

УДК 543(075.8)

Рецензенти:

Крикунова Валентина Юхимівна – кандидат хімічних наук, доцент, професор кафедри біотехнології та хімії Полтавського державного аграрного університету

Шинкаренко Валентин Іванович – кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри хімії та методики викладання хімії Полтавського національного педагогічного університету імені В.Г. Короленка.

Криворучко А.В. Інструментальні методи аналізу: навч. посібн. для студ. спец.-ті 102 Хімія / А.В. Криворучко / Полтавський нац. пед. ун-т імені В. Г. Короленка. – Полтава, 2023. – 59 с.

Навчальний посібник створено відповідно до програми навчальної дисципліни «Інструментальні методи аналізу» для студентів спеціальності 102 Хімія освітнього рівня «бакалавр». Кожне лабораторне заняття представлено трьома блоками. Теоретична частина практикуму допоможе студентам систематизувати, закріпити і поглибити знання теоретичного характеру з якісного та кількісного аналізу інструментальних методів. Лабораторна частина сприятиме формуванню у студентів навичок роботи з приладами та сприятиме оволодінню навичками та вміннями виконання аналізу з їх допомогою. Наявність завдань для самостійної роботи сприятимуть формуванню навичок студентів прийомам вирішення практичних завдань, сприяти оволодінню навичками та вміннями виконання розрахунків та інших видів завдань. Для студентів і викладачів закладів вищої освіти.

Рекомендовано до друку на засіданні вченої ради
Полтавського національного педагогічного університету
імені В.Г. Короленка
(протокол № 14 від 30 червня 2023 року)

УДК 543(075.8)

ВСТУП

Методичні вказівки складені на основі програми дисципліни «Інструментальні методи аналізу» для студентів спеціальності 102 Хімія освітньої програми «Хімія».

Робота в лабораторії, практичне засвоєння основ різних методів аналізу – найважливіша складова підготовки висококваліфікованих фахівців. Вивчення студентами практичного курсу вимагає від них вміння зосередитись на детальному вивченні властивостей хімічних елементів та їх сполук, стану речовини у розчинах, засвоєнні теоретичних основ найважливіших типів хімічних перетворень, що є основою різних методів аналізу. При виконанні лабораторних робіт студенти набувають навичок виконання найважливіших хімічних операцій. Лабораторні роботи необхідно виконувати свідомо, зі вмінням пояснювати всі деталі, з розумінням всіх явищ, які спостерігаються при виконанні дослідів. Лабораторним заняттям передують ретельна домашня підготовка. При виконанні лабораторних дослідів необхідно точно дотримуватися послідовності операцій, вказаних в лабораторному практикумі. При проведенні кожного дослідів необхідно виконувати правила техніки безпеки, уважно спостерігати і фіксувати всі ті зміни, які проходять з речовинами, самостійно робити висновки з проведеного дослідів. Результати дослідів слід оформляти, як того рекомендують методичні вказівки.

Кожне лабораторне заняття поділяється на три частини:

I. Теоретична частина передбачає підготовку до заняття за теоретичними питаннями для самоконтролю. Ступінь підготовленості до заняття студент повинен перевірити, відповівши на запитання для самоконтролю, подані до кожної теми.

II. Лабораторна частина базується на належній домашній підготовці до заняття і вивченні методики проведення дослідів, а також включає проведення дослідів, їх аналіз та узагальнення результатів.

Загальний порядок виконання лабораторних дослідів:

1. У процесі підготовки до лабораторної роботи необхідно ознайомитися з її описом за даними методичними вказівками, вивчити теоретичні питання за додатково рекомендованими джерелами, вияснити мету й завдання досліджень.
2. Перед виконанням роботи кожний студент зобов'язаний надати викладачу заготовлену форму звіту, необхідні розрахунки, таблиці, функціональні та принципіві схеми.
3. Виконанню роботи передуює перевірка готовності студента до роботи. Перевірка проводиться викладачем на початку кожного заняття в наступному порядку:
 - Студент надає всі матеріали, відповідно до п.2; Якщо надані матеріали задовільні, студент отримує питання за темою роботи;
 - При задовільних відповідях студент допускається до виконання роботи.
4. Студенти допущені до виконання роботи, виконують її у відповідності з описом. Робота вважається закінченою після затвердження отриманих результатів викладачем.

5. Після закінчення роботи студент повинен вимкнути всі джерела живлення і прилади, відключити їх від мережі, розібрати схеми дослідження на стенді та привести робоче місце до порядку.

6. Звіт з виконаної роботи оформлюється за встановленим зразком. Студент отримує залік по роботі після представлення оформленого звіту та пояснення отриманих результатів.

Оформлення лабораторних робіт. Після вивчення відповідного теоретичного матеріалу і методики аналізу, ознайомлення з приладами, які використовуються в роботі, практичного виконання аналізу і обробки його результатів студент в лабораторному журналі складає протокол лабораторної роботи. Останній складається з наступних розділів:

- 1) теоретичний вступ (висвітлюється наукова суть методу);
- 2) прилади, посуд, матеріали, реактиви (подається перелік матеріальної частини, яка використовується для аналізу);
- 3) хід роботи (описується послідовність операцій, які виконує студент під час підготовки до аналізу і самого аналізу);
- 4) результати аналізу і їх обробка (складається таблиця з результатами аналізу, за розрахунковою формулою обчислюється кінцевий результат, вказується похибка аналізу);
- 5) заключення (порівнюється результат даного аналізу з відповідними показниками якості, вказаними в стандартах).

Кожний студент виконує роботу самостійно або в групі. Виконана робота зараховується викладачем наприкінці заняття (або у позааудиторний час до наступного заняття) після того, як студентом виконані усі необхідні розрахунки, зроблено висновки і захищено подані матеріали.

III Завдання для самостійної роботи. Самостійна робота є основним засобом оволодіння здобувачем навчального матеріалу у вільний від обов'язкових занять час. Обов'язкова самостійна робота студента включає:

- самопідготовку до лекційних та лабораторних занять;
- опрацювання нового та повторення раніше вивченого теоретичного матеріалу;
- виконання завдань для самостійної роботи: доповіді, створення матеріалів презентацій, проведення типових розрахунків за даними, отриманими на лабораторних заняттях, розв'язування задач, письмові відповіді на запитання;
- підготовку до усного опитування або тестування;
- підготовку до екзамену.
- самостійне вивчення з рекомендованого переліку додаткових теоретичних питань, нерозглянутих на лекціях;
- розв'язування додаткових задач за тематикою лабораторних занять;
- аналіз наукової публікації за визначеною викладачем темою;
- аналіз наукових матеріалів по заданій темі зі складанням схем та моделей на підставі отриманих результатів;
- виконання індивідуально-дослідницького завдання.

Виконання індивідуально-дослідницького завдання. Змістовний компонент його становить перелік тем проектів, одну з яких кожний студент на

демократичній основі одержує на початку кожного семестру вивчення дисципліни і працює над нею протягом усього часу, відведеного на вивчення дисципліни. Це своєрідний творчий звіт студента, який дозволяє виявити рівень якості знань, вміння застосовувати їх у нестандартних ситуаціях. Якщо в переліку запропонованих завдань немає тем, які студент хотів би детально опрацювати, він може сам запропонувати свої завдання. Звіт за виконане творче завдання відбувається у формі захисту (комп'ютерна презентація) на останньому занятті.

Навчальний матеріал дисципліни, передбачений для засвоєння у процесі самостійної роботи, вноситься на підсумковий контроль разом із навчальним матеріалом, який було опрацьовано під час проведення навчальних занять.

ПРАВИЛА РОБОТИ В ЛАБОРАТОРІЇ

Під час роботи в лабораторії треба бути особливо уважним, акуратним і обережним, оскільки в дослідах використовується різний хімічний посуд, реактиви та обладнання. Студенти повинні дотримуватись вимог з охорони праці, техніки безпеки та протипожежної профілактики. У разі їх недотримання студенти несуть дисциплінарну відповідальність.

Перед початком лабораторних робіт студенти проходять інструктаж з техніки безпеки, який оформлюється у спеціальному журналі. Крім того, під час кожної роботи вони одержують усний інструктаж від викладача (лаборанта). Працювати в лабораторії студенти повинні на постійному робочому місці в халатах, застебнутих на всі гудзики. Волосся має бути підібране під косинку чи шапочку.

Проведення дослідів у брудному лабораторному посуді забороняється. Мити посуд потрібно відразу після виконання дослідів. Кожен студент повинен пам'ятати, що більшість хімічних речовин та реактивів отруйні, і невиконання правил роботи з ними наносить шкоду здоров'ю. Тому під час роботи з хімічними реактивами необхідно дотримуватись обережності, уникати потрапляння цих речовин на руки, не торкатися ними обличчя та очей, після роботи слід ретельно мити руки.

Хімічні реактиви не можна пробувати на смак. Реактиви для дослідів слід брати лише в тих кількостях, які зазначені в методиці. Усі речовини слід нюхати дуже обережно, не нахилиючись над посудиною та не вдихаючи на повні груди, а спрямовуючи до себе пари чи газу рухом руки. Не слід нахилитися над посудом, в якому щось кипить чи в котрій наливається рідина, оскільки бризки можуть потрапити в очі. Під час нагрівання розчинів у пробірці слід користуватися дерев'яним тримачем, уважно стежити за тим, щоб отвір пробірки чи колби був спрямований у бік від усіх працюючих, оскільки існує загроза викиду рідини з посудини внаслідок перегріву та потрапляння її на обличчя та руки. Коли необхідно перенести посуд з гарячою рідиною треба користуватися рушником, посудину тримати обома руками: однією – за дно, другою – за горловину. Великі хімічні стакани з рідиною потрібно піднімати лише двома руками так, щоб відігнуті краї склянки опиралися на вказівні пальці.

Категорично забороняється нагрівати або охолоджувати будь-які розчини у герметично закритих місткостях, а також закривати колби з гарячою рідиною. Роботу з леткими речовинами (спиртом, ефіром, бензином тощо), концентрованими лугами та кислотами проводити акуратно і під витяжною шафою, не зливати їх в каналізацію без попереднього розведення. Роботу з легкозаймистими рідинами проводити у витяжній шафі та подалі від нагрівальних приладів. У разі загорання легкозаймистих рідин не гасити полум'я водою, а скористатися піском.

У дослідах з використанням електроприладів необхідно переконатися в їх справності, правильності підключення до електромережі та контуру заземлення. Під час виконання роботи не можна переносити увімкнуті електроприлади та залишати їх без нагляду. У разі перерви в подачі електроенергії всі пристрої мають бути негайно вимкнуті.

У разі використання скляного лабораторного посуду, що легко б'ється, треба бути дуже обережним. Рештки побитого лабораторного скляного посуду слід ретельно замести у спеціальний збірник. Сировину чи напівфабрикати, у які могли потрапити скляні уламки, необхідно викинути у спеціальний збірник. Категорично забороняється приймати їжу в лабораторії.

Після закінчення роботи в лабораторії необхідно вимкнути всі електроприлади, якими користувалися, витягну шафу, воду, прибрати свої робочі місця та здати їх черговому, а черговий – лаборанту або викладачу. Обов'язково ретельно вимити руки.

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ 1

ТЕМА. ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ

Мета: ознайомитися з фотометричним методом аналізу, вивчити особливості роботи фотометра КФК-2 та КФК-3, навчитися готувати стандартні розчини, навчитися визначати молярний коефіцієнт поглинання, визначати концентрації елементів в зразках.

Обладнання та реактиви: Кислота сульфосаліцилова $C_7H_6O_6S$, 25%-й розчин. Галуни залізоамонійні $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (к). Амоніак NH_3 , водний 10%-й розчин. Кислота сірчана H_2SO_4 (х.ч.) 0,05 М розчин, Піпетка градуйована (10 дм^3) і проста (2 дм^3). Колби мірні (50 і 100 дм^3). Циліндри мірні (10 і 25 дм^3), КФК-2.

ПЛАН ЗАНЯТТЯ

Перевірка рівня засвоєння студентами основних теоретичних положень з теми заняття.

1. Особливості інструментальних методів аналізу, їх загальні переваги та недоліки в порівнянні з іншими методами аналізу.
2. Класифікація інструментальних методів аналізу. Метрологічні та аналітичні характеристики методів.
3. Класифікація спектроскопічних методів аналізу.
4. Сформулюйте перший закон поглинання (закон Бугера – Ламберта), другий закон поглинання (закон Бера), об'єднаний закон Бугера – Ламберта – Бера.
5. Дайте визначення оптичної густини, коефіцієнта пропускання, молярного коефіцієнта світлопоглинання.
6. Розкажіть про принцип роботи приладів для визначення оптичної густини.
7. Яка область визначень оптичної густини при роботі на спектрофотометрі є оптимальною і чому?
8. Якщо значення оптичної густини досліджуваного розчину вийшло за межі інтервалу оптимальних значень, як необхідно змінити умови, щоб добитися оптимального значення оптичної густини?
9. В яких координатах будують криву світлопоглинання (спектр) речовини?
10. Які експериментальні дані необхідні для побудови градуального графіка?
11. Сформулюйте закон Бугера–Ламберта–Бера. Дайте визначення оптичної густини, коефіцієнта пропускання, молярного коефіцієнта світлопоглинання.

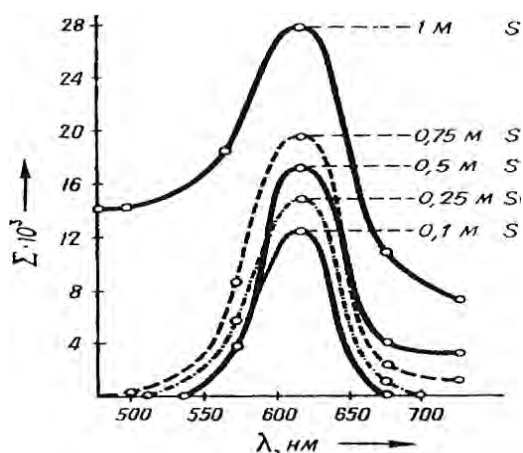
Лабораторна частина

Стислий виклад теоретичного матеріалу

В основі колориметричного методу аналізу лежать реакції утворення або руйнування забарвлених сполук, тобто сполук, здатних поглинати світло. Під час утворення забарвленої сполуки кількість продукту реакції пропорційна інтенсивності забарвлення; руйнування забарвленої сполуки характеризується зменшенням інтенсивності забарвлення, пропорційним кількості продукту реакції.

У колориметричному аналізі застосовуються реакції різних типів.

Колориметричне визначення складається з двох основних етапів:



утворення (або руйнування) забарвленої сполуки і вимірювання інтенсивності забарвлення.

Для повного переведеного визначуваного йона у забарвлену сполуку необхідно врахувати такі характеристики:

а) величину хімічного споріднення між реагуючими йонами; б) сталість складу забарвлених сполук;

в) спектр поглинання та інтенсивність забарвлення, віднесено до одного моля речовини.

Величину хімічного споріднення між взаємодіючими йонами характеризують константою нестійкості комплексу: чим вона менша, тим більша енергія споріднення між компонентами, тим більш стійкий комплекс.

Для колориметричного аналізу потрібно, щоб продукт реакції мав сталий склад, який би відповідав певній хімічній формулі. Причини зміни складу забарвлених сполук можуть бути різними:

ступінчастий характер утворення забарвлених сполук, нестійкість забарвлених сполук у часі. Тому у випадках зміни складу забарвлених сполук треба так проводити аналіз, щоб у стандартному і в досліджуваному розчинах утворювались однакові комплекси.

Колір забарвлених розчинів залежить від нерівномірного поглинання світла різної довжини хвилі. Для характеристики кольору розчину користуються спектрами поглинання або кривими поглинання, які характеризують розподіл поглинальної здатності розчину залежно від довжини хвилі. Знаючи спектр поглинання, можна вибрати максимально чутливу довжину хвилі для вимірювання оптичної густини розчину (інтенсивності забарвлення). Найкращим для колориметричного визначення є вузький спектр поглинання, тому що в цьому випадку оптичну густину речовини можна вимірювати навіть за наявності інших забарвлених сполук. Так, наприклад, розчин тіоціанатного комплексу кобальту найбільше поглинає світло при довжині хвилі 600 нм (Рис. 4.1), тому при колориметричному визначенні Кобальту оптичну густину треба вимірювати при $\lambda = 600$ нм.

Велике значення у колориметричному аналізі має інтенсивність поглинання розчину, віднесена до одного моля речовини, так званий молярний коефіцієнт поглинання.

Молярним коефіцієнтом поглинання називають оптичну густину одномолярного розчину, товщина шару якого дорівнює 1 см.

Товщини шару і молярного коефіцієнта поглинання і має такий математичний вираз:

$$A = \lg I_0/I = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

Концентрацію C речовини виражають у молях на літр, товщину шару – в сантиметрах. При зміні концентрації або товщини шару забарвленого розчину прямо пропорційно змінюється оптична густина розчину, а не поглинання світла у відсотках, яке змінюється відповідно до логарифмічного виразу.

У процесі вимірювання інтенсивності забарвлення досягають оптичної рівності інтенсивності двох світлових потоків, які проходять крізь розчин визначуваної речовини, і крізь *стандартний розчин – розчин порівняння*, в якому вміст речовини відомий.

З математичного виразу закону Бугера – Ламберта – Бера видно, що змінними величинами є оптична густина розчину A , концентрація забарвленої сполуки C і товщина шару l .

Порівняти два світлові потоки можна неозброєним оком (*візуальний спосіб*) і за допомогою фотоелектричних приладів (*фотоелектричний спосіб*). В основі всіх візуальних способів лежить урівнювання двох світлових потоків різної інтенсивності, що можна досягти, змінюючи концентрацію речовини, товщину шару або інтенсивність світлового потоку.

Оптичної рівності двох світлових потоків можна досягти за допомогою спеціальних приладів – колориметрів, змінюючи товщину шару розчину. Такі прилади, як фотометри змінюють світлові потоки, послабляючи інтенсивніший з них

Чутливість колориметричного методу пропорційна величині молярного коефіцієнта поглинання.

При проходженні крізь забарвлений розчин *монохроматичного пучка світла* (світло певної довжини хвилі), частина його поглинається, а частина проходить крізь розчин, при цьому інтенсивність світла зменшується.

Оптична густина розчину A , яка дорівнює десятковому логарифму відношення початкової інтенсивності пучка світла I_0 до інтенсивності пучка світла I , який пройшов крізь усю товщину l забарвленого розчину ($A = \lg I_0/I$), збільшується прямо пропорційно збільшенню вмісту речовини.

Закон Бугера – Ламберта – Бера встановлює залежність оптичної густини забарвленого розчину від концентрації речовини,

Порядок виконання роботи:

Робота 1. Вивчення будови КФК-2 та КФК-1.

Колориметр фотоелектричний концентраційний КФК-2 призначений для вимірювання в різних ділянках діапазону довжин хвиль 315-980 нм, виділених світлофільтрами, коефіцієнтів пропускання і оптичної густини рідких розчинів і твердих тіл, а також визначення концентрації речовин в розчинах методом побудови калібрувальних графіків.

Колориметр дозволяє також проводити вимірювання коефіцієнтів пропускання емульсій і колоїдних розчинів.

Колориметр застосовується на підприємствах водопостачання, в металургійній, хімічній, харчовій промисловості, у сільському господарстві, в медицині та інших галузях народного господарства.

