинах методом іонообмінної хроматографії.

2. МЕТА: оволодіти прийомами виділення і кількісного аналізу компонентів розчинів речовин методом іонообмінної хроматографії.

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

4.1. Загальна характеристика методу

В основі **іонообмінної** хроматографії лежить зворотній стехіометричний обмін іонів, що містяться в розчині, на рухливі іони речовин, званих **іонообмінниками** або **іонітами**. Розділення суміші іонів, що містяться в розчині, ґрунтується на різній здатності їх до обміну з іонами іоніту.

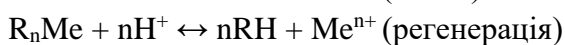
Синтетичні органічні іонообмінники за знаком заряду іонів, які обмінюються, діляться на дві групи: на катіоніти і аніоніти (існують також амфотерні іоніти – амфоліти, здатні здійснювати одночасний обмін катіонів та аніонів).

До першої групи відносяться речовини, що мають властивості кислот. Вони представляють собою продукти полімеризації стиролу або конденсації фенолу і його похідних з формальдегідом. У результаті спеціальної обробки до їх складу вводяться активні кислотні групи: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ та інші. Внаслідок того, що активні групи структурно пов'язані з органічним скелетом, вони не можуть переходити в розчин. Рухливими є тільки водневі іони цих груп або катіони, які їх замінюють.

Другу групу утворюють речовини, які мають властивості основ, здатні до обміну аніонів; це властивість визначається присутністю в них амінних або імінних груп.

Процеси обміну і регенерації іонообмінників можуть бути виражені наступними рівняннями:

катіоніти



де RH – катіоніт в водневій формі, Me – катіони,

аніоніти



де R'OH – аніоніт в гідроксильній формі, An – аніони.

Іонообмінний процес можна розглядати як гетерогенну хімічну реакцію між активними групами іонообмінника і іонами розчину, що протікає відповідно до закону дії мас.

Іонообмінні речовини, які застосовуються в хімічному аналізі, повинні задовольняти ряд вимог: бути хімічностійкими в різних середовищах, механічно міцними в сухому і особливо в набряклому стані, володіти великою поглинальною здатністю, володіти повною оборотністю процесів обміну.

Іонообмінна здатність залежить від рН середовища, концентрації розчину, який хроматографується, природи іонів, які поглинаються та інших факторів.

Іонообмінний хроматографічний аналіз не вимагає складної апаратури, і дозволяє розділяти й аналізувати суміші іонів з близькими властивостями.

4.2. Техніка проведення хроматографічного аналізу

Основним приладом для проведення колонкової хроматографії є хроматографічна колонка, яка складається з скляного або металевого циліндра, заповненого порошкоподібним або волоконним матеріалом, сорбентом або носієм. Розмір колонки залежить від якості вихідних речовин, що підлягають хроматографуванню. Для мікроаналізу використовуються хроматографічні колонки діаметром 1-2 мм і висотою кілька сантиметрів. Для промислових цілей споруджуються хроматографічні колонки висотою кілька метрів і діаметром до одного метра.

Заповнення колонки пористим матеріалом є важливою операцією. Від величини зерен сорбенту або носія і щільності його упаковки залежить швидкість фільтрації і степінь поглинання аналізованої суміші в колонці. Для заповнення хроматографічних колонок використовується сорбент певного гранулометричного складу. Більші зерна сорбенту подрібнюються, дрібна фракція видаляється шляхом просіювання сорбенту через набір сит.

Колонку можна заповнювати порошкоподібним матеріалом у сухому вигляді або у вигляді суспензії в якійсь рідині.