Нормальними умовами роботи колориметра є: температура навколишнього середовища $(20 \pm 5)^\circ \text{C}$, відносна вологість повітря 45-80%, напруга мережі живлення $(220 \pm 4) \text{В}$, 50 Гц.

Технічні дані

1. Спектральний діапазон роботи колориметра від 315 до 980 нм. Весь спектральний діапазон розбитий на спектральні інтервали, виділені за допомогою світлофільтрів.

2. Границі вимірювання на колориметрі коефіцієнтів пропускання від 100 до 5% (оптична густина від 0 до 1,3).

3. Основна абсолютна похибка колориметра при вимірюванні коефіцієнтів пропускання не більше $\pm 1\%$.

4. Обсяг показників, який характеризує відносну похибку, не більше 0,3%.

5. Додаткова похибка колориметра від зміни напруги мережі на $\pm 22 \text{В}$ від номінального значення 220В складає не більше 0,3 абсолютної похибки.

1. Додаткова похибка колориметра при визначенні температури навколишнього повітря від 20 до 35°C від 20 до 10°C – не більше 0,3 абсолютної похибки.

2. Джерело світла – лампа галогенна малогабаритна КГМ 6,3-15.

3. Робоча довжина кювет, мм – 50; 30; 20; 10; 5.

4. Фотоприймачі випромінювання: фотоелемент Ф-26 для роботи в спектральному діапазоні від 315 до 540 нм, фотодіод ФД-24К для роботи в спектральному діапазоні від 590 до 980 нм.

5. Реєструючий пристрій-мікроамперметр типу М907 зі шкалою

100 поділок або мікроампер метр типу М907-10 зі шкалою, градуйованою в коефіцієнтах пропускання T (τ) і оптичною густиною D .

Робота колориметра

Принцип вимірювання коефіцієнта пропускання полягає в тому, що на фотоприймач направляються по чергово світлові потоки повний $F_0\lambda$ той, що пройшов через визначаюче середовище $F\lambda$. І визначається відношення цих потоків. Відношення потоків - це коефіцієнт пропускання τ досліджуваного розчину:

$$\tau = (F_0\lambda / F\lambda) \cdot 100\%$$

На колориметрі це відношення визначається слідуєчим чином. Спочатку в світловий потік поміщають кювету з розчинником чи контрольним розчином. Зміною чутливості колориметра добиваються, щоб відлік за шкалою коефіцієнтів пропускання колориметра n_1 був рівний 100 поділок. Таким чином, повний світловий потік $F_0\lambda$ умовно приймається рівним 100%. Потім, в світловий потік поміщають кювету з досліджуваним розчином. Отриманий відлік n_2 за шкалою коефіцієнтів пропускання колориметра буде складати $F\lambda$. Отже, коефіцієнт пропускання визначаючого розчину у відсотках буде дорівнювати n_2 , тобто:

$$\tau\% = n2$$

Оптична густина D визначається за формулою:

$$D = -\lg F\lambda / F0\lambda = -\lg \tau / 100 = 2 - \lg \tau$$

Будова і робота основних вузлів приладу

В оптичний блок входять: освітлювач; оправа з оптикою; світлофільтри; кюветне відділення; кюветотримач; фотометричний пристрій з підсилювачем постійного струму і елементами регулювання; реєструючий пристрій.

Освітлювач. Конструкція механізму освітлювача забезпечує переміщення лампи в трьох взаємно перпендикулярних напрямках для її правильного встановлення.

Оправа з оптикою. В оправу вмонтовані конденсор, діафрагма і об'єктив.

Світлофільтри. Кольорові світлофільтри вмонтовані в диск. Робоче положення кожного світлофільтра фіксується

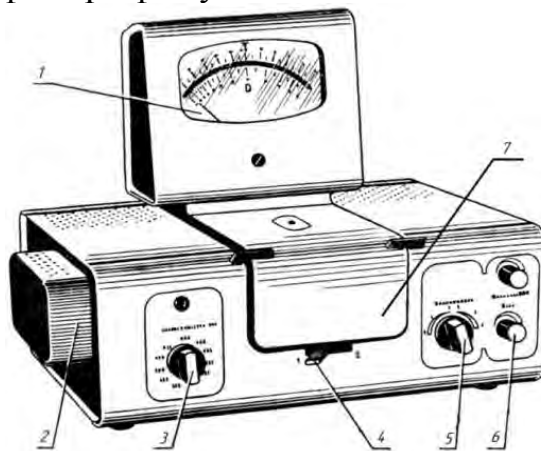


Рис. 1. Будова колориметра фотоелектричного концентраційного (КФК-2):

1 – реєструючий прилад – мікроамперметр; 2 – освітлювач; 3 – ручка введення світлофільтрів; 4 – ручка переміщення кювет; 5 – ручка «чутливість»; 6 – ручка «встановлення 100 точно»; 7 – кришка кюветного відділення

Кюветотримач. В кюветотримач встановлюються кювети з розчинником чи контрольним та аналітичним розчином, а сам кюветотримач встановлюється у кюветне відділення. Кюветотримач встановлюють в кюветне відділення так, щоб дві маленькі пружини знаходились на передній стороні. Зміна кювет у світловому пучку проводиться за допомогою повороту ручки до краю. При відкритій кришці кюветного відділення шторка закриває вікно перед фотоприймачами.

Фотометричний пристрій. До нього входять фотоелемент Ф-26, фотодіод ФД-24К, світлорозділяюча пластинка, підсилювач.

Реєструючий пристрій. В якості реєструючого пристрою приладу застосовується мікроамперметр типу М907, оцифрований в мікроамперах і зі шкалою 0-100 поділок, яка відповідає шкалі коефіцієнтів пропускання T , або М907-10 зі шкалою, оцифрованою в коефіцієнтах пропускання T і оптичною густиною D . На задній стінці кришки мікроамперметра містяться отвори для підключення цифрового вольтметра із вимірюванням не більше 0,1В.

Підготовка приладу до роботи

Колориметр потрібно вмикнути в мережу за 15хв до початку визначень. Під

час прогрівання кюветне відділення має бути відкрите (при цьому шторка перед фотоприймачами перекриває світловий пучок). Вводиться необхідний для даної роботи світлофільтр. Встановлюється мінімальна чутливість колориметра. Для цього ручку ЧУТЛИВІСТЬ встановлюють в положення «1», ручку УСТАНОВКА 100 ГРУБО в крайнє ліве положення.

Перед вимірюванням і при перемиканні фотоприймачів перевіряють встановлення стрілки колориметра на «0» за шкалою коефіцієнтів пропускання T при відкритому кюветному відділенні. При зміщенні стрілки від нульового положення її підводять до нуля за допомогою потенціомера НУЛЬ.

Визначення коефіцієнта пропускання

В світловий потік поміщають кювету з розчинником чи контрольним розчином, по відношенню до якого проводиться вимірювання.

Закривають кришку кюветного відділення.

Ручками ЧУТЛИВІСТЬ і УСТАНОВКА 100 ГРУБО і ТОЧНО встановлюють відлік 100 за шкалою колориметра. Ручка ЧУТЛИВІСТЬ може знаходитись в одному із трьох положень: «1»; «2»; чи «3».

Потім поворотом ручки кювету з розчинником чи контрольним розчином заміняють кюветою з досліджуванним розчином.

Знімають відлік за шкалою колориметра, який відповідає коефіцієнту пропускання досліджуваного розчину у відсотках. Для реєструючого приладу М907-10 відлік знімають за шкалою коефіцієнтів пропускання T у відсотках за шкалою Dв одиницях оптичної густини.

Визначення проводять 3-5 разів і кінцеве значення визначень визначають як середнє арифметичне всіх визначень.

Визначення концентрації в досліджуваному розчині

При визначенні концентрації речовини в досліджуваному розчині слід дотримуватись слідуєчої послідовності у роботі:

- вибір світлофільтра;
- вибір кювети;
- побудова калібрувального графіка для даної речовини;
- визначення оптичної густини досліджуваного розчину і визначення концентрації речовини в розчині.

Вибір світлофільтра

Наявність в колориметрі вузла світлофільтрів і набору кювет дозволяє підібрати таке їх співвідношення, при якому похибка у визначенні концентрації буде найменша. Вибір світлофільтра проводять таким чином. Наливають розчин у кювету і визначають оптичну густину для всіх світлофільтрів.

По отриманим даним будують криву, відкладаючи по горизонтальній осі довжини хвиль, що відповідають максимуму коефіцієнта пропускання світлофільтрів, а по вертикальній осі - відповідні значення оптичної густини розчину. Відмітьте ту ділянку, для якої виконуються слідуєчі умови:

- оптична густина має максимальну величину;
- хід кривої приблизно паралельний горизонтальній осі, тобто оптична густина мало залежить від довжин хвиль.

Якщо ці умови виконуються для кількох світлофільтрів, то вибирають той із них, для якого чутливість колориметра вище.

Вибір кювети

Як зазначалось раніше, абсолютна похибка визначення коефіцієнта пропускання не перевищує 1%. Відносна похибка визначення концентрації розчину буде різною при роботі на різних ділянках шкали колориметра і досягає мінімуму при значенні оптичної густини 0,4. Тому при роботі на колориметрі рекомендується шляхом відповідного вибору кювет працювати поблизу вказаного значення оптичної густини.

Попередній вибір кювет проводиться візуально, відповідно до інтенсивності забарвлення розчину. Якщо розчин інтенсивно забарвлений, слід користуватися кюветами з малою робочою довжиною. У випадку слабо забарвлених розчинів рекомендується працювати з кюветами з великою робочою довжиною.

В попередньо підібрану кювету наливають розчин і вимірюють його оптичну густину, вводячи в потік променів відповідний для даного розчину світлофільтр

При вимірюванні ряду розчинів кювету заповнюють розчином середньої концентрації. Якщо отримане значення оптичної густини складає приблизно 0,3-0,5, виберіть дану кювету для роботи з цим розчином. У випадку, коли умови не виконуються, слід випробувати іншу кювету. Якщо величина вимірюваної оптичної густини більше 0,5-0,6, беруть кювету меншої робочої довжини, якщо величина оптичної густини менше 0,3-0,2, слід вибрати кювету з більшою робочою довжиною.

Побудова калібрувального графіка

Побудову калібрувального графіка проводять слідуєчим чином. Готують ряд розчинів даної речовини із відомими концентраціями, охоплюючи область всіх можливих змін концентрації цієї речовини в досліджуваному розчині.

Визначте оптичні густини всіх розчинів і побудуйте калібрувальний графік, відкладаючи на горизонтальній осі відомі концентрації, а по вертикальній – відповідні їм оптичні густини.

Визначення концентрації речовини в розчині. За калібрувальним графіком концентрація речовини визначається так. Наливають розчин в туж кювету, для якої побудований калібрувальний графік, і вімкнувши той же світлофільтр, визначають оптичну густину розчину. Потім за калібрувальним графіком знаходимо значення концентрації, яке відповідає знайденій оптичній густині.

Примітка. 1. Часто в роботі зручніше користуватися калібрувальними таблицями, які складені за даними калібрувального графіка. 2. Калібрувальний графік потрібно час від часу перевіряти на точність.

Будова, принцип дії, порядок вимірювання, оптична схема КФК-3

Призначення

Фотометр фотоелектричний КФК-3 (надалі – фотометр) призначений для виміру коефіцієнтів пропускання й оптичної густини прозорих розчинів, а також для виміру швидкості зміни оптичної густини речовини й визначення концентрації речовини в розчинах після попереднього градування фотометра споживачем.

Фотометр призначений для застосування в сільському господарстві, медицині, на підприємствах водопостачання, у металургійній, хімічній, харчовій промисловості й інших областях

народного господарства. Умовами роботи фотометра є:
температура навколишнього середовища від 10 до 35° С;
відносна вологість повітря, % 65±15;
напруга живильної мережі(220±22) В, 50 Гц.

Технічні дані

1. Спектральний діапазон роботи фотометра від 315 до 990 нм. У якості елемента, який диспергується у фотометрі, застосовані дифракційні ґрати.

2. Спектральний інтервал, виділений монохроматором фотометра, не більше 7 нм.

3. Межі виміру:

коефіцієнта пропускання, % 0,1 - 100;

оптичної густини 0 - 3.

4. Мікропроцесорна система забезпечує виконання семи завдань:

НУЛЬ – вимір й облік сигналу при неосвітлювальному фотоприймачі;

Г – градування фотометра; Е – вимір оптичної густини;

П – вимір коефіцієнта пропускання; С – вимір концентрації;

А – вимір швидкості зміни оптичної густини; F – уведення коефіцієнта факторизації.

Робота фотометра

1. *Принцип дії.* Принцип дії фотометра заснований на порівнянні світлового потоку Φ_0 , що пройшов через розчинник або контрольний розчин, відносно якого проходить вимір, і світлового потоку Φ , що пройшов через досліджуване середовище.

Світлові потоки Φ_0 і Φ фотоприймачем перетворюються в електричні сигнали U_0 , U й U_T (U_T – сигнал при неосвітленому приймачі), які обробляються мікро-ЄВМ фотометра й представляються на цифровому табло у вигляді коефіцієнта пропускання, оптичної густини, швидкості зміни оптичної густини, концентрації.

Коефіцієнт пропускання (τ) досліджуваного розчину визначається як відношення потоків або сигналів:

$$\tau = \frac{\Phi}{\Phi_0} \cdot 100\% = \frac{U - U_m}{U_0 - U_m} \cdot 100\%$$

Оптична густина (D):

$$D = \lg \frac{1}{\tau} = \lg \frac{U_0 - U_m}{U - U_m}$$

Швидкість зміни оптичної густини (A):

$$A = \frac{D_2 - D_1}{t}$$

де $D_2 - D_1$ – різниця значень оптичних густин за часовий інтервал t у хвилини. Час t може приймати значення 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 й 9 хвилин.

Концентрація:

$$C = D \cdot F$$

де F – коефіцієнт факторизації, визначається споживачем і вводиться із цифрової клавіатури в межах від 0,001 до 9999.

Робота складових частин фотометра

Фотометр виконаний у вигляді одного блоку. На металевій коробці закріплені вузли фотометра, які закриваються кожухом. Кюветне відділення закривається кришкою.

У фотометр входять фотометричний блок, блок живлення, мікропроцесорна система.

На бічній стінці фотометра розташована вісь резистора (УСТ. 0) і тумблер (МЕРЕЖА).

На задній стінці коробки фотометра розташована розетка для підключення до фотометра термодрукуючого пристрою типу УТП- 2.

1. Блок фотометричний. У фотометричний блок входять: освітлювач, монохроматор, кюветне відділення, кюветотримач, фотометричний пристрій. Конструкція механізму освітлювача забезпечує переміщення лампи в трьох взаємно перпендикулярних напрямках.

Монохроматор служить для одержання випромінювання заданого спектрального складу й складається з корпусу, вузла вхідної щілини, сферичного дзеркала, дифракційних ґрат, вузла вихідної щілини й синусного механізму.

Ручка служить для повороту дифракційних ґрат через синусний механізм й встановлення необхідної довжини хвилі в нанометрах.

Кюветне відділення являє собою корпус, що за допомогою гвинтів кріпиться до корпусу монохроматора. У правій частині цього корпусу розташований карман з кришкою, у якому розміщений фотометричний пристрій. У фотометричний пристрій входять фотодіод і підсилювач постійного струму.

Для контролю вихідної напруги УПТ на друкованій платі, що знаходиться на бічній стінці фотометра, є 2 гнізда, закритих кожухом. На цій же платі перебуває резистор.

У кюветотримач встановлюють кювети з розчинником (контрольним розчином) та досліджуваним розчином і поміщають їх у кюветне відділення.

Кюветотримач встановлюють у кюветне відділення на столик так, щоб дві маленькі пружини знаходились з передньої сторони.

Уведення у світловий пучок однієї або іншої кювети здійснюється поворотом ручки до відказу вліво або вправо.

При встановленні ручки до відказу вліво у світловий пучок уводиться кювета з розчинником, при встановленні ручки до відказу вправо у світловий пучок уводиться кювета з досліджуваним розчином.

При відкритій кришці кюветного відділення шторка перекриває світловий пучок.

Блок живлення. У блоці живлення розташовані друковані плати стабілізаторів напруг, силовий трансформатор.

На бічній стінці блоку живлення є вимикач сіткової напруги (тумблер).

На задній стінці блоку живлення є електрошнур з вилкою для включення в мережу, запобіжник, розетка для підключення блоку проточної кювети, а також

затискач захисного заземлення. Вилка повинна приєднуватися до розетки, з'єднаної із заземлювальною шиною.

Мікропроцесорна система. Мікропроцесорна система складається із двох друкованих плат, з'єднаних між собою роз'ємом. До фотометра система приєднується через роз'єм. Клавіатура й цифрові табло системи виходять на передню панель фотометра.

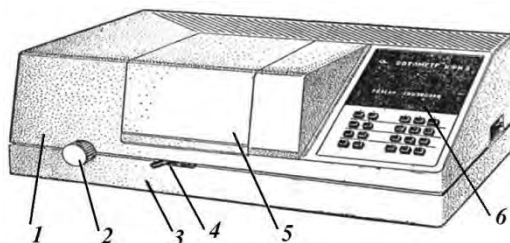


Рис. 2. Загальний вигляд фотометра фотоелектричного КФК-3:

1 – кожух; 2 – ручка встановлення довжини хвилі; 3 – металева основа;
4 – ручка перемикач кюветного тримача; 5 – кришка кюветного відділення; 6 – мікропроцесорна система; мікропроцесорна система

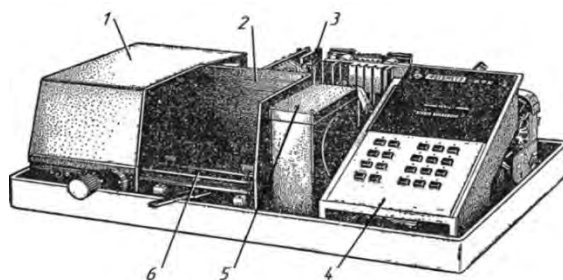


Рис. 3. Вигляд фотометра фотоелектричного КФК-3 без кожуха:
1 – монохроматор; 2 – фотометричний блок; 3 – блок живлення;
4 – мікропроцесорна система; 5 – фотометрична частина; 6 – кюветне відділення

1. *Кювети.* До фотометра додається набір прямокутних кювет №4. У набір входять по три кювети кожного розміру. Кювети встановлюють у кюветотримач. Робоча довжина й об'єм кювет з наборів № 1, 2 й 5 наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Набір №1	Робоча довжина кювети, мм	20	10	5	3	1
	Об'єм, мл	9	5	2,3	1,2	0,4
Набір №2	Робоча довжина кювети, мм	50	30	20	10	5
	Об'єм, мл	20	14	9	5	2,3
Набір №5	Робоча довжина кювети, мм	100	50	—	—	—
	Об'єм, мл	45	20	—	—	—

Загальні вказівки щодо експлуатації

Якщо фотометр внесений у приміщення з морозу, то розпаковувати необхідно після 24 годин перебування в приміщенні. Перевірити комплектацію фотометра на відповідність паспорту, а потім ознайомитися з його роботою, будовою й призначенням всіх органів керування.

Поблизу фотометра не повинні перебувати потужні джерела електричних, магнітних полів, потужні джерела світла й нагрівальні пристрої. Не допускається попадання прямих сонячних променів на фотометр.

Температура навколишнього повітря повинна бути за можливості близькою до 20° С, допустимий діапазон температур навколишнього повітря при роботі з фотометром від 10 до 35° С, при вологості повітря 50-80%.

Встановлення довжин хвиль необхідно виконувати підведенням зі сторони коротких хвиль до довших. Якщо при встановленні значення довжини хвилі перейшло необхідне, потрібно знову повернутися на 20-30 нм до більш коротких хвиль і повторно підвести до необхідного значення довжини хвилі.

Чутливість фотометра в ультрафіолетовій області спектра – найменша, тому для одержання надійних результатів виміру в області спектра 315-350 нм рекомендується оптичну густину розчину або зразка вибирати не більше 1.

Робочі поверхні кювет повинні перед кожним виміром ретельно протиратися спиртоєфірною сумішшю.

При встановленні кювет у кюветотримачі не можна торкатися пальцями робочих ділянок поверхонь (нижче рівня рідини в кюветі).

Наявність забруднень або краплі розчину на робочих поверхнях кювети призводить до одержання невірних результатів вимірів.

Рідина наливається в кювети до мітки на бічній стінці кювети. Рідина в обмеженому об'ємі кювети в деяких випадках утворить меніск. По капілярах, особливо по кутах кювети, рідина піднімається на висоту до 6 мм.

Якщо рівень рідини перевищує мітку на бічній стінці кювети, то спостерігається витікання рідини по кутах, що створює враження протікання кювети.

Не нахилити кювету з рідиною при встановленні в кюветотримач.

Закрити кювети кришками.

При забрудненні захисного скла МПС, що заважає зняттю результатів вимірів, необхідно протерти захисне скло сухою ганчіркою при відключеному фотометрі. Не допускається робити протирання ганчіркою, змоченою розчинниками.

Короткочасне пропадання індикації після протирання захисного скла МПС не є дефектом.

Підготовка до роботи

Приєднати фотометр до мережі 220 В, 50/60 Гц і включити тумблер МЕРЕЖА.

Натиснути клавішу ПУСК – на цифровому табло з'являється символ «Г», відповідне йому значення й значення довжини хвилі.

Після тривалого зберігання або транспортування фотометра необхідно провести перевірку технічного стану фотометра. При поточній підготовці фотометра до роботи перевірку робити не потрібно, досить витримати фотометр у

включеному стані 30хв при відкритій кришці й зробити вимір й облік нульового відліку (зсув нуля підсилювача). Вимір й облік нульового відліку p_0 зробити натисканням клавіші НУЛЬ. При вимірюванні нульового відліку кришка кюветного відділення повинна бути відкрита. На цифровому табло праворуч від індикаторної коми висвітлюється значення p_0 , ліворуч символ «0». Значення p_0 повинне бути не менш 0,005 і не більше 0,200.

Якщо відлік p_0 не встановлюється в зазначені межі, варто домогтися потрібного значення за допомогою резистора УСТ. 0. Установку нуля робити при натисканні клавіші НУЛЬ.

Вимірювання коефіцієнта пропускання або оптичної густини

1. Встановити у кюветне відділення кювети з розчинником або контрольним розчином, стосовно якого проводиться вимір, і досліджуваним розчином. Кювету з розчинником або контрольним розчином встановити в дальнє гніздо кюветотримача, а кювету з досліджуваним розчином – у ближнє гніздо кюветотримача.

У світловий пучок установити кювету з розчинником (ручка – уліво до упору). Якщо вимір проводиться щодо повітря, наприклад, для зразка зі скла або іншого прозорого матеріалу, то в цьому випадку дальнє гніздо кюветотримача повинне бути вільним.

Установити ручкою довжину хвилі, на якій проводяться виміри розчину. Довжина хвилі висвітлиться на верхньомуцифровому табло.

2. При закритій кришці кюветного відділення натиснути клавішу

«Г». На нижньому цифровому табло ліворуч від індикаторної коми висвітиться символ «Г». Натиснути клавішу «П» або «Е». Ліворуч від індикаторної коми висвітиться відповідно символ «П» або «Е», а праворуч від індикаторної коми – відповідно значення « $100,0 \pm 0,2$ » або « $0,000 \pm 0,002$ », яке означає, що початковий відлік пропускання (100,0%) або оптичної густини (0,000) встановився на фотометрі правильно. Якщо відліки « $100,0 \pm 0,2$ » або « $0,000 \pm 0,002$ » встановилися з значним відхиленням, натиснути на клавіші «Г»,

«П» або «Е» повторно, дотримуючись невеликої паузи (3-5с). Відкрити кришку кюветного відділення й натиснути клавішу НУЛЬ, закрити кришку, натиснути клавішу П або Е.

3. Ручку встановити вправо до відказу, при цьому у світловий потік вводиться кювета з досліджуваним розчином. Відлік на світловому табло праворуч від індикаторної коми відповідає коефіцієнту пропускання або оптичній густині досліджуваного розчину. Повторити операції по пп. 1-4 три рази, обчислити середнеарифметичне значення вимірюваної величини.

4. Для побудови спектральної кривої коефіцієнта пропускання або оптичної густини зразка виміру провести за методикою пп. 1-4.

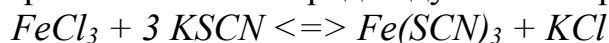
Побудувати спектральну криву світлопропускання або оптичної густини досліджуваного розчину, відкладаючи по горизонтальній осі довжини хвиль у нанометрах, а по вертикальній – світлопропускання або оптичну густину.

Робота 2. Фотометричне визначення заліза

Залізо (II) не утворює забарвлених сполук з сульфосаліциловою кислотою. Проте в аміачному середовищі Fe(II) легко окислюється до Fe(III), тому в цих

умовах можна визначати сумарний вміст заліза $Fe_{\text{заг}}$. Визначення вмісту заліза виконується фотометричним методом за реакцією утворення жовтого комплексу з сульфосаліцилової кислотою в аміачному середовищі. При зміні кислотності може утворитися комплекс іншого складу, який має фіолетове або рожеве забарвлення. В цьому випадку в колбу, де проходить колориметрична реакція, слід додати надлишок аміаку до появи жовтого забарвлення.

Роданіди (тіоціанати) лужних металів чи амонію утворюють з солями заліза (III) червоний комплекс роданіду заліза за реакціями:



В дійсності утворюється одночасно декілька комплексів заліза, які знаходяться в динамічній рівновазі: $[Fe(SCN)]^{2+}$, $[Fe(SCN)_2]^+$, $[Fe(SCN)_3]$, $[Fe(SCN)_4]^-$. Дану реакцію використовують в аналітичній хімії для визначення тривалентного заліза в розчині. Реакція дуже чутлива, за її допомогою можна визначити домішки Fe(III) в солях Fe(II) або інших реактивах, наприклад – в азотній кислоті. Однак, катіон заліза (III) не дає характерне червоне забарвлення з роданідом, якщо Fe^{3+} зв'язане в міцні комплекси з фторидом, ціанідом, етилендіамінтетраацетатом (ЕДТА) та деякими іншими лігандами.

Іон трьохвалентного заліза утворює з роданід-іоном комплексні сполуки червоного кольору різної інтенсивності (в залежності від надлишкової концентрації роданід-іона).

При концентрації надлишку іонів $[SCN^-] = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³: $Fe^{3+} + SCN^- = [FeSCN]^{2+}$

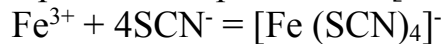
При концентрації іонів $[SCN^-] = 1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³:



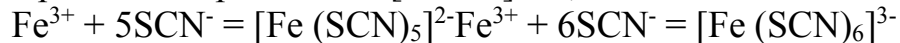
При концентрації іонів $[SCN^-] = 4 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³:



При концентрації іонів $[SCN^-] = 0,16$ моль/дм³:



При концентрації іонів $[SCN^-] = 0,7$ моль/дм³:



При рівновазі комплексних іонів в умовах надлишку реактива іон, що визначається, завжди знаходиться у формі самого міцного комплексу. Чим вища міцність цього комплексу у порівнянні з іншими, що знаходяться в рівновазі, тим меншою буде концентрація останніх.

Для того, щоб уникнути великих помилок із-за непостійності інтенсивності забарвлення розчинів, які колориметруються, необхідно вибирати такі реактиви, з якими визначуваний іон давав би міцну комплексну сполуку, що складається лише з якогось одного комплексного іона. Якщо такий реактив вибрати неможливо, то визначення слід проводити при однакових надлишкових концентраціях реактиву в стандартному і досліджуваному розчинах. У останньому випадку недотримання постійності надлишкової концентрації реактиву, що додається, приводить до отримання забарвлених розчинів різної інтенсивності і, отже, до помилок.

Приготування стандартних розчинів сульфосаліцилату заліза.

В мірні колби на 50 дм³ помістити 0, 2, 4, 6, 8 і 10 дм³ стандартного розчину залізо-амонійних галунів, в кожену колбу додати 3 дм³ розчину сульфосаліцилової кислоти, 1 дм³ сірчаної кислоти і довести до мітки дистильованою водою.

Зняття спектру поглинання сульфосаліцилата заліза, вибір довжини хвилі та розрахунок молярного коефіцієнта світлопоглинання.

Найбільш концентрований розчин наливають в кювету спектрофотометра ($l = 1$ см); в якості розчину порівняння беруть воду. Вимірюють оптичну густину отриманого розчину в діапазоні довжин хвиль

400 – 600 нм. Будують криву світлопоглинання в координатах оптична густина – довжина хвилі і вибирають для подальшої роботи довжину хвилі, яка відповідає максимуму поглинання світла забарвленою сполукою (λ_{max}).

За даними вимірювань розраховують молярний коефіцієнт світлопоглинання сульфосаліцилатного комплексу заліза при λ_{max} .

$$\varepsilon = \frac{A_{max}}{l \cdot c_{компл}}$$

де A_{max} – оптична густина забарвленого розчину при довжині хвилі λ_{max} ;

l – товщина світлопоглинаючого шару (тут $l = 1$ см);

$c_{компл}$ — концентрація комплексної сполуки заліза (вона дорівнює концентрації заліза в забарвленому розчині), моль/дм³.

Побудова калібрувального графіка. Для побудови градуовального графіка вимірюють оптичну густину приготовлених стандартних розчинів залізоамонійних галунів, які містять різну кількість заліза.

Вимірюють оптичну густину стандартних розчинів ($A_{ст}$) у вибраних умовах (три паралельні визначення для кожного розчину) і будують градуовальний графік у координатах оптична густина – концентрація заліза. Дані заносять в таблицю.

C(Fe ³⁺), мг/см ³	Оптична густина, A			
	A ₁	A ₂	A ₃	A _{сер}
C ₁				
C ₂				
C ₃				
C ₄				
C ₅				

Фотометричне дослідження розчину. Отриману задачу в колбі на 50 см³ (V_1) довести до мітки дистильованою водою. Перемішати, відібрати аліквоту 10 см³ (V_n) і помістити її в колбу на 50 см³ (V_2), додати 3 см³ сульфосаліцилової кислоти, 1 см³ сірчаної кислоти і довести до мітки дистильованою водою. Визначити оптичну густину A_x (три паралельних визначення) при вибраній довжині хвилі ($l = 1$ см). Концентрацію заліза в досліджуваному розчині (c_x)

визначають за градувальним графіком. Розрахувати склад іонів заліза в отриманій задачі.

$$g = \frac{C(Fe) \cdot V_2}{1000} \cdot \frac{V_1}{V_n}, \text{г}$$

Результат представити у висновках.

Робота 2. Визначення заліза фотометричним методом з роданідом

Стандартний розчин заліза готується розчиненням залізо-амонійних галунів і 1 см³ розчину містить 0,1 мг заліза.

М.в. (Fe₂(SO₄)₃(NH₄)₂SO₄ · 24 H₂O) = 964,42 М.в. (Fe₂) = 111,68

Fe₂(SO₄)₃(NH₄)₂SO₄ · 24 H₂O - 2Fe

В 964,42 г залізо-амонійних галунів - 111,68 г заліза В х г залізо-амонійних галунів - 0,1 г заліза

x = 0,8636 г

Кристали залізо-амонійних галунів повинні бути світло-фіолетового кольору, якщо вони без кольору, це вказує на втрату кристалізаційної води і на невідповідність формули сполуки. Необхідно замінити сіль або перекристалізувати її.

Таким чином, розчинивши 0,8636 г залізо-амонійних галунів в 1 дм³ дистильованої води, отримаємо розчин, 1 см³ якого вміщує 0,1 мг заліза.

1. 50% розчин роданіду калію – KSCN.

Для приготування робочого розчину 50 г KSCN розчинити в 100 см³ дистильованої води.

2. Соляна кислота HCl (1:1) вільна від іонів заліза.

3. (NH₄)₂S₂O₈ - використовувати суху сіль у випадку суміші в зразку заліза(II) та заліза (III) для переведення всього заліза в тривалентний стан.

Хід визначення.

В колбу на 50 см³ налити пробу, додати декілька кристаликів (NH₄)₂S₂O₈ і 1 см³ HCl (1:1) та ретельно перемішати розчин. Після цього додати 1 см³ KSCN, довести дистильованою водою до мітки, перемішати і, через ослаблення інтенсивності забарвлення в часі, безпосередньо визначити

оптичну густину розчину при довжині хвилі λ = 490 нм в кюветі з робочою довжиною l = 5 см.

Для градувального графіка вводимо від 0,5 до 2,0 см³ стандартного розчину залізо-амонійних галунів.

Побудова калібрувального графіка. Для побудови градувального графіка вимірюють оптичну густину приготвлених стандартних розчинів залізоамонійних галунів, які містять різну кількість заліза.

Вимірюють оптичну густину стандартних розчинів (A_{см}) у вибраних умовах (три паралельні визначення для кожного розчину) і будують градувальний графік у координатах *оптична густина – концентрація заліза*. Дані заносять в таблицю.

C(Fe ³⁺), мг/см ³	Оптична густина, A			
	A ₁	A ₂	A ₃	A _{сер}

C_1				
C_2				
C_3				
C_4				
C_5				

Фотометричне дослідження розчину. Отриману задачу в колбі на 50 см³ (V_1) довести до мітки дистильованою водою. Перемішати, відібрати аліквоту 10 см³ (V_n) і помістити її в колбу на 50 см³ (V_2), додати декілька кристаликів $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ і 1 см³ HCl (1 : 1) та ретельно перемішати розчин. Після цього додати 1 см³ KSCN, довести дистильованою водою до мітки, перемішати і, через ослаблення інтенсивності забарвлення в часі, безпосередньо визначити оптичну густину розчину при довжині хвилі $\lambda = 490$ нм в кюветі з робочою довжиною $l = 5$ см.

Концентрацію заліза в досліджуваному розчині (c_x) визначають за градувальним графіком. Розрахувати вміст заліза (г) в отриманій задачі за формулою:

$$g = \frac{C_x(\text{Fe}) \cdot V_2 \cdot V_1}{1000 \cdot V_n}, \text{г}$$

Результат представити у висновках.

Виконання індивідуального завдання

Завдання 1. Визначення вмісту міді у досліджуваному розчині мідного купоросу методом фотоелектроколориметрії.

Отримати у лаборанта модельний зразок досліджуваного розчину.

Фотометричний метод заснований на прямо пропорційної залежності концентрації речовини від оптичної густини забарвленого розчину.

Оптичну густину можливо порівнювати для стандартних і досліджуваних розчинів. Тому перед усім, потрібно перевести визначаємий іон у ярко забарвлену сполуку.



Іон міді з розчином гідроксиду амонію утворює яскраво-синє забарвлення сполуки аміаку міді.

Стандартний розчин купоросу готується розчиненням 6,9268 г мідного купоросу у мірній колбі ємністю 1000 см³ з доданням 10 см³ концентрованої сірчаної кислоти для подавлення гідролізу. У 1 см³ такого розчину знаходиться 1 мг міді.

Приготування шкали стандартних розчинів: підбираємо 11 однакових пробірок з загальним розміром трішки більш ніж 10 см³. У 3 бюретках розміщують: розчин мідного купоросу, розчин гідроксиду амонію і дистильовану воду.

Заповнення пробірок ведеться за таблицею:

№ пробірки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Об'єм стандартного р-ну CuSO_4	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
Об'єм розчину NH_4OH	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Об'єм води	4,5	4,0	3,5	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5	0

Розмістивши всі компоненти у 10 пробірок, перемішати їх і приготувати до фотометрування.

Отриманий досліджуваний розчин у мірній колбі ємкістю 100 см^3 розводимо дистильованою водою до мітки і вирівнюємо концентрацію.

У пробірку № 11 піпеткою відміряємо 3 см^3 розчину задачі, з бюреток 5 см^3 розчину аміаку і 2 см^3 води, перемішуємо.

Усі розчини готові до фотометрування.

Почергово, після промивання кюветки, визначаємо коефіцієнт світпропускання, або оптичну густину стандартних і досліджуваних розчинів. Результати вимірювань заносимо до таблиці:

№ пробірки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Містить міді, мг	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	
Коефіцієнт світпропускання											
Оптична густина											

По даним таблиці будуємо графіки залежності коефіцієнту світпропускання від концентрації розчину мідного купоросу.

Завдання для самостійної роботи з теми «Загальні характеристики фізико-хімічних методів аналізу»

Завдання 1. Охарактеризувати сучасне апаратне забезпечення методів аналізу.

Номер завдання № з/п у таблиці, який повинен виконати студент відповідає номер студента в списку академічної групи.

№ з/п	Назва методу
	атомно-емісійна спектроскопія
	термогравіметрія
	проточно-інжекційний аналіз
	кулонометрія
	вольтамперометрія
	кондуктометрія
	електрофорез
	рідинна хроматографія
	газова хроматографія
	потенціометрія

Завдання для самостійної роботи з теми «Спектроскопічні методи аналізу»

Завдання 1. Розв'язати 4 задачі.

Номери завдань, які повинен виконати студент, визначаються за таблицею. Порядковий номер студента в списку групи відповідає № з/п у таблиці (табл. 1). Кожна наступна задача визначається шляхом доавання до № з/п у таблиці кількості студентів у групі.

Задача. Молярний коефіцієнт світлопоглинання сполуки металу в розчиннику при λ дорівнює ϵ . Яку масову частку металу можливо визначити, якщо із наважки зразка сплаву масою m одержують розчин об'ємом V і вимірюють мінімальну оптичну густину D у кюветі товщиною l см.