Спосіб заповнення трубки сухим пористим матеріалом має ряд недоліків. Так, наприклад, при фільтрації рідини через сухий матеріал в його порах залишається значна кількість бульбашок повітря, які знижують "робочу поверхню" пористого матеріалу і порушують режим потоку рідини. Істотним недоліком сухого методу є те, що багато сорбентів і носіїв, які застосовуються в хроматографічному аналізі, мають здатність до набухання, що призводить до постійної зміни багатьох параметрів, які характеризують режим роботи колонки. Іноді набряклий матеріал настільки щільно заповнює всі пори, що фільтрація рідини припиняється. У деяких випадках розвивається надзвичайно сильне набухання, що приводить до розриву колонки. Щоб усунути ці недоліки, колонку заповнюють сорбентом у вигляді суспензії. Для видалення бульбашок повітря суспензію нагрівають до 70-80°C.

При роботі з набухаючими матеріалами приготувану суспензію необхідно витримати в розчині впродовж 1-2 діб, перш ніж вносити її в колонку, оскільки процес набухання відбувається іноді дуже повільно.

Іоніти, які використовуються в хроматографічному аналізі, вимагають попередньої обробки. Отримані синтетичним шляхом, вони можуть бути забруднені продуктами реакційного середовища, різного роду іонами і розчинними низькомолекулярними компонентами. Промивання зерен іоніту проводять розчином хлоридної кислоти (1:1) до повного видалення іонів Феруму, потім водою до нейтрального середовища. Відмивання сорбенту зручніше проводити динамічним методом в адсорбційних колонках при мінімальній швидкості руху промивного розчину.

Очищений таким чином іоніт переводять в певну іоногенну форму, наприклад, в H^+ -форму для катіонів і в OH^- -форму для аніонітів. Для переводу в H^+ -форму катіоніти в тій же колонці промивають 5-6%-вим розчином хлоридної кислоти до припинення зміни

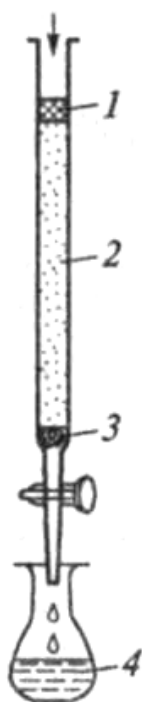
кислотності фільтрату, а потім дистильованою водою до нейтральної реакції промивних вод.

5. ЗМІСТ РОБОТИ

Метод ґрунтується на виділенні натрій хлориду з молочних продуктів і визначенні його в катіонообмінній колонці.

5.1. Підготовка хроматографічної колонки

15 г катіоніту КУ-2 (в перерахунку на безводний катіоніт), зваженого з похибкою не більше 0,1 г, вміщують на 24 год в хімічну склянку з дистильованою водою. Набряклий катіоніт разом з водою через лійку переносять у скляну трубку завдовжки 700-800 мм з внутрішнім діаметром 12-15 мм або в бюретку місткістю 25 см³, на дно яких кладуть скляну вату або інший пористий матеріал (рис. 27). Частинки катіоніта мають щільно прилягати одна до одної, контакт катіоніта з повітрям неприпустимий.



Через колонку пропускають, регулюючи за допомогою крана, 100 см³ розчину хлоридної кислоти (70 г/дм³) зі швидкістю 1 крапля в секунду. Потім катіоніт промивають з тією ж швидкістю дистильованою водою до нейтральної реакції за метиловим оранжевим. Кожну наступну порцію рідини необхідно доливати, як тільки рівень її у колонці досягне верхнього краю катіоніту. **Необхідно стежити, щоб меніск рідини ніколи не опускався нижче верхнього краю катіоніту.**

Рис.27. Хроматографічна колонка з катіоном КУ-2: 1 – проба (елюент), 2 – катіоніт, 3 – скляна вата, 4 – елюат

5.2. Регенерування хроматографічної колонки

Між двома процесами регенерації допускається досліджувати 20 проб сиру, бринзи, сирних виробів або 100 проб вершкового масла.

Іонообмінну колонку регенерують пропусканням через неї 50 см³ розчину хлоридної кислоти (50 г/дм³) зі швидкістю 2-3 краплі в секунду,

з наступним промиванням дистильованою водою з тією ж швидкістю до нейтральної реакції за метиловим оранжевим. У разі меншого числа визначень колонку слід регенерувати щодня.