№	метал	λ , нм	ϵ	m , г	V , мл	D_{\min}	l , см
1	Мідь	436	$4,52 \cdot 10^4$	1,00	25	0,020	5
2	Залізо	490	$6,00 \cdot 10^3$	2,20	100	0,029	2
3	Олово	670	$3,00 \cdot 10^3$	1,55	50	0,053	1
4	Хром	440	$1,12 \cdot 10^3$	3,45	25	0,034	2
5	Свинець	240	$2,00 \cdot 10^2$	2,50	25	0,061	5
6	Марганець	253	$6,20 \cdot 10^4$	3,20	50	0,055	1
7	Ванадій	533	$4,30 \cdot 10^3$	1,80	25	0,033	1
8	Кобальт	365	$1,50 \cdot 10^4$	2,60	50	0,039	2
9	Титан	470	$1,10 \cdot 10^4$	1,40	25	0,026	5
10	Молібден	515	$1,30 \cdot 10^4$	4,00	150	0,048	1
11	Нікель	700	$1,30 \cdot 10^3$	3,30	25	0,036	3
12	Цинк	540	$9,20 \cdot 10^4$	2,25	50	0,029	5
13	Алюміній	395	$7,30 \cdot 10^3$	1,60	25	0,027	5
14	Вісмут	322	$4,84 \cdot 10^4$	1,22	200	0,024	3
15	Срібло	582	$4,00 \cdot 10^4$	1,00	50	0,012	2
16	Скандій	630	$3,20 \cdot 10^3$	0,80	25	0,032	5
17	Вольфрам	490	$8,80 \cdot 10^2$	1,10	25	0,062	3
18	Кадмій	364	$5,15 \cdot 10^4$	1,90	100	0,043	2

19	Стронцій	597	$3,30 \cdot 10^3$	2,15	25	0,039	5
20	Рубідій	640	$5,10 \cdot 10^4$	3,60	50	0,028	1
21	Тантал	400	$4,90 \cdot 10^4$	4,00	25	0,037	5
22	Талій	550	$3,75 \cdot 10^3$	3,10	150	0,057	2
23	Паладій	640	$8,98 \cdot 10^4$	2,40	50	0,036	3
24	Рутеній	405	$1,27 \cdot 10^3$	0,60	25	0,026	5
25	Цирконій	535	$3,50 \cdot 10^4$	2,70	25	0,084	2
26	Ніобій	592	$1,10 \cdot 10^4$	0,80	50	0,032	5
27	Індій	635	$2,35 \cdot 10^4$	1,45	25	0,054	2
28	Лантан	597	$7,70 \cdot 10^3$	1,80	150	0,067	5
29	Празеодим	575	$5,52 \cdot 10^2$	1,10	50	0,032	3
30	Неодим	444	$1,02 \cdot 10^2$	2,30	25	0,045	2

Рекомендовані джерела інформації

1. Пустовіт С. В. Фізико-хімічні методи дослідження [Текст] : метод. вказівки / С. В. Пустовіт ; Полт. держ. пед. ун-т ім. В. Г. Короленка, Каф. хімії та методики викладання хімії. – Полтава : ПДПУ, 2006. – 11 с. с .

2. Гаркович О. Основи фізико-хімічних методів аналізу [Текст] / О. Гаркович, Г. Джурка. – Полтава : Полтав. держ. пед. ун-т ім. В.Г. Короленка, 2001. – 124 с.

3. Речицький О.Н. Навчально-методичні рекомендації до лабораторних занять з фізико-хімічних методів аналізу / Речицький О.Н. – Херсон: ХДУ, 2004 – 36 с.

4. Безпальченко В.М. Методичні рекомендації та індивідуальні завдання для самостійної роботи студентів та підготовки до модульного і підсумкового контролю з дисципліни "Аналітична хімія (Фізико-хімічні методи аналізу)" напряму підготовки 6.051701 – харчові технології та інженерія, галузі знань 0517 – харчова промисловість та переробка сільськогосподарської продукції факультету технологій і дизайну

5. O.V. Khorolskyi, A.V. Kryvoruchko NON-TRIVIAL BEHAVIOR OF THE ACID-BASE BALANCE OF PURE WATER NEAR THE TEMPERATURE OF ITS DYNAMIC PHASE TRANSITION // Ukrainian Journal of Physics. – 2021. – Том 66 № 11. – С. 972–977.

6. Криворучко А. В. Пектини як природні сорбенти / А. В. Криворучко, Д.О. Стрижак // Біорізноманіття: теорія, практика, формування

здоров'язбережувальної компетентності у школярів та методичні аспекти вивчення у закладах освіти : матеріали Всеукр. наук.-практ. онлайн-конф. (присвячена пам'яті видатного вченого ботаніка П.Є. Сосіна) (30 жовтня 2020 р., м. Полтава) ; Полтав. нац. пед. ун-т імені В. Г. Короленка / За заг. ред. проф. Гриньової М.В. Полтава, 2020. - С. 289-291.

7. Стрижак С.В., Криворучко А.В. Спектрофотометричне визначення вітаміну в 12 у продуктах харчування / С. В. Стрижак, А. В. Криворучко // Біологічні, медичні та науково-педагогічні аспекти здоров'я людини. Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції / За загальною редакцією проф. Пилипенка С. В. — Полтава: Астроя, 2020. - С. 59-61.

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ 2

ТЕМА. ЗДІЙСНЕННЯ АНАЛІЗУ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

Мета: вивчити особливості роботи спектрофотометра ULAB 102UV та спектрофотометра СФ46, навчитися готувати стандартні розчини, навчитися визначати молярний коефіцієнт поглинання, визначати концентрації елементів в зразках.

Обладнання та реактиви: Спектрофотометр ULAB 102UV, спектрофотометр СФ46, ультрафіолетова лампа типу ПРК-4; центрифуга (1 500–2 000 об/хв); водяна баня; вентилятор настільний; лабораторний термометр; фарфорова ступка з товчачиком; годинник; пробірки зі скла «Пірекс», що пропускає ультрафіолетові промені, розміром 55x8 мм; центрифужні пробірки; штатив для пробірок; піпетки 249 градуйовані на 1, 5 і 10 см³; скляні палички; 96 %-й спирт етиловий, ксилол або проксилол; октан; 1 н. розчин калію гідроксиду в 96 %- му етиловому спирті; дистильована вода.

ПЛАН ЗАНЯТТЯ

Перевірка рівня засвоєння студентами основних теоретичних положень з теми заняття.

1. Опишіть принцип роботи з спектрофотометра.
2. Опишіть коротко суть спектрофотометричного аналізу.
3. Калібрувальний графік, його побудова та використання.
4. Емісійний спектральний аналіз: класифікація методів, теоретичні основи, апаратура і техніка виконання методу. Спектрофотометрія полум'я.
5. Атомно-абсорбційний спектральний аналіз: загальна характеристика методу. Молекулярно-абсорбційний спектральний аналіз: теоретичні основи методів, апаратура, техніка виконання аналізів.

Лабораторна частина

Стислий виклад теоретичного матеріалу

Спектрофотометричний метод полягає у поглинанні монохроматичного світла. Цей метод використовується не тільки у видимій, але й у ультрафіолетовій і інфрачервоній областях спектру. Спектрофотометрію використовують для кількісних визначень різних речовин. Вона ґрунтується на тих же законах світлопоглинання, що й фотокolorиметрія. Особливостями спектрофотометрії є можливість аналізу сумуші забарвлених чи незабарвлених сполук, роботи у вузькій області максимального світлопоглинання, що значно збільшує чутливість та точність кількісних визначень. Мінімальні значення концентрацій, визначуваних спектрофотометричним методом, становить 10⁻⁷ моль/дм³.

Порядок виконання роботи:

Робота 1. Ознайомитись з принципом дії фотоелектричного спектрофотометра типу Ulab 102UV та спектрофотометра СФ46.

Загальна характеристика фотоелектричного спектрофотометра типу Ulab 102UV.

Основною функцією спектрального приладу є просторове розділення на монохроматичні складові оптичного випромінювання і спрямування його на досліджуваний об'єкт. Таке завдання реалізується за допомогою основних елементів спектрального приладу □ прозорі для випромінювання призми або дифракційної ґратки.

В даній лабораторній роботі для дослідження спектрального розподілу оптичної густини розчинів використовується фотоелектричний спектрофотометр типу Ulab 102UV, оптична схема якого наведена на рис. 1. У спектрофотометрі можна умовно виділити дві основні частини □ **оптичну** і **фотоелектричну**. Головним елементом оптичної схеми спектрофотометра є **дифракційна ґратка 4**, яка працює на відбивання. Така дифракційна ґратка є дзеркальною поверхнею, яка розбита на велику кількість смужок (елементів) подібно до того, як це зроблено в дифракційній ґратці, що працює на пропускання. Світло, що випромінюється лампою 1, після проходження конденсора 2 та діафрагми D_1 утворює вузький паралельний пучок світла, який попадає на дифракційну ґратку. Внаслідок виникнення оптичної різниці ходу променів, що відбиваються від кожного з елементів решітки, на “екрані” (дзеркало 5) утворюється **дифракційний спектр**, який спрямовується на вихідну діафрагму D_2 так, що в її щілину проходить лише невелика частина загального спектру. Цим досягається утворення пучка світла, що характеризується вузьким інтервалом довжин хвиль ($\Delta\lambda = 7\text{нм}$), який в подальшому спрямовується на досліджуваний розчин.

Обертаючи дифракційну ґратку 4 навколо осі, паралельної її штрихам, спрямовують пучки світла на вихідну щілину з інтервалу довжин хвиль 200 – 1000 нм.

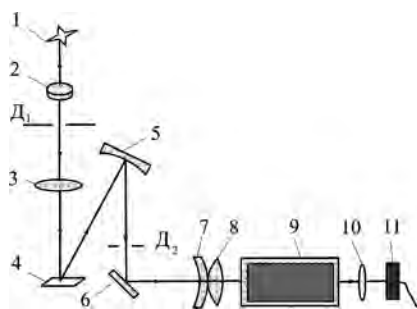


Рис. 1. Оптична схема фотоелектричного спектрофотометра типу Ulab 102UV

Принцип дії фотометра ґрунтується на порівнянні світлових потоків, а саме світлового потоку Φ_0 , який проходить через кювету з дистильованою і світлового потоку Φ , що пройшов через кювету з досліджуваним розчином. Світлові потоки Φ_0 і Φ попадають на фотодіод, який перетворює їх в у струми i_0 та i , і разом з темновим струмом i_0 фотодіода (коли фотодіод неосвітлений) обробляються мікропроцесорною системою фотометра. Чисельний результат обробки для коефіцієнта пропускання (прозорості) – τ або оптичної густини D висвітлюється на цифровому табло приладу.

Загальний вигляд спектрофотометра Ulab 102UV зображено на рис. 2.



Рис. 2. Зовнішній вигляд спектрофотометра Ulab 102UV.

Спектрофотометр складається з п'яти частин:

- 1) галогенної або дейтерієвої лампи як джерела світла;
- 2) монохроматора для виділення необхідної довжини хвилі і усунення небажаного випромінювання другого порядку;
- 3) кюветного відділення для досліджуваного розчину;
- 4) детектора для реєстрації пропущеного світла і його перетворення в електричний сигнал;
- 5) цифрового екрану для відображення значень поглиненого або пропущеного світла.

Підготовка спектрофотометра до роботи. На рис. 3 показана панель управління приладу. Користувач може провести всі операції натискаючи на відповідні кнопки, при цьому результати і необхідна інформація будуть відображені на РК екрані.



Рис. 3. Панель управління спектрофотометра

Опис клавiш:

- 1) [Установка] ([SET]) Налаштування параметрів;
- 2) [Перехід λ] ([GOTO λ]) Установка довжини хвилі;
- 3) [Нуль] ([ZERO]) Обнулення;
- 4) [Друк] ([PRINT]) Друк результатів;
- 5) [- -] Клавiші вибору опцій на екрані (положення клавiш відповідає позиції опцій на екрані (для зручності, в подальшому клавiша [-] зліва, буде називається "F1", а клавiша [-] праворуч - "F2").
- 6) [\uparrow], [\downarrow] Пересування по опціях меню; перегляд опцій меню для вибору.

Включення спектрофотометра:

- 1) увімкніть спектрофотометр натисканням клавiші вмикання / вимикання (I / O);
- 2) після висвітлювання вітання на екрані, прилад перейде до процедури самотестування;

3) після закінчення самотестування, приладу необхідно прогріється (приблизно 20 хвилин) і потім екран відобразить головне меню (рис. 4);



Рис. 4. Головне меню.

Примітка: НЕ ВІДКРИВАЙТЕ КРИШКУ ВІДДІЛЕННЯ ДЛЯ ЗРАЗКІВ В ПРОЦЕСІ САМОТЕСТУВАННЯ ПРИЛАДУ!

для переходу у вікно настройки (рис. 5) довжини хвилі, натисніть клавішу [Перехід λ] ([GOTO λ]). Користуючись клавішами [\uparrow] і [\downarrow] виберіть бажане значення довжини хвилі і натисніть клавішу «Прийняти» («OK» – F1) для підтвердження вибору. Після зміни довжини хвилі екран автоматично повернеться у вікно головного меню. Якщо Ви не хочете змінювати значення довжини хвилі, натисніть клавішу «Повернення» («Return» – F1) для повернення в головне меню;

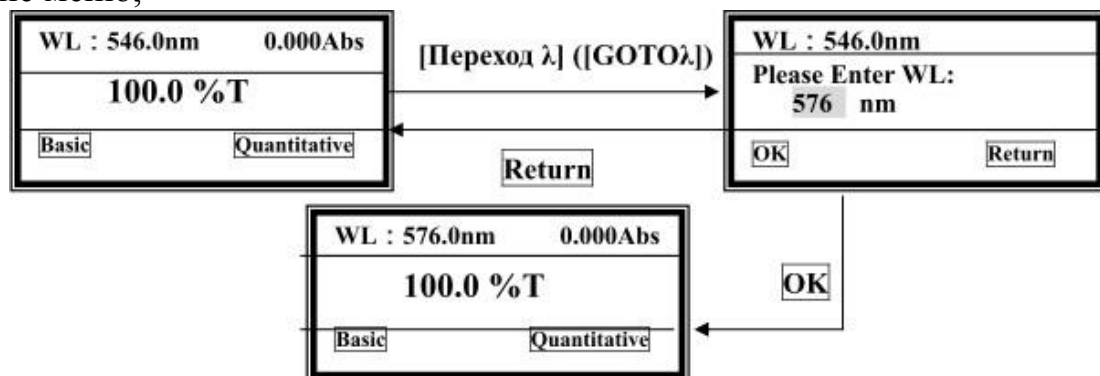


Рис. 5. Налаштування спектрофотометра

Підготовка еталонного «нульового» розчину:

- 1) перед вимірюванням, приготуйте кювету з «нульовим» стандартним розчином наповнивши її дистильованою (деіонізованою) водою;
- 2) протріть кювету від відбитків пальців і крапель рідини;
- 3) встановіть кювету в кюветотримач в найближчу до Вас комірку;
- 4) встановіть штатив таким чином, щоб кювета виявилася на шляху проходження світла (штовхніть ручку всередину), а потім закрийте кришку.

Перехід в базовий режим вимірювань (basic mode):

- 1) перед вимірюванням, встановіть (якщо необхідно) бажану довжину хвилі;
- 2) встановіть кювету з «нульовим» розчином на шляху проходження світла в кюветне відділення. У головному меню, підведіть курсор на опцію «Базовий Режим» ("Basic mode"), а потім натисніть клавішу «Прийняти» («OK» - F1) для підтвердження переходу в основний режим тестування. Після

автоматичного обнулення екран відобразить вікно основного режиму тестування, показане на рис. 6.

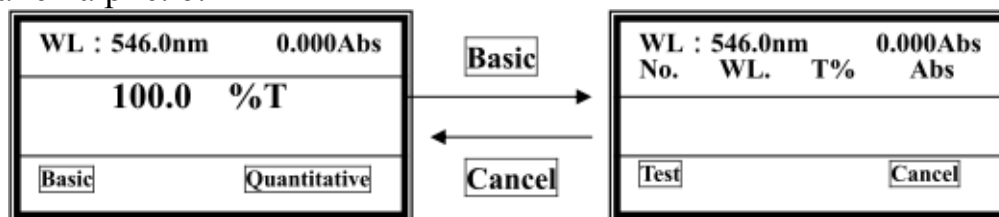


Рис. 6. Вікно основного режиму тестування

Початок вимірювання:

1) встановіть кювету з розчином на шляху проходження світла в кюветному відділенні і натисніть клавішу «Тестування» («Test» - F1) для початку вимірювання. Результати тестування відобразяться на екрані. Нумерація вимірювань проводиться автоматично – перший стовпчик на екрані. Другий стовпчик(WL)– довжина хвилі. Третій стовпчик (T%)– коефіцієнт пропускання; Четвертий стовпчик (Abs)– оптична густина речовини.

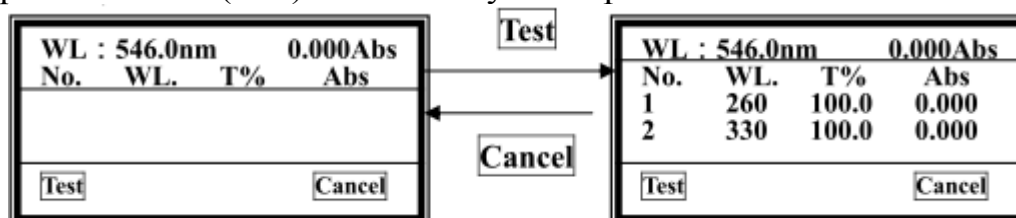


Рис. 7. Відображення результатів тестування

2)повторіть операцію після зміни дожини хвилі. Результати вимірювань будуть виведені на екран і пронумеровані послідовно.

3) користуючись клавішами [↑] і [↓] можна прокрутити екран для перегляду результатів потрібного виміру;

4)після закінчення, натисніть клавішу «Скасування» («Cancel» - F2) для повернення до попереднього вікна.

Будова, принцип дії, порядок вимірювання, оптична схема спектрофотометра СФ-46

Призначення: Спектрофотометр СФ-46 призначений для вимірювання спектральних коефіцієнтів пропускання рідких і твердих речовин в області спектру від 190-1100 нм.

Принцип дії: В основу роботи спектрофотометра покладений принцип вимірювання відношення двох світлових потоків: потоку, який пройшов через контрольний розчин, і потоку, падаючому на досліджуваний розчин.

Світловий промінь із освітлювача попадає в монохроматор через вхідну щілину і розкладається дифракційною решіткою в спектри.

В монохроматичний потік світла, поступаючий із вихідноїщілини в кюветне відділення, почергово вводиться контрольний і досліджуваний розчини.

Оптична схема

Випромінювання від джерела 1 падає на дзеркальний конденсатор 2, який направляє його поворотне дзеркало 3 і дає відображення джерела випромінювання

в площині лінзи 4, розміщеної близько вхідної щілини монохроматора.

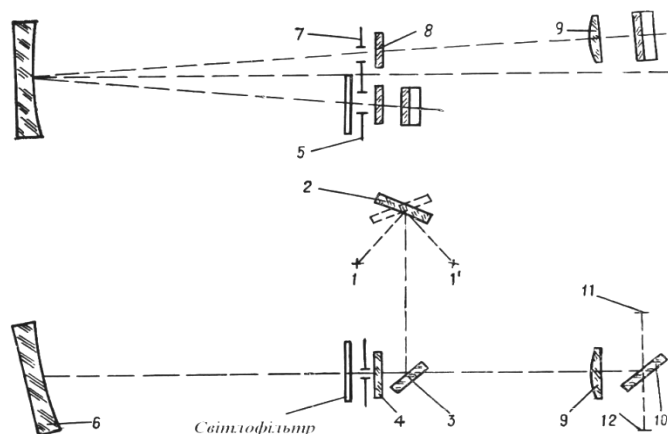


Рис. 4. Оптична схема спектрофотометра СФ-46

1-1' — дзеркало, 2 — дзеркальний конденсор, 3 — плоске поворотне дзеркало, 4, 8, 9 — лінзи, 5 — вхідна щілина монохроматора, 6 — дифракційна решітка, 7 — вихідна щілина монохроматора, 10 — поворотне дзеркало, 11, 12 — фотоелементи

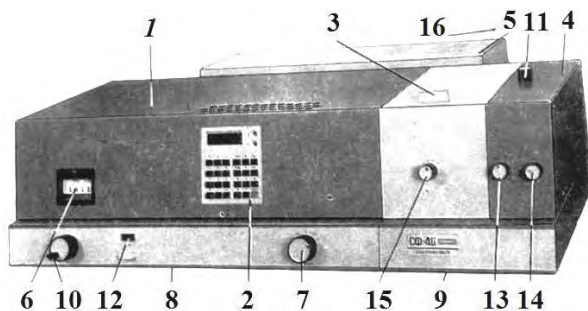
Монохроматор побудований по вертикальній автоколімаційній схемі. Світло, яке пройшло через вхідну щілину, падає на ввігнуту дифракційну решітку з переміщеним кроком і криволінійним штрихом.

Решітка, виготовлена на сферичній поверхні, крім диспергуючих властивостей, має властивість фокусувати спектр. Дифрагований пучок фокусується в площині вихідної щілини монохроматора, розміщеною над вхідною щілиною 5. Монохроматичне світло проходить через вихідну щілину 7, лінзу 8, контрольний або вимірюваний розчин, лінзу 9 і за допомогою поворотного дзеркала 10 попадає на світлочутливий шар одного із фотоелементів 11 або 12.

Для зменшення розсіювання світла і зрізання вищих порядків дифракції використовують два світлофільтри: в області 230-450 нм. із скла ПС-11.1, із скла ОС-14 для роботи в області 600-1100 нм. Зміна світлофільтра проводиться автоматично. В спектрофотометрі використовуються два фотоелементи і два джерела випромінювання суцільного спектра. Сурм'яно-цезієвий фотоелемент застосовують для вимірювання в області спектра від 186 до 600 нм. киснево-цезієвий фотоелемент для вимірювання в області спектра від 600 до 1100 нм. Дейтерієва лампа призначена для роботи в області спектра від 190 до 350 нм., лампа накаливання — для роботи в області спектра від 340 до 1100 нм.

Будова спектрофотометра

Спектрофотометр складається із монохроматора 1, МПС 2, кюветного відділення 3, камери 4 з фотоприймачами і підсилювачем, з освітлювача 5 з джерелом випромінювання і стабілізатором.



Оптичні механічні деталі, які входять в монохроматор і закриті захисним кожухом, блок живлення МПС, а також відрахунковий пристрій 6 встановлення довжини хвилі і перемикач 7, ширини щілини розміщені на основі 8. До цієї основи кріпиться допоміжна основа 9. Дифракційна решітка встановлена на столику, який повертається навколо вертикальної осі при повертанні ручки 10.

Вхідна щілина 5 і вихідна щілина 7 (рис.4.11) розміщені одна над одною на секторі 30°. В секторі є 5 пар щілин з номінальними значеннями 0,05; 0,15; 0,3; 0,75; 2,0. Робоча висота кожної щілини

15 мм. Зміна ширини вхідної і вихідної щілини відбувається за допомогою ручки 7. В спектрофотометрі використовується

2 джерела суцільного спектру: дейтерієва лампа для роботи в області спектра від 190 до 350 нм. і лампа накаливання – від 340 до 1100 нм.

Кюветне відділення 3 призначене для встановлення досліджуваних і контрольних розчинів. Для кріплення твердих речовин у кюветному відділенні служить тримач з чотирма вікнами і пружинами.

Для аналізу рідини в комплект спектрофотометра входять прямокутні кювети із кварцового скла для шару рідини товщиною 10 мм. Можуть застосовуватись кювети для шару рідини товщиною 2, 5, 10, 20, 40, 50 мм. Кювети поміщають в тримач з чотирма гніздами. Пружина, яка прижимає кювету до передньої стінки тримача, може бути встановлена на різній відстані від стінки і залежності від розміру кювети.

Фотоприймачі і підсилювач розміщені в камері 4. Перемикання фотоприймачів здійснюється рукою 11, якщо ручка знаходиться в положенні «Ф» – включений сурм'яно-цезієвий фотоелемент, якщо ручка встановлена в положенні «К» – включений киснево-цезієвий фотоелемент. На передню панель МПС винесене фотометричне табло та клавіатура управління процесом вимірювання. На основі приладу розміщена індикаторна лампа і кнопка «МЕРЕЖА» 12. На передній стінці камери розміщена ручка 13 перемикання шторки і ручка 14 встановлення нуля. На задній стінці стабілізатора розміщені: стабілізатор з підсилювачем, джерело випромінювання та панель управління спектрофотометром.

Призначення органів управління і індикації

Кнопка «МЕРЕЖА» 12 призначена для вмикання і вимикання спектрофотометра.

Ручка 10 призначена для встановлення необхідних довжин хвиль.

Перемикач 7 призначений для регулювання ширини щілини.

Ручка 15 призначена для введення і виведення із світлового потоку досліджуваних зразків.

Ручка 13 призначена для відкривання та закривання шторки.

Ручкою 14 проводиться компенсація темного струму фотоелементів при закритій шторці.

Ручка 11 призначена для перемикання фотоелементів, а ручка 16 для перемикання джерела світла.

Клавіатура МПС 2 призначена для управління системою і ручного введення даних.

Клавіатура ПУСК призначена для вмикання МПС, про що сигналізує висвітлена кома на табло.

При натисканні «Ш (0)» і «К (1)» визначають напругу неосвітлених фотоелементів «Ш (0)» і напругу світлового потоку, котрий пройшов через контрольний розчин «К (1)».

Клавіши «т (2)» і «D (5)» призначені для визначення коефіцієнтів пропускання та оптичної густини.

Клавіша «Ц/Р» призначена для переводу МПС з разового режиму в циклічний і навпаки, про що символізує висвітлений індикатор

«Р» разовий і «Ц» циклічний.

Клавіши «С (4)» і «А (3)» призначені для визначення концентрації і швидкості зміни густини в часі.

Клавіши «СБР», «УТВ», «С» і «в» призначені для виведення і введення в МПС значень коефіцієнтів в режимах «С» і «А». Ці коефіцієнти вводяться клавішами «0-9».

Підготовка приладу до роботи

1. Закрити фотоелемент, встановивши ручку 13 шторки в положення «ЗАКР» і ручкою 10 встановити ширину щілини 0,15 нм;

2. Натиснути кнопку «Мережа», після чого повинна загорітися сигнальна лампа «Мережа», і натиснути клавішу «Пуск» на клавіатурі МПС, після чого повинна висвітлитися «кома» на табло МПС;

При встановленні ручки 5 в положення «Н» лампа накаливання запалюється майже відразу, при встановленні ручки в положення «Д» дейтерієва лампа засвічується автоматично післяхвилинного прогрівання.

3. Стабільна робота спектрофотометра після прогрівання 30хв;

4. Вимикання спектрофотометра відбувається натисканням кнопки «Мережа».

Порядок роботи

1. Встановити в тримач від одного до трьох досліджуваних розчинів, в четверту позицію тримача можна поставити контрольний розчин. Встановити тримач на каретку в кюветне відділення.

2. Встановити потрібну довжину хвилі, повертаючи ручку довжини хвилі у сторону збільшення довжини хвилі;

3. Встановити ручкою 11 і ручкою 16 в робоче положення фотоелемент і джерело випромінювання, яке відповідає вибраному діапазону вимірювання.

4. Перед кожним вимірюванням, коли невідома величина вихідної напруги,

встановіть ширину щілини 0,15 нм. Для запобігання засвітці фотоелементів.

5. Зніміть показання при щільно закритій кришці кюветного відділення. Відкривати кришку кюветного відділення тільки при встановленні ручки перемикачів шторки в положення «ЗАКР».

Визначення оптичної густини

1. Встановіть ручку 13 в положення «ЗАКР».

2. Нажміть клавішу «Ш/О», при цьому на фотометричному табло висвічується значення сигналу у вольтах, пропорційне значенню темного струму, фотоелементу.

3. Встановіть ручку 14 нуль на фотометричному табло числове значення в діапазоні від 0,05 до 0,10. Показання з табло знімаєте, натискаючи клавіші «Ш/О» до появи показання, яке відрізняється від попереднього не більше ніж на 0,001. Останні показання заносяться в пам'ять МПС і залишаються там до наступного натискання клавіші «Ш/О».

4. Встановіть на шляху потоку випромінювання контрольний розчин (або повітря), переміщуючи каретку ручкою 15.

5. Встановіть ручку 13 в положення «ВІДКР».

Натисніть клавішу «К/І» і знімайте показання з фотометричного табло. Зліва на табло висвічується індекс «І». Воно повинне бути в інтервалі 0,5-5,0. При показанні менше 0,5 потрібно збільшити ширину щілини. При показанні більше 5,0 на табло висвічується індекс. Для цього потрібно зменшити ширину щілини і натиснути клавішу «К/І» декілька разів до появи показання, яке відрізняється від попереднього не більше ніж на 0,001.

6. Нажміть клавішу «Д/5», при цьому на табло повинно з'явитися показання 0,000 – 0,001, а зліва – індекс «5»;

7. Натисніть клавішу «Ц/Р», при цьому повинен висвітитися індекс «П». Натисніть клавішу «Д/5». Спектрофотометр переходить в циклічний режим вимірювання розчину кожні 5хв і висвічується результат вимірювання.

Встановіть почергово на шляху потоку випромінювання аналізуючого розчину, переміщуючи каретку ручкою 13, і при появі показання, яке відрізняється від попереднього не більше ніж на 0,1, зніміть показання з фотометричного табло.

Загальні вказівки до виконання лабораторної роботи

1. Чітко дотримуйтеся методики приготування розчинів, бо рекомендовані умови отримання фотометрованих сполук (кислотність розчинів, концентрації реагентів, порядок їх додавання і т. п.) оптимізовані. При приготуванні розчинів об'єми стандартного розчину визначуваної речовини і досліджуваних розчинів слід відмірювати з максимальною точністю (бюреткою, піпеткою). Остаточні об'єми розчинів повинні бути однаковими, тому їх слід готувати в мірних колбах. Стандарти і досліджувані розчини бажано готувати в один час.

Кювети, призначені для вимірювання поглинання розчинів, повинні бути ретельно очищені. Їх промивають дистильованою водою і насухо витирають зовні шматочками фільтрувального паперу. Перед заповненням кювету обполіскують невеликою порцією розчину, що аналізується, щоб уникнути його розбавлення. Заповнюють кювету до такого рівня, щоб світловий потік повністю проходив через шар розчину (тобто не нижче мітки, зазначеної на кюветі)

1. Кювети слід встановлювати в кюветне відділення спектрального приладу завжди в строго певне положення, щоб уникнути похибок, пов'язаних з відбиттям і розсіюванням світлового потоку. Для установки кювет в кюветне відділення використовують спеціальний кюветотримач. Кюветотримач кріпиться на рухомий каретці. Переміщуючи каретку, в світловий потік поступово вводять кювети з розчином порівняння і вимірюваними (стандартним і досліджуваним) розчинами. Слід уникати витікання розчину з кювети на її зовнішні стінки, так як, по-перше, це позначається на прозорості кювети, а по-друге, викликає корозію кюветотримача і кюветного відділення.

2. Включити прилад за 25 хв до початку вимірювань. Відлік по вимірювальній шкалі приладу необхідно зробити кілька разів, повторивши процедуру налаштування шкали до отримання відтворюваних результатів. Іноді корисно повторно наповнити кювету і провести вимір знову. Відлік по вимірювальній шкалі необхідно проводити з точністю, що вказана в паспорті приладу – 0,01 одиниці А в разі фотометрів.

3. Після закінчення роботи необхідно вимкнути прилад, вимити кювети і використаний мірний посуд, привести в порядок робоче місце.

Робота 2. Кількісне визначення ретинолу (вітаміну а) в тваринних продуктах спектрофотометричним методом.

Групу вітамінів А складають вітамін А₁ (ретинол) і А₂ (дегідроретинол). Із печінки китів виділена речовина, яка володіє А-вітамінною активністю, її назвали вітаміном А₃. Це жиророзчинні речовини, які за хімічною структурою є ненасиченим спиртом, що містить β-іононове кільце та залишки ізопрену. Метод заснований на лужному гідролізі та екстракції вітаміну А подрібненої тканини за допомогою слабколетких розчинників та наступному спектрофотометричному вимірі поглинання світла розчином до і після руйнування вітаміну А ультрафіолетовими променями при довжині хвилі 328 нм.

Перед проведенням досліджень спочатку готують необхідний розчин калію гідроксиду і ксилоло-октанову суміш:

1. До 1 об'єму 11 н. розчину калію гідроксиду (11 н. розчин калію гідроксиду: 617,16 мг калію гідроксиду вносять у мірну колбу об'ємом 1 дм³ і доводять до мітки дистильованою водою) слід додати 10 об'ємів етилового спирту. Розчин готується в день проведення аналізів.

2. Ксилоло-октанова суміш (1:1), готують у день проведення аналізів. Для дослідження використовують свіжу печінку абу ту, що зберігалася в замороженому стані. Пробу печінки ретельно розтирають у фарфоровій ступці, потім зважують 2,0 г отриманої гомогенної маси. У такий же спосіб готують для аналізу пробу жовтка пташиних яєць, але жовток у кількості 2 г зважують безпосередньо в центрифужну пробірку.

Наважку гомогенізованої печінки 2 г або 2 г жовтка пташиних яєць, кількісно переносять у центрифужну пробірку і доливають 2 см³ 1 н. спиртового розчину калію гідроксиду. Перемішують скляною паличкою до утворення однорідної суміші і ставлять для гідролізу на водяну баню при температурі 60 °С на 30 хв. Після цього пробірки охолоджують у холодній воді (t ≈ 4°С) протягом 5–

10 хв і додають у кожную 8 см³ ксилоло-октанової суміші. Пробірки закривають корками і ретельно струшують протягом 2 хв, після чого центрифугують 5 хв при 1 500 об/хв. Верхній шар центрифугату переносять піпеткою в кварцову кювету спектрофотометра і визначають екстинкцію (оптичну густину) шляхом дворазового виміру, до і після опромінення проб ультрафіолетовими променями при довжині хвилі 328нм. Для опромінення досліджувані проби переносять із кювет у пробірки зі скла «Пірекс» і опромінюють 45– 60 хв ультрафіолетовою лампою ПРК-4 на відстані 15–19см. Для того щоб пробірки не нагрівалися, під час опромінення їх охолоджують за допомогою настільного вентилятора.

Концентрацію ретинолу (вітаміну А) в пробі, яка аналізується, обчислюють за формулою:

$$C = \frac{6,37 \cdot (E_1 - E_2) \times k}{2},$$

де С – кількість ретинолу (вітаміну А) в пробі, мкг/г;

6,37 – коефіцієнт перерахунку для вітаміну А;

2 – коефіцієнт перерахунку на 1 г проби;

E_1 – екстинкція розчину вітаміну А до опромінення при довжині хвилі 328 нм;

E_2 – екстинкція розчину вітаміну А після опромінення при довжині хвилі 328 нм;

k – коефіцієнт розведення (кількість см³ ксилоло-октанової суміші).

Завдання для самостійної роботи

Завдання 1. Розв'язати 4 задачі. Номера завдань, які повинен виконати студент, визначаються за таблицею. Порядковий номер студента в списку групи відповідає № з/п у таблиці (табл. 1). Кожна наступна задача визначається шляхом доавання до № з/п у таблиці кількості студентів у групі.

Задача. Визначте молярну концентрацію йонів металу, якщо оптична густина досліджуваного розчину дорівнює D_d , а стандартного розчину, який містить m мг йонів металу у певному об'ємі V мл, $D_{ст}$.

№	метал	D_d	$D_{ст}$	m, мг	V, мл
31	Залізо	0,250	0,820	0,0576	25,00
32	Свинець	0,295	0,730	0,0342	10,00
33	Рубідій	0,530	0,850	0,0225	50,00
34	Стронцій	0,342	0,634	0,0432	25,00
35	Мідь	0,461	0,555	0,0754	25,00
36	Кобальт	0,155	0,315	0,0534	50,00

37	Хром	0,332	0,753	0,0289	25,00
38	Марганець	0,398	0,649	0,0477	50,00
39	Нікель	0,296	0,426	0,0387	25,00
40	Ванадій	0,485	0,734	0,0430	50,00
41	Титан	0,166	0,372	0,0260	25,00
42	Вісмут	0,292	0,720	0,0470	50,00
43	Молібден	0,127	0,364	0,0854	25,00
44	Цинк	0,224	0,496	0,0389	25,00
45	Вольфрам	0,124	0,347	0,0542	50,00
46	Алюміній	0,321	0,854	0,0478	25,00
47	Срібло	0,326	0,549	0,0687	25,00
48	Скандій	0,430	0,544	0,0332	50,00
49	Кадмій	0,239	0,684	0,0776	25,00
50	Олово	0,128	0,456	0,0634	50,00
51	Ніобій	0,237	0,580	0,0523	25,00
52	Осмій	0,257	0,435	0,0279	50,00
53	Реній	0,236	0,406	0,0483	50,00
54	Лантан	0,326	0,527	0,0821	25,00
55	Індій	0,184	0,468	0,0240	25,00
56	Тантал	0,132	0,320	0,0350	50,00
57	Цирконій	0,254	0,545	0,0629	25,00
58	Рутеній	0,367	0,670	0,0580	50,00
59	Паладій	0,432	0,785	0,0274	50,00
60	Талій	0,345	0,655	0,0227	25,00

Рекомендовані джерела інформації

1. Пустовіт С. В. Фізико-хімічні методи дослідження [Текст] : метод. вказівки / С. В. Пустовіт ; Полт. держ. пед. ун-т ім. В. Г. Короленка, Каф. хімії та методики викладання хімії. – Полтава : ПДПУ, 2006. – 11 с. с .
2. Гаркович О. Основи фізико-хімічних методів аналізу [Текст] / О. Гаркович, Г. Джурка. – Полтава : Полтав. держ. пед. ун-т ім. В.Г. Короленка, 2001. – 124 с.
3. Речицький О.Н. Навчально-методичні рекомендації до лабораторних занять з фізико-хімічних методів аналізу / Речицький О.Н. – Херсон: ХДУ, 2004 – 36 с.
4. Безпальченко В.М. Методичні рекомендації та індивідуальні завдання для самостійної роботи студентів та підготовки до модульного і підсумкового контролю з дисципліни "Аналітична хімія (Фізико-хімічні методи аналізу)" напряму підготовки 6.051701 – харчові технології та інженерія, галузі знань 0517 – харчова промисловість та переробка сільськогосподарської продукції факультету технологій і дизайну
5. O.V. Khorolskyi, A.V. Kryvoruchko NON-TRIVIAL BEHAVIOR OF THE ACID-BASE BALANCE OF PURE WATER NEAR THE TEMPERATURE OF ITS DYNAMIC PHASE TRANSITION // Ukrainian Journal of Physics. – 2021. – Том 66 № 11. – С. 972–977.
6. Криворучко А. В. Пектини як природні сорбенти / А. В. Криворучко, Д.О. Стрижак // Біорізноманіття: теорія, практика, формування здоров'язбережувальної компетентності у школярів та методичні аспекти вивчення у закладах освіти : матеріали Всеукр. наук.-практ. онлайн-конф. (присвячена пам'яті видатного вченого ботаніка П.Є. Сосіна) (30 жовтня 2020 р., м. Полтава) ; Полтав. нац. пед. ун-т імені В. Г. Короленка / За заг. ред. проф. Гриньової М.В. Полтава, 2020. - С. 289-291.
7. Стрижак С.В., Криворучко А.В. Спектрофотометричне визначення вітаміну в 12 у продуктах харчування / С. В. Стрижак, А. В. Криворучко // Біологічні, медичні та науково-педагогічні аспекти здоров'я людини. Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції / За загальною редакцією проф. Пилипенка С. В. — Полтава: Астроя, 2020. - С. 59-61.