5.3. Перевірка хроматографічної колонки

Придатність катіоніту для проведення аналізу перевіряють періодично, пропускаючи через катіонообмінну колонку 5 см³ розчину натрій хлориду, з наступним промиванням катіоніту дистильованою водою в кількості 50 см³. Фільтрат разом з промивними водами титрують розчином натрій гідроксиду. Об'єм натрій гідроксиду, який пішов на титрування, може відрізнятись не більше ніж на 0,2 см³ від взятих 5 см³ розчину натрій хлориду.

5.4. Проведення хроматографування

Для виділення натрій хлориду зважують 5 г вершкового масла з похибкою не більше 0,01 г в склянці місткістю 100 см³. Потім піпеткою додають у склянку 50 см³ дистильованої води. Вміст склянки нагрівають до розплавлення вершкового масла, ретельно перемішують і залишають у спокої до підняття жиру наверх і його застигання. При необхідності охолодження склянку після підняття наверх шару жиру вміщають в холодну дистильовану воду.

Скляною паличкою роблять у шарі вершкового масла отвір, через який піпеткою відбирають 10 см³ витяжки, переносять у колонку і фільтрують зі швидкістю 3-4 краплі в секунду. З тією ж швидкістю колонку промивають 50 см³ дистильованої води.

Фільтрат разом з промивними водами титрують розчином 0,1 н натрій гідроксиду в присутності 2-3 крапель метилового оранжевого до отримання солом'яно-жовтого кольору.

Масову частку натрій хлориду обчислюють за формулою:

$$X = V \cdot K \cdot 0,585,$$

де V – об'єм 0,1 н розчину натрію гідроксиду, витрачений на титрування, см³;

K – коефіцієнт поправки до 0,1 н розчину натрій гідроксиду;

0,585 – титр розчину натрій гідроксиду за натрій хлоридом, помножений на 100 і поділений на величину маси наважки продукту.

За остаточний результат аналізу приймають середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень, допустимі розбіжності між якими не повинні перевищувати для вершкового масла 0,1%.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. У чому суть іонообмінної хроматографії?
2. Дайте визначення поняттям “катионіт” і “аніоніт”. Які функціональні групи вони містять?
3. Від яких факторів залежить іонообмінна здатність іонітів?
4. Напишіть реакції обміну і регенерації катионітів і аніонітів в загальному вигляді і для даного визначення.
5. Яка будова катионіту КУ-2? Як відбуваються процеси обміну і регенерації катионіту КУ-2?

Державний вищий навчальний заклад
“Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”
Кафедра хімії

Затверджено на засіданні кафедри хімії
(протокол № 1 від “25” 08.2020 р.)

Методичні вказівки та інструкція
до виконання лабораторної роботи
з курсу “**Фізико-хімічні методи аналізу**”

Лабораторна робота №10

Вимірювання рН водних розчинів методом іонометрії

Підготовлено _____ к.т.н. Хацевич О. М.

Івано-Франківськ,
2020

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 10

Вимірювання рН водних розчинів методом іонометрії

1. **ТЕМА:** потенціометричний метод аналізу.

2. **МЕТА:** освоїти методику роботи на рН-метрі, методику прямих потенціометричних визначень. Визначити методом іонометрії рН буферних розчинів і ґрунтової витяжки.

3. ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ ПОЗААУДИТОРНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТІВ

1. Теоретичне обґрунтування потенціометричного методу.

2. Визначення понять “електрод”, “електродний потенціал”.

3. Механізм виникнення стрибка потенціалу на межі скло – розчин.

4. Схема гальванічного елемента, що застосовується для вимірювання рН.

5. Активна і пасивна кислотність ґрунту.

4. ТЕОРЕТИЧНІ ВІДОМОСТІ

4.1. Характеристика рН-метра рН-150МІ

рН-метр рН-150МІ призначений для вимірювання ЕРС електродної системи, показника активності іонів Гідрогену рН, і температури t водних розчинів та безпосереднього вимірювання рН м'яса і м'ясопродуктів.

Прилад складається з перетворювача, блоку живлення, термодатчика і комбінованого електрода.

Комбінований електрод має скляний корпус діаметром 12 мм. В нижній частині встановлена робоча мембрана, чутлива до іонів водню, яка являє собою кульку зі спеціального скла. Комбінований електрод містить вбудований хлоросрібний електрод порівняння і керамічний електролітичний ключ для контакту електроліта і досліджуваного розчину.

Прилад має наступні **режими роботи:**


- «Измерение» – основний режим роботи;
- «НАСТРОЙКА» – калібрування приладу (сукупність операцій по доведенню похибки вимірювань рН-метра до нормованих значень);

- «НАСТРОЙКА рХі» – калібрування приладу з уточненням координат ізопотенціальної точки;
- «КОНТРОЛЬ» – контроль та редагування параметрів електродної системи.

4.1.1. Підготовка рН-метра до роботи

1. Підключити комбінований електрод до гнізда на задній стінці приладу – у гніздо "Изм." Електрод занурити в досліджуваний розчин, попередньо промивши його дистильованою водою.

2. Термодатчик закріпити в штативі і підключити до гнізда "ТД".

3. Натиснути кнопку вмикання приладу  і утримувати її впродовж 1-2 сек. Для вимикання приладу слід натиснути ту ж кнопку.

4. При включенні на дисплеї короткочасно висвічується номер версії програмного забезпечення приладу, наприклад «v1.09», після чого прилад переходить в режим вимірів у тих одиницях, які були встановлені при попередньому його вимиканні.



5. У полі режимів роботи на дисплеї висвічується знак «Измерение». На основному цифровому полі дисплея відображаються результати поточного вимірювання.

4.1.2. Калібрування рН-метра рН-151МІ

Щоб усунути вплив потенціалу асиметрії на вимірювання рН, проводять **калібрування** електродів за стандартними буферними розчинами.

Калібрування – комплекс дій, що проводяться під час регулювання та періодичного підтвердження [калібрувальних характеристик](#) контрольно-вимірювального приладу чи [системи вимірювання](#).

Калібрування приладу повинно проводитися за калібрувальними розчинами, у якості яких рекомендується застосовувати робочі еталони рН із значеннями рН_{25°}: 1,65, 4,01, 6,86, 9,18, 12,43. Температурна залежність значень рН цих розчинів закладена в пам'ять приладу. Тому при використанні зазначених розчинів прилад у процесі калібрування автоматично визначає вибраний розчин і виводить його значення на

дисплей. Це дозволяє спростити і прискорити процес проведення калібрування.

Треба використовувати щонайменше два стандартні розчини, які перекриватимуть весь діапазон вимірюваних рН. Найчастіше калібрування виконують за нейтральним фосфатним буфером з рН 6,86, а другий буфер вибирають у кислій або лужній ділянці, залежно від потрібного діапазону рН.

Робочі еталони для «рН-метрії» випускаються у вигляді стандарт-титрів. Допускається застосування калібрувальних розчинів з іншими значеннями рН. Однак у цьому випадку користувачеві доведеться вводити їх значення рН вручну.

При виборі калібрувальних розчинів рекомендується притримуватися такого принципу, щоб їх значення рН охоплювали діапазон рН аналізованих розчинів. Різниця у значеннях рН у калібрувальних розчинів повинна бути не менше одиниці. Температура калібрувальних розчинів повинна бути однаковою ($\pm 2^\circ\text{C}$) і постійною. Для зниження похибки вимірювань рекомендується калібрування здійснювати при температурі близькій до температури аналізованих розчинів.

Не слід проводити калібрування приладів за розчинами, приготованими з випадкових реактивів невідомої кваліфікації, тому що при цьому можливі значні помилки у значенні рН приготованих розчинів. Слід мати на увазі, що при багаторазовому використанні однієї і тієї ж порції розчину може відбутися зміна його рН за рахунок внесення випадкових домішок. Тому не рекомендується повторне використання розчинів при калібруванні приладу.