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ 3

ТЕМА. НЕФЕЛОМЕТРИЧНИЙ ТА ТУРБІДИМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ. ЛЮМІНЕСЦЕНТНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ.

Мета: Засвоїти основні теоретичні положення нефелометричного, турбідиметричного та флуоресцентного методів аналізу. Знати основні типи приладів, що використовуються в цих методах аналізу. Вміти готувати їх до роботи. Знати особливості вимог правил техніки безпеки при виконанні флуоресцентного аналізу. Уміти визначати вміст дослідної речовини в розчині за допомогою різних прийомів кількісного аналізу при опрацюванні результатів нефелометричного та турбідиметричного методів аналізу.

Обладнання та реактиви: хлорат калію, сульфат калію, хлорид барію, аспіратор, HCl (конц.), спиртовий розчин гліцерину, BaCl₂ (насичений розчин), Na₂SO₄, дистильована вода, лійки, фільтри, конічні колби, хімічні склянки, бюретки, мірні колби, кюветах з робочою довжиною 30 мм, гумова груша, КФК, Ультрафіолетова лампа, сульфід олова, сульфід натрію, йодид калію 0,1 Н розчин, суміш кислот : 3 частини соляної кислоти (густ. 1,19) і 1 частина азотної кислоти (густ. 1,40)., фільтрувальний папір капіляри, фарфорові тиглі.

ПЛАН ЗАНЯТТЯ

Перевірка рівня засвоєння студентами основних теоретичних положень з теми заняття.

1. На вимірюванні яких властивостей розчинів ґрунтуються методи турбідиметрії і нефелометрії?
2. Наведіть основний закон світлорозсіювання (рівняння Релея) і вкажіть величини, що входять в це рівняння.
3. Наведіть основне рівняння, яке використовується в турбідиметрії, і вкажіть величини, що входять в це рівняння.
4. Яких умов необхідно дотримуватися для забезпечення достатньої точності в нефелометричних і турбідиметричних визначеннях?
5. Як пов'язана інтенсивність світла, що пройшло крізь суспензію, з концентрацією аналізованої речовини?
6. Вкажіть переваги і недоліки методів нефелометрії і турбідиметрії.
7. Люмінесцентний метод аналізу. Сутність методу, сфери використання.
8. Класифікація люмінесцентного методу за джерелом збудження.
9. Апаратурне оснащення флуоресцентного методу аналізу. Джерело збудження. Флуориметри.

Лабораторна частина

Стислий виклад теоретичного матеріалу

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

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

дисперсна система з рідким дисперсійним середовищем та рідкою дисперсною фазою. Прикладом емульсії є система «масло-вода».

Інтенсивність пучка світла, що проходить крізь каламутне середовище, зменшується за рахунок розсіювання і поглинання світла диспергованими частинками.

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

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

де p і 0 I – інтенсивність світла, що розсіюється і падає, відповідно; n_1 і n_2 – показники заломлення дисперсної фази та дисперсійного середовища, відповідно; N – загальна кількість частинок, що розсіюють світло; V – об'єм однієї частинки; λ – довжина хвилі падаючого світла; r – відстань від частинки, що розсіює світло, до приймача розсіяного світла; β – кут між напрямком світла, що падає і розсіюється.

Турбідиметричний метод аналізу (турбідиметрія від лат. turbidus – мутний) – метод кількісного аналізу, що ґрунтується на вимірюванні інтенсивності потоку світла, що пройшло крізь розчин, в якому містяться завислі частинки. Інтенсивність зменшується внаслідок поглинання і розсіювання світлового потоку. Турбідиметрія застосовується для аналізу суспензій, емульсій, каламутних розчинів. При турбідиметричних вимірах через світлорозсіювальне середовище пропускають світловий потік з інтенсивністю $0I$ і потім вимірюють його інтенсивність I після проходження крізь світлорозсіювальне середовище. Джерело і приймач випромінювання знаходяться на одній лінії. При наявності частинок, що розсіюють світло (релеевське розсіювання), вочевидь, що $I < 0I$. У такому випадку зниження інтенсивності світла, що пройшло крізь каламутний розчин, описується формулою аналогічною рівнянню Бугера-Ламберта-Бера:

$$S = -\lg \frac{I}{I_0} = \lg \frac{I_0}{I} = kC\ell$$

де S – величина, що відіграє роль оптичної густини; іноді величину S називають каламутністю; k – коефіцієнт пропорційності, який залежить від розміру частинок дисперсійної фази, довжини хвилі падаючого світла; показників заломлення частинок і середовища, л/моль·см; C – концентрація частинок, що поглинають (розсіюють) світло, моль/л; ℓ – товщина шару розчину, що поглинає (розсіює) світло, см Графічно залежність S від C має вигляд прямої, що проходить

через початок координат. Отже, для визначення концентрації речовин у розчинах можна використовувати метод градуйованого графіку.

Для турбідиметричних вимірювань придатні колориметри, фотоколориметри, спектрофотометри (як правило, використовують зелений світлофільтр). Порядок вимірювань збігається з порядком фотоколориметричних вимірювань. Кількісні визначення проводять з використанням калібрувальної кривої. Турбідиметричний метод має високу чутливість, але його застосування обмежене у зв'язку з тим, що на світлорозсіювання дуже впливає розмір часток, тому при порівнянні стандартів і проби необхідне суворе дотримання ідентичності умов. Метод має меншу чутливість і точність, ніж нефелометрія. Похибка визначення концентрації турбідиметричним методом може бути більшою за 5%.

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

Люмінесценцією називається властивість речовин випромінювати світло під дією різних збуджуючих факторів. Якщо збудження молекул або атомів здійснюється ультрафіолетовим випромінюванням (або короткохвильовою видимою частиною спектра), то світіння називається фотолюмінесценцією або флуоресценцією. Флуорометрія базується на вимірюванні флуоресценції досліджуваного розчину. Існують дві групи люмінесцентного аналізу: аналіз, заснований на безпосередньому спостереженні люмінесценції матеріалу, і аналіз, який проводиться після переведення досліджуваного компонента в люмінесціюючу сполуку. Друга група люмінесцентного аналізу близька до фотометричного аналізу. В обох випадках необхідно перевести досліджуваний компонент у сполуку, яка б у найбільшій мірі поглинала світло. При фотометричному аналізі вимірюється безпосередньо послаблення інтенсивності світлового потоку. У люмінесцентному аналізі цю реакцію можна використати тільки в тому випадку, коли значна частина поглинутої енергії виділяється не у вигляді тепла, а у вигляді світла.

Флуоресценція – світіння, яке виникає при опроміненні деяких речовин електромагнітними хвилями і одразу ж зникає після припинення цього опромінення. Під впливом квантів такого опромінення молекули і атоми переходять у збуджений стан. Через деякий проміжок часу (близько 10–12с) молекули чи атоми повертаються в основний стан. При цьому відбувається випромінювання енергії у вигляді квантів теплового випромінювання, що призводить до стабілізації молекули на нижньому збудженому рівні, а потім відбувається випромінювання квантів внаслідок повернення молекули в основний стан. Таким чином, енергія (частота) флуоресцентного випромінювання має бути меншою, ніж енергія (частота) збуджуючого опромінення: $h\nu = h\nu_0 - h\nu_T$.

Це явище має назву закону Стокса-Ломмеля.

Ефективність перетворення енергії люмінесценції поглинутого світла в енергію люмінесценції характеризується енергетичним та квантовим виходами люмінесценції. Відношення енергії люмінесценції, яка випромінюється, до енергії поглинутого світла називається енергетичним виходом люмінесценції, а відношення числа квантів, які випромінюються, до числа поглинутих називається квантовим виходом люмінесценції.

У відповідності із законом Стокса-Ломмеля спектр флуоресценції та його максимум завжди зсунуті відносно спектра поглинання та його максимуму у довгохвильову область спектра. Тому речовини, що поглинають випромінювання в ультрафіолетовій зоні спектра, будуть флуоресціювати світлом видимої частини спектра; речовини, флуоресценція яких збуджується світлом видимої частини спектра, будуть флуоресціювати у більш довгохвильовій області спектра.

Відстань між максимумом спектра поглинання та максимумом спектра флуоресценції називається стоксовим зсувом. Чим він більший, тим надійніше визначення речовини флуоресцентним методом.

Кількісний аналіз базується на залежності інтенсивності флуоресценції розчинів від концентрації флуоресціюючої речовини. В області концентрацій 10^{-7} – 10^{-4} моль/дм³ ця залежність має лінійний характер – описується рівнянням:

$$F = I_0 \cdot 2,3 \cdot \varepsilon \cdot b \cdot c \cdot \varphi,$$

де F – інтенсивність флуоресценції, квант/с;

I_0 – інтенсивність збуджуючого світла, квант/с;

ε – молярний коефіцієнт світлопоглинання; b – товщина флуоресцентного шару;

c – концентрація розчину, моль/дм³;

φ – квантовий вихід флуоресценції, що залежить від природи речовини.

За умови, що I_0 , ε , b , φ – сталі величини для даного приладу для вимірювання флуоресценції розчину та характеру досліджуваної речовини, то

$$F = K \cdot c.$$

При високих концентраціях розчину ($>10^{-4}$ моль/дм³) лінійна залежність не виконується. Інтенсивність флуоресценції залежить від природи речовини, температури, рН середовища, присутності у розчині домішок, що викликають гасіння флуоресценції.

Для вимірювання інтенсивності флуоресценції розчинів речовин користуються флуорометрами різних конструкцій.

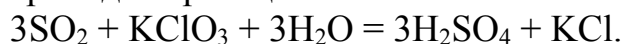
Порядок виконання роботи:

Робота 1. Визначення діоксиду Сульфуру в повітрі з наступним турбідиметричним визначенням утворених сульфат-іонів з хлоридом барію.

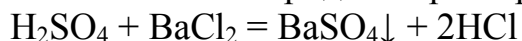
Діоксид сульфуру відносять до подразнювальних речовин, адже він подразнює слизові оболонки очей, носоглотки та дихальних шляхів. Серед газоподібних забруднювальних речовин діоксид Сульфуру посідає друге місце за кількістю викидів в атмосферу і він є основним попередником кислотних дощів, які можуть надавати негативного впливу на всі компоненти довкілля.

Метод базується на окисненні діоксиду Сульфуру до триоксиду Сульфуру (з утворенням сульфатної кислоти) при аспірації повітря через поглинювальний розчин (розчин хлорату Калію) з наступним турбідиметричним визначенням

утворених сульфат-іонів з хлоридом барію. При аспірації повітря через поглинювальний розчин проходить реакція:



При взаємодії сульфатної кислоти з хлоридом барію проходить реакція:



При стандартному об'ємі проби повітря, який складає 80 дм³, діапазон вимірювання концентрацій діоксиду Сульфуру 0,08 – 1,50 мг/м³.

Поглинювальний розчин готують шляхом розчинення 40,0 г хлорату Калію, зваженого з похибкою $\pm 0,1$ г, в 1 дм³ дистильованої води. Приготування вихідного стандартного розчину сульфат-іону, концентрацією 1000 мкг/см³, проводили таким чином: 0,2720 г попередньо просушеного сульфату Калію, зваженого з похибкою $\pm 0,0001$ г, розчиняють в 100 см³ дистильованої води. Одержання робочого стандартного розчину сульфат-іону, концентрацією 100 мкг/см³, проводили відповідним розведенням основного стандартного розчину дистильованою водою. Розчин хлориду барію готують шляхом розчинення 3,0 г хлориду барію, зваженого з похибкою $\pm 0,1$ г, в 100 см³ дистильованої води.

80 дм³ повітря аспірують із швидкістю 4 дм³/хв через поглинювальний прилад, який містить 10,0 см³ поглинювального розчину. Аліквоту об'ємом 5,0 см³ переносять в пробірку, додають 1,0 см³ розчину хлориду барію та струшують пробірку. Через 15 хвилин, пробірку знову струшують та вимірюють оптичну густину розчину при $\lambda = 400$ нм в кюветах товщиною поглинаючого шару 1,0 см відносно дистильованої води. Концентрацію сульфат-іонів знаходять за градувальним графіком. Побудування градувального графіку. В мірні колби на 100 см³ додають відповідно 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 12,0; 16,0 та 20,0 см³ робочого стандартного розчину сульфат-іону та доводять до мітки дистильованою водою. При цьому отримано стандартні розчини, концентрація сульфат-іонів у 5,0 см³ яких відповідає вмісту діоксиду Сульфуру відповідно 5,0; 10,0; 20,0; 40,0; 60,0; 80,0 та 100,0 мкг. По 5,0 см³ одержаних стандартних розчинів переносять в пробірку, додають 1,0 см³ розчину хлориду барію та далі роблять як описано вище. За результатами вимірювань будують градувальний графік в координатах – кількість SO₂ (мкг) – оптична густина розчину.

Концентрацію діоксиду Сульфуру С (мкг/дм³ або мг/м³) у повітрі розраховують за формулою:

$$C = \frac{V_1 \times a}{V_0 \times V_2}, \text{ де:}$$

а – кількість діоксиду сульфуру, яка знайдена за градувальним графіком, мкг;

V₁ – загальний об'єм поглинювального розчину, см³ ;

V₂ – об'єм аліквоти, який взятий для аналізу, см³ ;

V₀ – об'єм проби повітря, приведений до нормальних умов, дм³ .

Одержаний результат порівнюють із відповідною величиною ГДК, після чого роблять висновок про ступінь забрудненості повітря діоксидом Сульфуру.

Робота 2. Відкриття олова в сульфідних породах і сплавах.

Крупинку сульфідної породи або сплаву, що містить олово, поміщають в тигель і додають 0,5 мл суміші кислот. Після проведення реакції досліджуваний розчин переносять на фільтрувальний папір. Діаметр вологого п'ятна = 3 мм. В центр каплі вносять капіляр з 0,1 Н розчином йодиду калію, наливають так, щоб останній повністю покрив досліджувану речовину. Підсушують і дивляться в ультрафіолетовому промінні. При наявності олова спостерігається яскраво-жовте світіння. Для порівняння проводять дослід з речовиною яка не містить олова.

Виконання індивідуального завдання

Завдання 1. Визначення сульфатів у воді.

Отримати у лаборанта індивідуальний досліджуваний зразок.

Визначення сульфатів проводимо відразу після відбирання проби. Якщо у воді міститься значна кількість завислих частинок, воду перед визначенням фільтрують, відливаючи перші 100 мл фільтрату. Відбираємо 5 мл проби, переносимо в мірну колбу на 100 мл, додаємо 3 краплі концентрованої HCl і 15-20 мл води. При постійному перемішуванні вводимо по краплях 10 мл спиртового розчину гліцерину, 5 мл насиченого розчину BaCl₂. Водю доводимо розчин до мітки, інтенсивно збовтуємо вміст колби і відразу проводимо вимірювання оптичної густини в кюветах з робочою довжиною 30 мм, з синім світлофільтром ($\lambda = 430$ нм).

Побудова калібрувальної кривої

З натрій сульфату готують стандартний розчин, в 1 мл якого міститься 0,3 мг SO₄²⁻.

Готують серію стандартних розчинів, наливаючи в мірні колби об'ємом 100 мл із бюретки 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8 мл стандартного

розчину, що відповідає 0,3; 0,6; 0,9; 1,2; 1,5; 1,8; 2,1; 2,4 мг «SO₄²⁻».

В кожен колбу додаємо 15-20 мл води і 3 краплі концентрованої HCl, а потім по краплях при постійному перемішуванні 10 мл спиртового розчину гліцерину, 5 мл насиченого розчину BaCl₂. Доводимо розчин у колбах до мітки дистильованою водою.

Коли готують «контрольний розчин» використовують воду, яке не містить «SO₄²⁻», заміряють оптичну густину розчину в кюветах з робочою довжиною 30 мм, за калібрувальною кривою визначаємо концентрацію речовини.

Відкладаючи на осі ординат відповідні оптичні густини, а на осі абсцис вміст «SO₄²⁻» в мг, будують калібрувальний графік.

Розрахунок:

$$X = \frac{A \cdot 1000}{V}, \text{ мг/л}$$

де A – вміст в пробі «SO₄²⁻», знайдений за калібрувальним графіком;

V – об'єм проби, взятої для аналізу в мл.

Завдання для самостійної роботи

Завдання 1. Розв'язати 4 задачі. Номера завдань, які повинен виконати

студент, визначаються за таблицею. Порядковий номер студента в списку групи відповідає № з/п у таблиці (табл. 1). Кожна наступна задача визначається шляхом доавання до № з/п у таблиці кількості студентів у групі.

Задача. При визначенні NaCl у розчині натрій гідроксиду приготували стандартний розчин. Для цього V мл розчину NaCl ($T = 0,100$ мг/мл) перенесли у мірну колбу місткістю 25,0 мл, додали реактиви, які необхідні для одержання суспензії AgCl, виміряли удавану оптичну густину за допомогою нефелометра Дст. Наважку розчину, що аналізується, масою m г нейтралізували нітратною кислотою, перенесли у мірну колбу і приготували V1 мл розчину, V2 мл якого використали для приготування 25,0 мл суспензії AgCl. Визначте масову частку NaCl, якщо удавана оптична густина приготовленої суспензії AgCl має значення Dд.

№	m, г	V, мл	D _{ст}	V ₁ , мл	V ₂ , мл	D _д
1.	19,35	1,50	1,050	50,0	1,0	0,563
2.	25,41	2,00	0,950	50,0	2,0	0,332
3.	22,44	1,00	0,870	25,0	3,0	0,462
4.	17,33	0,30	1,100	100,0	1,0	0,743
5.	19,99	0,50	1,225	25,0	2,0	0,839
6.	18,45	0,70	1,290	100,0	4,0	0,928
7.	13,73	0,40	1,150	50,0	1,5	0,337
8.	15,86	0,80	1,200	25,0	2,7	0,857
9.	17,93	1,20	0,970	50,0	3,5	0,636
10.	28,84	1,50	0,845	100,0	4,0	0,526
11.	22,66	1,30	0,615	50,0	1,5	0,384
12.	21,15	0,60	0,990	25,0	2,0	0,532
13.	27,05	1,80	0,680	50,0	3,5	0,432
14.	25,75	0,90	0,730	100,0	5,5	0,362
15.	15,25	1,10	0,855	50,0	4,0	0,468
16.	14,76	1,00	0,550	25,0	2,0	0,325
17.	17,82	2,10	1,140	50,0	1,0	0,545
18.	11,96	1,90	0,880	50,0	1,5	0,670
19.	18,05	1,40	1,225	25,0	2,5	0,787
20.	12,36	1,60	0,940	50,0	3,8	0,469
21.	28,00	2,40	0,715	100,0	2,0	0,488
22.	26,70	2,20	0,580	50,0	1,8	0,368
23.	30,12	1,70	0,980	100,0	3,3	0,582
24.	16,27	0,60	1,145	50,0	1,9	0,659
25.	20,82	1,90	1,250	25,0	2,0	0,935
26.	21,62	0,40	0,995	50,0	1,0	0,748
27.	27,85	1,80	0,750	100,0	5,0	0,358
28.	23,75	1,10	0,825	50,0	4,5	0,577
29.	32,73	0,80	0,944	100,0	3,0	0,672
30.	13,35	0,50	1,280	50,0	2,5	0,780

Завдання 2. Розв'язати 2 задачі. Номера завдань, які повинен виконати студент, визначаються за таблицею. Порядковий номер студента в списку групи відповідає № з/п у таблиці (табл. 1). Кожна наступна задача визначається шляхом доавання до № з/п у таблиці кількості студентів у групі.