Калібрування за двома розчинами (режим «НАСТРОЙКА»)

1. Перехід в режим «НАСТРОЙКА»

Кнопкою ВИБІР слід встановити режим вимірювань «рН».

Натискаючи на кнопку РЕЖИМ, вибрати режим «НАСТРОЙКА». При цьому знак «НАСТРОЙКА» на дисплеї починає блимати, а на основному і додаткових цифровому полі дисплея зберігаються результати поточного вимірювання.

2. Калібрування за першим розчином.

Натиснути кнопку ВВОД. Після цього знак «НАСТРОЙКА» припиняє блимати. На дисплеї блимає значок, який зображає стаканчик з цифрою «1», запрошуючи помістити електродну систему і термодатчик у перший калібрувальний розчин.

Промити електродну систему і термодатчик дистильованою водою, осушити фільтрувальним папером, помістити їх у перший калібрувальний розчин і натиснути кнопку ВВОД.

Прилад переходить до **вимірювання ЕРС** електродної системи, про що сигналізує миготливий знак «ИЗМЕРЕНИЕ». На дисплеї приладу відображається виміряне значення ЕРС електродної системи в першому градууювальному розчині, а також температура розчину.

Встановлення стабільного значення ЕРС електродної системи прилад визначає автоматично, при цьому лунає звуковий сигнал і зупиняється миготіння знака «ИЗМЕРЕНИЕ». На підставі отриманих даних прилад автоматично визначить найближчий, що відповідає цим даним розчин з переліку робочих еталонів, і виведе на дисплей значення його рН для температури 25°C.

Для зручності роботи на дисплей приладу виводиться значення рН робочого еталона для 25 °С (значення, вказане на упаковці стандарт-титру). При розрахунках калібрувальних характеристик прилад автоматично внесе поправку на поточну температуру розчину. Тому при використанні робочих еталонів з рН_{25°}: 1,65, 4,01, 6,86, 9,18, 12,43 не слід вносити цю поправку вручну.

Якщо при використанні одного із зазначених розчинів прилад його неправильно визначив, то це свідчить про помилку чи несправності. У цьому випадку калібрування рекомендується перервати, та продовжити його тільки після усунення причини неполадки.

Для **занесення значення рН першого** калібрувального розчину в пам'ять приладу слід натиснути кнопку ВВОД.

3. Калібрування за другим розчином.

Прилад запропонує перейти до калібрування за другим розчином. На дисплеї блимає значок, що зображає стаканчик з цифрою «2», запрошуючи помістити електродну систему і термодатчик у другий калібрувальний розчин.

Для продовження калібрування промити електродну систему і термодатчик дистильованою водою, осушити фільтрувальним паперомі

помістити їх у другий калібрувальний розчин. Натиснути кнопку ВВОД. Температура другого калібрувального розчину не повинна відрізнятись від температури першого більш ніж на $\pm 2^{\circ}\text{C}$.


Прилад переходить до вимірювання ЕРС електродної системи, про що сигналізує миготливий знак «ИЗМЕРЕНИЕ». На дисплеї приладу відобража-ється вимірне значення ЕРС електродної системи у другому калібрувальному розчині, а також температура розчину. Встановлення стабільного значення ЕРС електродної системи прилад визначає автоматично, при цьому лунає звуковий сигнал і зупиняється блимання знаку «ИЗМЕРЕНИЕ».

На підставі отриманих даних прилад автоматично визначить найближчий, який відповідає цим даним, розчин з переліку робочих еталонів і виведе на дисплей значення його рН при температурі 25°C .

Для занесення значення рН другого калібрувального розчину в пам'ять приладу слід натиснути кнопку ENTER.

Далі прилад виведе на дисплей отримане значення крутизни електродної характеристики (у % від теоретичного значення) і автоматично перейде в режим вимірювання. У пам'яті приладу збережеться розраховане значення E_i і крутизни електродної системи.

4.1.3. Відлік показань при вимірюванні рН

1. Після включення приладу автоматично встановлюється режим «Измерение». У полі режимів роботи на дисплеї висвічується знак «Измерение». При необхідності кнопкою ВИБІР  слід встановити режим вимірювань «рН». При цьому в правій частині дисплею висвічується символ «рН».

2. Промити електроди та інші застосовувані пристрої (наприклад, тер-модатчик або термометр) дистильованою водою, осушити їх фільтрувальним папером і занурити в розчин, що аналізується. При використанні термодатчика глибина його занурення в розчин, що аналізується, повинна бути не менше 30 мм.

3. Після встановлення стабільних показників зчитати результат вимірювання на дисплеї. Зазвичай час встановлення показів не перевищує 3 хв з моменту занурення датчиків в аналізовану середу. Однак при вимірюванні рН в сильноокислих і сильнолужних розчинів, а також при температурах, близьких до 0°C , час встановлення показів може досягати 10 хв.

5. ЗМІСТ РОБОТИ

5.1. Перевірка скляного електрода та калібрування

Для перевірки скляного електрода та його калібрування складають гальванічний елемент із скляного та хлоросрібного електродів і експериментально виміряють його електрорушійну силу ЕРС (E) у стандартних буферних розчинах з відомим значенням рН.

Далі за формулами розраховують рН буферних розчинів і порівнюють.

Особливість буферних розчинів полягає в тому, що вони здатні залишати сталим рН при їх розведенні або додаванні до них невеликої кількості кислоти або лугу.

5.1.1. Проведення вимірювань електрорушійної сили E

1. Робочі частини електродів споліскують дистильованою водою. Краплі води з електродів обережно усувають (без тертя) клаптиком фільтрувального паперу.

2. Електроди занурюють в невелику порцію розчину, що аналізують, виливають її. Для вимірювань заливають свіжу порцію розчину, що має повністю покривати сферичну скляну мембрану (40-60 мл).

3. Вимірюють електрорушійну силу (E_i) у відповідності з вищевказаними вимогами.

Результати вимірювань E_i стандартних буферних розчинів заносять до таблиці:

рН буферного розчину pH_{S_i}	1,68	4,01	6,86	9,18
E_i	312,3	175,2	7,9	-129

5.1.2. Розрахунки рН за вимірюною електрорушійною силою E

Параметри E^\ominus і θ (45-65 мВ/рН) розраховують за методом найменших квадратів. Вимірюючи за двома стандартними буферними розчинами, параметри розраховують за формулами:

$$\theta = (E_2 - E_1) / (pH_{S1} - pH_{S2}),$$

$$E^\ominus = E_1 + \theta \text{ pH}_{S1}.$$

pH в розчині розраховують з рівняння:

$$pH = (E^{\circ} - E_i) / \theta.$$

5.2. Визначення pH ґрунту

Аналіз водної витяжки є одним із основних прийомів для хімічного дослідження ґрунтів, а також при вивченні динаміки деяких поживних елементів ґрунту. Хімічний склад ґрунту суттєво впливає на його родючість, на його фізичні та біологічні властивості. Ґрунт складається з різноманітних мінеральних, органічних та органо-мінеральних сполук. Найважливішою складовою частиною ґрунту є гумус – перегній. Він утворюється з органічних рослинно-тваринних решток, які щорічно потрапляють у ґрунт і під впливом життєдіяльності мікроорганізмів розкладаються й синтезуються.

Реакція ґрунту (лужна чи кисла) проявляється при взаємодії його з водою або розчинами солей. Вона визначається співвідношенням водневих і гідроксильних іонів у ґрунтовому розчині і характеризується показником pH. Якщо pH=7, то реакція нейтральна, при pH більше 7 – лужна, менше – кисла. В ґрунтах pH коливається в межах від 3,5 (верхові торф'яники) до 8-9 (солончаки і солонці). **Оптимальний pH** (близько 7) характерний для некарбонатних ґрунтів. Підвищена кислотність негативно впливає на розвиток рослин і багатьох корисних мікроорганізмів.