Задача. Для люмінесцентного визначення вітаміну В₂ у харчовому продукті методом добавок m г продукту розчинили і після обробки інтенсивність люмінесценції отриманого розчину виявилася I_x . Після додавання стандартного розчину, що містить m_{cm} мкг вітаміну В₂, інтенсивність люмінесценції збільшилася до I_{x+cm} . Визначте масову частку вітаміну В₂ у продукті, якщо інтенсивність люмінесценції холостого розчину склала I_0 .

№	m , г	I_x	m_{cm} , МКГ	I_{x+cm}	I_0
1.	0,2002	23,5	15,0	45,7	5,5
2.	0,2342	25,3	16,3	52,6	4,0
3.	0,2743	35,2	27,9	66,2	8,2
4.	0,2062	24,8	36,4	48,3	2,7
5.	0,2212	27,5	28,7	56,7	7,3
6.	0,1902	15,0	36,0	34,0	5,8
7.	0,2129	25,3	23,0	55,8	3,3
8.	0,2251	26,7	27,3	63,9	8,1
9.	0,2843	37,9	44,4	74,3	2,0
10.	0,2745	35,4	36,7	83,0	7,8
11.	0,2694	33,3	25,8	74,3	9,4
12.	0,2072	24,8	25,0	57,5	3,0
13.	0,2322	25,8	30,9	68,6	10,1
14.	0,3102	42,8	37,5	83,9	4,6
15.	0,3632	52,0	40,5	94,0	6,3
16.	0,2902	36,7	40,7	78,9	2,9
17.	0,1725	20,3	26,0	53,2	8,3
18.	0,3642	53,7	24,5	83,1	5,8
19.	0,2478	28,9	39,4	67,5	6,3
20.	0,3831	54,6	37,4	88,4	8,5
21.	0,2235	26,2	36,9	68,5	9,6
22.	0,1628	18,9	17,0	36,2	10,8
23.	0,3689	55,4	27,5	92,4	6,4
24.	0,2844	32,9	38,0	71,5	5,3
25.	0,1721	21,5	42,5	76,8	3,8
26.	0,3378	38,4	36,2	81,0	7,0
27.	0,2156	24,7	27,4	45,6	6,2
28.	0,3200	47,0	22,0	75,2	8,5
29.	0,1604	24,1	15,6	42,8	4,4
30.	0,3645	48,5	25,4	89,3	3,0

Рекомендовані джерела інформації

1. Пустовіт С. В. Фізико-хімічні методи дослідження [Текст] : метод. вказівки / С. В. Пустовіт ; Полт. держ. пед. ун-т ім. В. Г. Короленка, Каф. хімії та методики викладання хімії. – Полтава : ПДПУ, 2006. – 11 с. с .
2. Гаркович О. Основи фізико-хімічних методів аналізу [Текст] / О. Гаркович, Г. Джурка. – Полтава : Полтав. держ. пед. ун-т ім. В.Г. Короленка, 2001. – 124 с.
3. Речицький О.Н. Навчально-методичні рекомендації до лабораторних занять з фізико-хімічних методів аналізу / Речицький О.Н. – Херсон: ХДУ, 2004 – 36 с.
4. Безпальченко В.М. Методичні рекомендації та індивідуальні завдання для самостійної роботи студентів та підготовки до модульного і підсумкового контролю з дисципліни "Аналітична хімія (Фізико-хімічні методи аналізу)" напряму підготовки 6.051701 – харчові технології та інженерія, галузі знань 0517 – харчова промисловість та переробка сільськогосподарської продукції факультету технологій і дизайну
5. O.V. Khorolskyi, A.V. Kryvoruchko NON-TRIVIAL BEHAVIOR OF THE ACID-BASE BALANCE OF PURE WATER NEAR THE TEMPERATURE OF ITS DYNAMIC PHASE TRANSITION // Ukrainian Journal of Physics. – 2021. – Том 66 № 11. – С. 972–977.
6. Криворучко А. В. Пектини як природні сорбенти / А. В. Криворучко, Д.О. Стрижак // Біорізноманіття: теорія, практика, формування здоров'язбережувальної компетентності у школярів та методичні аспекти вивчення у закладах освіти : матеріали Всеукр. наук.-практ. онлайн-конф. (присвячена пам'яті видатного вченого ботаніка П.Є. Сосіна) (30 жовтня 2020 р., м. Полтава) ; Полтав. нац. пед. ун-т імені В. Г. Короленка / За заг. ред. проф. Гриньової М.В. Полтава, 2020. - С. 289-291.
7. Стрижак С.В., Криворучко А.В. Спектрофотометричне визначення вітаміну в 12 у продуктах харчування / С. В. Стрижак, А. В. Криворучко // Біологічні, медичні та науково-педагогічні аспекти здоров'я людини. Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції / За загальною редакцією проф. Пилипенка С. В. — Полтава: Астроя, 2020. - С. 59-61.

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ 4.

ТЕМА: РЕФРАКТОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗЧИНІВ

Мета: формувати у студентів знання про рефрактометрію, опанувати метод визначення показника заломлення прозорих розчинів з допомогою рефрактометра.

Обладнання та реактиви: калію бромід, х. ч.; калію йодид, х. ч.; кальцію хлорид, х. ч.; натрію кофеїн бензоат, х. натрію гідрокарбонат, х. ч. натрію саліцилат, х. ч., глюкоза х.ч., Трилон Б, стандартний розчин (0,01 моль/дм³); індикаторна суміш сріохрому чорного Т; амоніачний буферний розчин, рефрактометр УРЛ-1, ІРФ-454, пробірки, ваги, шпатель, скляна паличка, спиртівка або сухий спирт, пробіркотримач, сірники.

ПЛАН ЗАНЯТТЯ

Перевірка рівня засвоєння студентами основних теоретичних положень з теми заняття.

1. Характеристика теоретичних основ рефрактомерії.
2. Показник заломлення, його фізичний зміст.
3. Залежність показника заломлення від різних факторів.
4. Прилади для вимірювання показника заломлення, їх оптична схема. Техніка виконання аналізів.
5. Застосування рефрактометричного методу в аналізі.

Лабораторна частина

Стислий виклад теоретичного матеріалу

Рефрактометричний метод аналізу ґрунтується на вимірюванні показника заломлення n речовини або розчину, що досліджують. Практично вимірюють відносний показник заломлення. Його величина залежить від природи речовини, температури, довжини хвилі світла. У розчинах n залежить також від природи розчинника та концентрації речовини у розчині.

Показник заломлення вимірюють за допомогою оптичних приладів — рефрактометрів різних типів (Аббе, Пульфріха), які забезпечують точність вимірювання показника заломлення від $\pm 0,0005$ до $\pm 0,0002$ відповідно. Правильність показань приладу перевіряють за допомогою вимірювання показника заломлення дистильованої води, для якої $n_D^{20} = 1,3330$.

Рефрактометричний метод аналізу застосовують:

- для визначення тотожності та чистоти речовин;
- визначення концентрації речовини в одно-, дво- та багатокомпонентних сумішах.

Залежно від об'єктів дослідження їх поділяють на офтальмологічні, фармацевтичні, харчові (молочні, спиртові), залежно від призначення — на промислові, лабораторні, портативні (ручні). Промислові рефрактометри — це автоматичні прилади, які вмонтовують в установки для контролю та автоматизації технологічних виробничих процесів. Лабораторні рефрактометри — настільні прилади, призначені для досліджень рідких розчинів. Найбільш поширеними є рефрактометри Аббе, на основі яких розроблені конструкції рефрактометрів РЛУ, РПЛ та ін. Портативні рефрактометри призначені для контролю показників

заломлення речовин у польових умовах. Вони прості по конструкції і застосуванню, не потребують джерел живлення. На цей час випускають ручні рефрактометри серій REF, VBR, VEM, VND, VWN, VSA, RSG, RHBS, PP, Карат та ін. Усі рефрактометри сконструйовані для застосування денного світла, але калібрують їх на довжині хвилі 589,3 нм

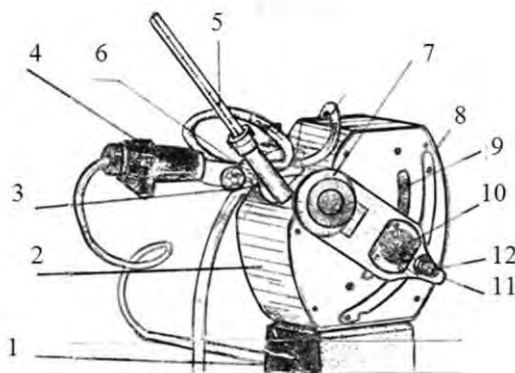
Важливо!

Показник заломлення залежить від температури, тому рефрактометричні вимірювання прийнято виконувати при температурі 20 °С. При відхиленні температури від 20 °С вводяться відповідні температурні поправки.

Правильність показань приладу перевіряють за допомогою вимірювання показника заломлення дистильованої води, для якої $n_D^{20} = 1,3330$. В моделі І при роботі з дистильованою водою границі світлотіні повинна знаходитися на поділці 1,33299 шкали нд і 0% шкали сухих речовин.

Порядок виконання роботи:

Робота 1. Ознайомлення з приладом і принципом роботи рефрактометра УРЛ-1. Підпишіть основні частини рефрактометра, що зображені на рис. 1.



Порядок виконання роботи і обробка результатів дослідження

1. Включають рефрактометр в мережу.
2. Відкривають верхню камеру, промивають дистильованою водою або спиртом поверхні вимірювальної та освітлювальної призми і насухо витирають їх чистою лляною серветкою.
3. Оплавленим кінцем палички або піпеткою наносять на площину вимірювальної призми одну-дві краплі дистильованої води і закривають верхню камеру. Після кожного виміру призми необхідно ретельно протерти м'якою тканиною або фільтрувальним папером. На чисту вимірювальну призму поміщають трохи крапель аналізованого розчину, проводять настроювання приладу й виміри (не можна доторкатися кінчиком піпетки або скляною паличкою до поверхонь призми, це може їх пошкодити).
4. Зміщуючи освітлювач, спрямовують промінь світла в вікно верхньої камери.
5. Переміщенням рукоятки 11 з окуляром 10 уздовж шкали 9 вгору і вниз вводять в поле зору межу світлотіні.
6. Окуляром 10 встановлюють різкість кордону світлотіні, штрихів шкали і перехрестя сітки.
7. Обертанням рукоятки дисперсійного компенсатора 7 усувають забарвленість кордону світлотіні.

8. Переміщаючи рукоятку 11, підводять межу світлотіні до центру перехрестя сітки і знімають відлік по шкалі показників заломлення з точністю до п'ятого знака, що визначається на око.
9. Повторюють наводку 3-4 рази. Якщо рефрактометр справний і встановлений правильно, то для дистильованої води значення показника заломлення має бути $n_d = 1,33299$. Якщо є відхилення межі світла й тіні при суміщенні з нею візирної лінії, нульову точку приладу встановлюють спеціальним торцевим ключем.
10. Вимірюють показники заломлення ряду рідин і розчинів цукру в воді. Кожен вимір повторюють три рази.
11. Отримані дані заносять в таблиці.

Визначення концентрації речовин за показником заломлення:

1. Метод градуйованого (калібрувального) графіка

- готують 4-6 стандартних розчинів з відомою концентрацією досліджуваної речовини C ;
- виміряють показник заломлення кожного стандартного розчину при певній температурі, а також розчину, який досліджують;
- для стандартних розчинів будують градуйований графік залежності показника заломлення від концентрації $n = f(C)$ і за X_n знаходять X_C .
- визначають показник заломлення досліджуваних розчинів, які в цьому прикладі дорівнюють 1,339 і 1,358 (рис. 2). На осі ординат відмічаємо точки, що відповідають значенням показників заломлення цих розчинів. Від точок проводиться пунктирна лінія паралельно осі абсцис до її перетину з графіком і з точки перетину лінія опускається на вісь абсцис, на якій знаходять, концентрацію розчинів – 15 і 45 %.

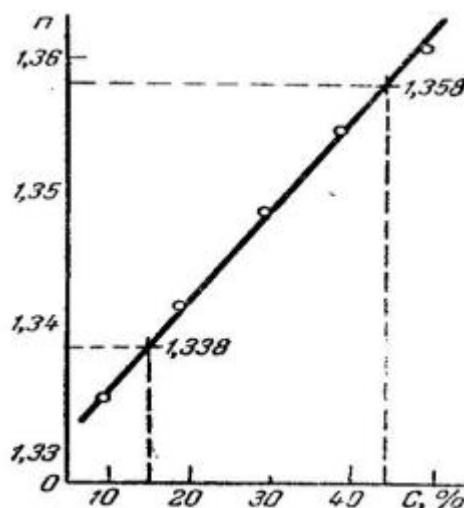


Рисунок 2. Залежність показника заломлення розчину від концентрації

З ростом концентрації речовини в розчині показник заломлення збільшується. Це пов'язано із збільшенням густини розчину та зростанням взаємодії світла з речовиною, що приводить до зменшення швидкості світла $2 V$. Залежність n від концентрації речовини в розчині має вигляд лінійного рівняння:

$$n = n_0 + kC,$$

де n_0 – показник заломлення чистого розчинника;

C – концентрація речовини в розчині;

k – емпіричний коефіцієнт, величина якого може бути знайдена шляхом визначення коефіцієнтів заломлення розчинів відомих концентрацій.

Цей факт має практичне значення для визначення концентрації речовин в розчинниках. Емпіричний коефіцієнт k розраховується як:

$$k = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta n}{\Delta C}$$

Вимірявши після цього коефіцієнт заломлення розчину, що досліджуються, можна обчислити його концентрацію:

$$C = \frac{n - n_0}{K}$$

2. Розрахунковий метод

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

$$n = n_0 + F \times C,$$

де n_0 – показник заломлення чистого розчинника;

C – концентрація розчину, %;

F – рефрактометричний фактор.

Рефрактометричний фактор F характеризує величину приросту показника заломлення при збільшенні концентрації розчину на 1%.

Таким чином, концентрацію речовини C можна розрахувати, виходячи з формули:

$$C = \frac{n - n_0}{F}.$$

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

$$F = \frac{n_2 - n_1}{C_2 - C_1}.$$

Значення n_1 і n_2 вибирають таким чином, щоб n досліджуваного розчину знаходилося як найближче до n_1 і n_2 , а сам інтервал ($n_2 - n_1$) був невеликим.

Переваги рефрактометричного методу: висока швидкість, технічна простота і точність вимірювання показника заломлення, незначні витрати речовин і реактивів.

Завдання 2. Визначення рефрактометром УРЛ-1 показників заломлення прозорих речовин.

Дослід 1. ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ВІДСОТКОВОЇ ЧАСТКИ САХАРОЗИ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

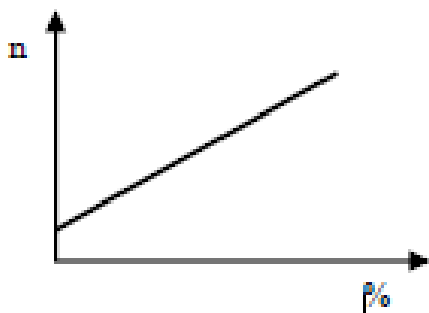
Дослідження полягає у вимірюванні показників заломлення досліджуваного розчину і серії стандартних розчинів, що містять сахарозу. За результатами вимірювань стандартної серії будують градуйований графік залежності показника заломлення від вмісту цукру в розчині, за яким встановлюють значення, яке відповідає аналізуємому розчину.

Включити рефрактометр в мережу. Перевірити установку нуля-пункту рефрактометра по дистильованій воді. Підготувати серію стандартних розчинів цукру. Провести вимірювання показника заломлення кожного розчину стандартної серії. Побудувати градуйований графік залежності показника заломлення від вмісту цукру (мас. часткою, %) в розчині.

Провести вимірювання показника заломлення в досліджуваному розчині. Встановити вміст цукру в досліджуваному розчині за градувальним графіком, побудованому за допомогою стандартної серії.

На аналітичних вагах зважити 10 наважок цукру масою 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 і 1,0 г помістити їх в різні пробірки (спосіб окремо взятих наважок). В кожену пробірку долити 10 мл дистильованої води, відмірявши піпеткою, вміст пробірки ретельно переміщати.

За допомогою рефрактометра визначити показники заломлення розчинів кожної з пробірок. За отриманими результатами будують на міліметровому папері градуйований графік в координатах «концентрація сахарози (г / мл або %) - показник заломлення».



Після цього вимірюють показник заломлення досліджуваного розчину виданого викладачем. Користуючись калібрувальною кривою, знаходять концентрацію сахарози в випробуваному розчині.

ДОСЛІД 2. КОНТРОЛЬ ЯКОСТІ ПРИГОТОВАНИХ РОЗЧИНІВ

Готують розчини лікарських речовин, коливання концентрацій яких допустимі в певних межах (табл. 1). Вимірюють показники заломлення цих розчинів порівнюють їх значення з табличними даними і роблять висновок про якість приготованих розчинів. Якщо значення показника заломлення укладаються у наведені межі, то приготовані розчини відповідають наведеним концентраціям.

Таблиця 1. Границі показників заломлення концентрованих розчинів лікарських речовин

Назва препарату	Концентрація, %	для розчинів, приготовлених	
		ваговим методом	ваго-об'ємним методом
Амідопірин	4.00	1,3413—1,3418	1,3414—1,3419
Калію бромід	10.0	1,3454—1,3460	1,3444—1,3450
	20.0	1,3586—1,3598	1,3551—1,3561
Калію йодид	10.0	1,3467—1,3473	1,3457—1,3461
	20.0	1.3624—1.3636	1,3584—1,3596
Кальцію хлорид	10.0	1,3451—1,3457	1,3446—1,3459
	20.0	1,3578—1,3587	1.3559—1.3569
Кофеїн бензоат натрію	10.0	1,3537—1,3547	1,3518—1,3526
Натрію гідрокарбонат	5.00	1,3396—1,3402	1,3391—1,3395
Натрію саліцилат	10.0	1,3518—1,3523	1,3516—1,3524

Дослід 3. Визначення масової відсоткової частки етанолу в спиртово-водних розчинах рефрактометричним методом

Рефрактометричним методом можна визначати концентрацію спирту в розчинах від 1 до 70 %, тому що експериментально встановлено, що показник заломлення спиртово-водних розчинів у цих межах концентрації лінійно зростає з ростом концентрації спирту. При визначенні більш концентрованих розчинів їх треба попередньо розбавляти, а при обчисленні концентрацій враховувати розбавлення.