Виділяють актуальну (активну) і потенційну кислотність ґрунту залежно від того, при якій взаємодії вона проявляється і вимірюється.

Актуальна кислотність – кислотність ґрунтового розчину, ґрунтової суспензії або водного витягу з ґрунтів – зумовлена наявністю іонів водню у ґрунтовому розчині, залежить від наявності в ґрунтовому розчині вільних кислот, гідролітичних кислих солей, ступеня їх дисоціації. Актуальна кислотність ґрунту вимірюється при взаємодії ґрунту з дистильованою водою при розведенні 1:5 або у пасті.

Потенційна кислотність (пасивна, «прихована») – кислотність твердої фази ґрунту – здатність ґрунту при взаємодії з розчинами солей вести себе як слабка кислота. Визначається вона властивостями твердої фази ґрунту, яка зумовлює появу додаткових водневих іонів у розчині при взаємодії з добривами або хімікатами. Характеризує сумарну

концентрацію кислот і кислотних агентів, що існують у даному ґрунті як у дисоційованому, так і не дисоційованому стані.

Основне природне джерело кислотності ґрунту – органічні кислоти. Вони утворюються при розкладі рослинних залишків мікроорганізмів без доступу повітря і просочуються в товщу ґрунту з атмосферною вологою. Кислоти можуть накопичуватися в ґрунті і від систематичного застосування так званих фізіологічних кислотних добрив (амоній сульфат, амоній хлорид, тощо).

5.2.1. Приготування водної ґрунтової витяжки

Проби ґрунтів мають аналізуватися в природновологому стані. З проби виділяються корені, камені, сторонні включення, потім вона розтирається в порцеляновій ступці і просівається через сито з отворами 0,5 мм, після чого відбирається зразок для хімічного аналізу.

Відважують на лабораторних вагах наважку ґрунту 20 г, переносять до конічної колби місткістю 200-250 мл і приливають 100 мл кип'яченої дистильованої води. Колбу закривають пробкою і збовтують вміст 5 хвилин.

Після цього суспензію фільтрують через складчастий фільтр або з допомогою водоструменевого насоса.

5.2.2. Проведення вимірів рН ґрунтової витяжки

1. Перед кожним вимірюванням електроди та склянку треба промити дистильованою водою. Залишки води вилучити фільтрувальним папером. Торкатися руками до вимірювальної частини електродів не можна! До склянки налити досліджуваний розчин, занурити в нього електрод (кулька електрода має бути повністю вкрита рідиною; одночасно треба уникати дотику кульки до стінок і дна склянки).

2. Виміряти значення рН в ґрунтовій витяжці.

3. По закінченні роботи вимкнути прилад з мережі, промити електроди і залишити їх у склянці з дистильованою водою.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. На якій залежності ґрунтується пряма потенціометрія?

2. На чому ґрунтується графічний метод прямої потенціометрії?
3. Що таке рН? Виразіть концентрацію йонів Гідрогену через рН.
4. До якого типу електродів відноситься скляний електрод? Які в нього недоліки й переваги?
5. Наведіть рівняння Нернста для визначення Е скляного електроду.
6. Як готують електрод до роботи?
7. У чому сутність калібрування скляного електроду. Чим зумовлена необхідність цієї процедури?
8. Який ГЕ складають (зокрема, у даній лабораторній роботі) для вимірювання рН розчину? Роль відповідних електродів у ГЕ.
9. Наведіть рівняння для визначення рН буферного розчину за виміряними прямою потенціометрією Е (ЕРС) двох буферних розчинів.
10. Потенціал срібного електроду в розчині солі Аргентуму становить 0,650 В відносно стандартного водневого електроду СВЕ. Розрахувати рівноважну концентрацію йонів Аргентуму та вміст (мкг/мл) їх в розчині, якщо $\varphi_{Ag^+/Ag}^0 = 0,799$ В.