Таблиця 2. Показники заломлений спирто-водних розчинів при температурі 20 °С

Концентрація спирту, %	Показник заломлення	Концентрація спирту, %	Показник заломлення
1	1.33345	17	1.34209
2	1.33400	18	1.34270
3	1.33440	19	1.34330
4	1.33493	20	1.34390
5	1.33535	21	1.34452

6	1.33587	22	1.34512
7	1.33641	23	1.34573
8	1.33700	24	1.34634
9	1.33760	25	1.34697
10	1.33808	40	1.35500
11	1.33870	45	1.35700
12	1.33924	50	1.35900
13	1.33977	55	1.36060
14	1.34043	60	1.36180
15	1.34096	65	1.36300
16	1.34158	70	1.36380

Виміряти показник заломлення досліджуваного розчину виданого викладачем. На призму рефрактометра наносять 4—5 крапель (пов'язано з леткістю спирту) спиртово-водного розчину і відразу ж вимірюють показник заломлення. У таблиці знаходять відповідне значення показника заломлення і визначають концентрацію спирту в суміші. Якщо в таблиці немає такого значення, його знаходять методом інтерполяції.

Наприклад, якщо $n = 1,3562$, то беруть найближче значення $n = 1,3550$, що відповідає 40,0 %-ому спирту, і $n = 1,3570$ — 45,0 %. Обчислюють приріст зміни показника заломлення розчинів спирту при зміні їх концентрації на 1 %:

Визначають зміну показника заломлення досліджуваного розчину у порівнянні, наприклад з 40,0 %-им розчином:

$$n = 1,3562 - 1,3550 = 0,0012.$$

Знаходять, якій концентрації відповідає зміна:

$$\omega_x, \% = \frac{0,0012 \cdot 1}{0,0004} = 3,0.$$

Обчислюють концентрацію досліджуваного розчину:

$$\omega, \% = \omega_1 + \omega_x = 40,0 + 3,0 = 43,0.$$

Виконання індивідуального завдання

Завдання 1. Визначення лактози в молоці

Визначення засноване на вимірі показника переломлення прозорих розчинів лактози $C_{12}O_{11}H_{22}$, отриманих при осадженні білків та жирів, що містяться в молоці, розчином хлориду кальцію.

Матеріали, реактиви, устаткування: Рефрактометр типу УРЛ або РПЛ із термостатом, водяна баня, градуйовані піпетки місткістю 1 й 5 см³, скляний бюкс, краплинна піпетка, розчин хлориду кальцію з масовою часткою 8,0 %, молоко.

Хід роботи:

У скляний бюкс піпеткою відбирають 5,00 см³ свіжого молока. Для осадження білків до аналізованої проби додають 0,50 см³ розчину хлориду кальцію. Бюкс закривають кришкою й нагрівають 10 хв на водяній бані при температурі кипіння, потім охолоджують під струменем водопровідної води приблизно до 20 °С. Перевіряють правильність роботи приладу по дистильованій воді.

Краплинною піпеткою обережно відбирають трохи крапель прозорої рідини (сироватки) і швидко (щоб уникнути випару вологи) поміщають на нижню (вимірювальну) призму рефрактометра. Опускають верхню (освітлювальну) призму й вимірюють показник переломлення при $(18 \pm 0,2)$ °С, підтримуючи температуру за допомогою термостата. Виконують 3-4 виміри показника переломлення молочної сироватки, розраховують середнє значення n.

По табл. 3 знаходять масову частку лактози в аналізованому молоці (ω, %). Істинний вміст лактози в молоці одержують при аналізі свіжого молока з кислотністю 16-20 °Т. При аналізі молока з підвищеною кислотністю результати завищені.

Таблиця 3. Залежність показника заломлення безбілкової фракції молока від вмісту лактози в молоці (%)

Показник заломлення	Масова частка лактози, %	Показник заломлення	Масова частка лактози, %
1,3390	3,01	1,3413	4,13
1,3391	3,06	1,3414	4,18
1,3392	3,11	1,3415	4,23
1,3393	3,16	1,3416	4,28
1,3394	3,21	1,3417	4,33
1,3395	3,26	1,3418	4,38
1,3396	3,31	1,3419	4,44
1,3397	3,36	1,3420	4,49
1,3398	3,42	1,3421	4,54
1,3399	3,47	1,3422	4,59
1,3400	3,52	1,3423	4,64
1,3401	3,57	1,3424	4,69
1,3402	3,62	1,3425	4,74
1,3403	3,67	1,3426	4,79
1,3404	3,70	1,3427	4,84
1,3405	3,72	1,3428	4,89
1,3406	3,77	1,3429	4,95
1,3407	3,82	1,3430	5,00
1,3408	3,87	1,3431	5,05
1,3409	3,93	1,3432	5,10
1,3410	3,98	1,3433	5,15
1,3411	4,03	1,3434	5,20
1,3412	4,08		

Таблиця 4. Результати спостережень та розрахунків для визначення масової частки лактози в молоці рефрактометричним методом

Показник заломлення безбілкової фракції молока $n_D 20$	
Масова частка лактози в молоці, %	

Таблиця 5. Зведена таблиця для визначення масової частки лактози в молоці

Зразок молока	Масова частка лактози, %		
	рефрактометричним методом	табличне значення	інформація виробника на упаковці
1.			
2.			
3.			
4.			

Завдання для самостійної роботи

Завдання 1. Розв'язати 4 задачі. Номера завдань, які повинен виконати студент, визначаються за таблицею. Порядковий номер студента в списку групи відповідає № з/п у таблиці (табл. 1). Кожна наступна задача визначається шляхом доавання до № з/п у таблиці кількості студентів у групі. Побудувати графік

Задача. Для визначення вмісту цукру в розчині приготували 3 наважки цукру масою m_1 , m_2 і m_3 , перенесли в мірні колби місткістю 100 мл, довели до мітки дистильованою водою і ретельно перемішали. За допомогою рефрактометра визначили показник заломлення кожного розчину – n_1 , n_2 і n_3 . Визначте масову частку цукру в досліджуваному розчині, якщо його коефіцієнт заломлення n_x

№	m_1 , г	m_2 , г	m_3 , г	n_1	n_2	n_3	n_x
151	1,00	4,00	8,00	1,3331	1,3379	1,3445	1,3385
152	1,00	5,00	10,00	1,3331	1,3396	1,3478	1,3368
153	1,00	5,00	15,00	1,3331	1,3396	1,3552	1,3454
154	2,00	4,00	8,00	1,3344	1,3379	1,3445	1,3559
155	2,00	5,00	10,00	1,3344	1,3396	1,3478	1,3406
156	2,00	5,00	15,00	1,3344	1,3396	1,3552	1,3516
157	3,00	6,00	10,00	1,3364	1,3412	1,3478	1,3437
158	3,00	6,00	12,00	1,3364	1,3412	1,3522	1,3492
159	3,00	8,00	15,00	1,3364	1,3445	1,3552	1,3505

160	4,00	8,00	15,00	1,3379	1,3445	1,3552	1,3415
161	4,00	10,00	15,00	1,3379	1,3478	1,3552	1,3488
162	4,00	10,00	20,00	1,3379	1,3478	1,3638	1,3606
163	5,00	10,00	15,00	1,3396	1,3478	1,3552	1,3518
164	5,00	10,00	20,00	1,3396	1,3478	1,3638	1,3578
165	5,00	15,00	25,00	1,3396	1,3552	1,3736	1,3652

Завдання 2. Визначте молярну концентрацію розчину ацетону (C_3H_6O), показник заломлення якого при $20^\circ C$ дорівнює 1,3477, а густина розчину $0,941 \text{ г/см}^3$. Показник заломлення чистої води при $20^\circ C$ 1,3333, стандартних 10 і 30% розчинів ацетону відповідно 1,3403 і 1,3537. Залежність n_D від концентрації лінійна.

Завдання 3. Для визначення складу суміші вода – етанол при $20^\circ C$ були визначені такі показники заломлення стандартних розчинів етанолу:

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

Визначте вміст етанолу ($y\%$, мг/л) в розчині, показник заломлення якого 1,3508. Густина розчину $0,965 \text{ г/см}^3$.

Завдання 4. Для визначення складу водно-ацетонових розчинів були визначені показники заломлення n_D^{20} стандартних розчинів:

вміст ацетону, % 10 20 30 40 50
 n_D^{20} 1,3340 1,3410 1,3485 1,3550 1,3610

Побудуйте градуирований графік і визначить вміст ацетону в суміші, якщо показник заломлення суміші $n_D^{20} = 1,3500$.

Завдання 5. Зважаючи, що між концентрацією розчину і показником заломлення існує лінійна залежність, розрахуйте молярну концентрацію хлориду натрію у воді, якщо відомо, що для стандартного 6% - вого розчину $NaCl$ $n_D^{20} = 1,3433$, для води $n_D^{20} = 1,3330$, для досліджуваного розчину $n_D^{20} = 1,3382$. Густина досліджуваного розчину $1,07 \text{ г/см}^3$.

Рекомендовані джерела інформації

1. Пустовіт С. В. Фізико-хімічні методи дослідження [Текст]: метод. вказівки / С. В. Пустовіт; Полт. держ. пед. ун-т ім. В. Г. Короленка, Каф. хімії та методики викладання хімії. – Полтава: ПДПУ, 2006. – 11 с. с.

2. Гаркович О. Основи фізико-хімічних методів аналізу [Текст] / О. Гаркович, Г. Джурка. – Полтава: Полтав. держ. пед. ун-т ім. В.Г. Короленка, 2001. – 124 с.

3. Речицький О.Н. Навчально-методичні рекомендації до лабораторних занять з фізико-хімічних методів аналізу / Речицький О.Н. – Херсон: ХДУ, 2004 – 36 с.

4. Безпальченко В.М. Методичні рекомендації та індивідуальні завдання для самостійної роботи студентів та підготовки до модульного і підсумкового контролю з дисципліни "Аналітична хімія (Фізико-хімічні методи аналізу)" напряму підготовки 6.051701 – харчові технології та інженерія, галузі знань 0517 – харчова промисловість та переробка сільськогосподарської продукції факультету технологій і дизайну

5. O.V. Khorolskyi, A.V. Kryvoruchko NON-TRIVIAL BEHAVIOR OF THE ACID-BASE BALANCE OF PURE WATER NEAR THE TEMPERATURE OF ITS DYNAMIC PHASE TRANSITION // Ukrainian Journal of Physics. – 2021. – Том 66 № 11. – С. 972–977.

6. Криворучко А. В. Пектини як природні сорбенти / А. В. Криворучко, Д.О. Стрижак // Біорізноманіття: теорія, практика, формування здоров'язбережувальної компетентності у школярів та методичні аспекти вивчення у закладах освіти : матеріали Всеукр. наук.-практ. онлайн-конф. (присвячена пам'яті видатного вченого ботаніка П.Є. Сосіна) (30 жовтня 2020 р., м. Полтава) ; Полтав. нац. пед. ун-т імені В. Г. Короленка / За заг. ред. проф. Гриньової М.В. Полтава, 2020. - С. 289-291.

7. Стрижак С.В., Криворучко А.В. Спектрофотометричне визначення вітаміну в 12 у продуктах харчування / С. В. Стрижак, А. В. Криворучко // Біологічні, медичні та науково-педагогічні аспекти здоров'я людини. Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції / За загальною редакцією проф. Пилипенка С. В. — Полтава: Астроя, 2020. - С. 59-61.

Таблиця А.1 - Поправки на температуру, виражену у відсотках сухих речовин

Тем °С	Поправки на температуру при змісті сухих речовин													
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65
<i>Від знайденого змісту сухих речовин потрібно відняти</i>														
10	0,50	0,54	0,58	0,61	0,64	0,66	0,68	0,72	0,72	0,73	0,74	0,75	0,76	0,78
11	0,46	0,49	0,53	0,55	0,58	0,60	0,62	0,64	0,65	0,66	0,67	0,68	0,69	0,70
12	0,42	0,45	0,48	0,50	0,52	0,54	0,56	0,57	0,58	0,59	0,60	0,61	0,61	0,63
13	0,37	0,40	0,42	0,44	0,46	0,46	0,48	0,49	0,50	0,51	0,52	0,53	0,54	0,54
14	0,33	0,35	0,37	0,39	0,40	0,41	0,42	0,43	0,44	0,45	0,45	0,46	0,46	0,47
15	0,27	0,29	0,31	0,33	0,34	0,34	0,35	0,36	0,37	0,37	0,38	0,39	0,39	0,40
16	0,22	0,24	0,25	0,26	0,27	0,28	0,28	0,29	0,30	0,30	0,30	0,31	0,31	0,32
17	0,17	0,18	0,19	0,20	0,21	0,21	0,21	0,22	0,22	0,23	0,23	0,23	0,23	0,24
18	0,12	0,13	0,13	0,14	0,14	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16	0,16	0,16
19	0,06	0,06	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
<i>До знайденого змісту сухих речовин потрібно додати</i>														
21	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
22	0,13	0,13	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
23	0,19	0,20	0,21	0,22	0,23	0,23	0,23	0,23	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
24	0,26	0,27	0,28	0,29	0,30	0,30	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,32	0,32	0,32
25	0,33	0,35	0,36	0,37	0,38	0,38	0,39	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
26	0,40	0,42	0,43	0,44	0,45	0,46	0,47	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48
27	0,48	0,50	0,52	0,53	0,54	0,55	0,55	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56
28	0,56	0,57	0,60	0,61	0,62	0,63	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64
29	0,64	0,66	0,68	0,69	0,71	0,72	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73
30	0,72	0,74	0,77	0,78	0,79	0,80	0,80	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81

Рефрактометричні показники 1%-них розчинів деяких речовин

Речовина	KI	KBr	NaCl	MgSO ₄	CaCl ₂	Глюкоза	Аскорбінова кислота
F	0,0013	0,0012	0,0017	0,00096	0,0018	0,00142	0,0016

Показники заломлення розчинів деяких речовин

	Масова доля речовини, %

Показник заломлення n	KI	KBr	NaCl	MgSO ₄	CaCl ₂	Глюкоза	Аскорбінова кислота
1,3340	0,75	0,88	0,60	1,05	0,85	0,70	0,62
1,3350	1,53	1,70	1,20	2,09	1,71	1,40	1,24
1,3360	2,30	2,60	1,76	3,10	2,56	2,10	1,88
1,3370	3,05	3,43	2,32	4,13	3,42	2,80	2,52
1,3380	3,80	4,30	2,9,1	5,15	4,28	3,50	3,16
1,3390	4,58	5,20	3,52	6,20	5,15	4,20	3,80
1,3400	5,35	6,10	4,15	7,35	6,00	4,90	4,44
1,3410	6,10	6,90	4,77	8,45	6,90	5,60	5,08
1,3420	6,85	7,80	5,37	9,65	7,79	6,3	5,72
1,3430	7,60	8,70	6,00	10,75	8,65	7,00	6,36
1,3440	8,40	9,60	6,63	11,80	9,50	7,70	7,00
1,3450	9,15	10,5	7,20	12,95	10,4	8,40	7,64
1,3460	9,93	11,30	7,82	14,05	11,2	9,10	8,28
1,3470	10,67	12,30	8,45	15,22	12,10	9,80	8,92
1,3480	11,75	13,10	9,10	16,34	13,0	10,5	9,56
1,3490	12,25	14,00	9,67	17,5	13,9	11,2	10,2
1,3500	13,00	14,80	10,30	18,7	14,78	11,90	
1,3510	13,78	15,70	11,00	19,90	15,67	12,60	
1,3520	14,55	16,60	11,65	21,10	16,57	13,30	
1,3530	15,35	17,50	12,30	22,2	17,45	14,00	
1,3540	16,13	18,40	13,00	23,45	18,36	14,70	
1,3550	16,88	19,30	13,65	24,70	19,28	15,40	
1,3560	17,65	20,10	14,30	25,85	20,19	16,1	
1,3570	18,43	21,00	14,95	27,10	21,09	16,8	
1,3580	19,20	21,90	15,65	28,40	22,00	17,5	
1,3590	20,00	22,80	16,33	29,50	22,91	18,20	
1,3600	20,75	23,60	17,03	30,75	23,81	18,9	

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ 5

ТЕМА. ПОЛЯРИМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗЧИНІВ

Мета: формування у студентів систему знань про поляриметрію, опанувати метод поляриметрії для аналізу оптично активних речовин.

Обладнання та реактиви: поляриметр СМ-3, ваги, конічні колби на 50 мл, скляні палички, водяна баня з автоматичним підтримуванням температури ($80 \pm 1^\circ\text{C}$), ($20 \pm 1^\circ\text{C}$); цукрові розчини різної концентрації; поляриметричні кювети на 100, 200 і 400 мм.

ПЛАН ЗАНЯТТЯ

Перевірка рівня засвоєння студентами основних теоретичних положень з теми заняття.

1. Характеристика теоретичних основ поляриметрії.
3. Будова поляриметра та його оптична схема.

Лабораторна частина

Стислий виклад теоретичного матеріалу

У рослинній сировині вуглеводи становлять 70—80 % масової частки сухих речовин. Основна маса вуглеводів — крохмаль і цукри. Саме вони визначають цінність сировини: вихід готового продукту і витрати сировини на його одержання значною мірою залежать від початкового вмісту в сировині крохмалю і цукрів. Для якісного і кількісного визначення різних видів вуглеводів розроблено багато методів. За принципом дії їх поділяють на такі основні групи: *поляриметричні*, що ґрунтуються на властивості вуглеводів обертати площину поляризації поляризованого світла; *хімічні*, що ґрунтуються на здатності моноцукрів і деяких складніших цукрів, які містять в молекулі вільну альдегідну або кетонну групу, окислюватись оксидами важких металів; *колориметричні*, що ґрунтуються на здатності цукрів у кислому середовищі перетворюватися у фурфурол або оксиметилфурфурол, які з антроном і резорцином дають забарвлені сполуки; *ферментні*, що ґрунтуються на специфічності ферменту каталізувати тільки певну хімічну реакцію або розривати строго певний хімічний зв'язок.

Оптичною активністю називається обертання площини поляризації світла при проходженні крізь оптично активні речовини. До таких відносяться вуглеводи, амінокислоти, білки, антибіотики, деякі лікарські речовини. Метод дослідження речовини, оснований на використанні явища обертання площини поляризації світла називається поляриметрією. Поляриметрія широко застосовується в медицині, біофізиці і фармації для знаходження концентрації оптично активних речовин у розчині, для визначення чистоти ліків, для вивчення перетворень біополімерів.

Кути питомого обертання деяких органічних речовин у водних розчинах при 20°C .

Речовина	$[\alpha]_D$
Сахароза	+66,46
Глюкоза	+52,70
Фруктоза	-92,40

d-винна кислота	+12,0
L - винна кислота	-12,0
Аскорбинова кислота	+21,0
Нікотин	+164
Гемоглобін	+10,4
Казеїн	-80,0

Порядок виконання роботи:

Робота 1. Ознайомитися з роботою поляриметра СМ-3.

Конструкція приладу схематично зображена на рис.1. У корпусі приладу 1 знаходиться джерело світла, світлофільтр, поляризатор, фазова пластинка. До нього кріпиться кюветне відділення 2 і кришкою, що повертається 3, через окуляр 4 спостерігається зображення напівтіньового відліку. Ручкою 5 повертають аналізатор. Через лінзи відлікового пристрою 6 проглядається шкала 7 відлікового пристрою.

Дві шкали відлікового пристрою використовуються для полегшення вимірювання розчинів різних речовин. Для правообертальних речовин використовується ліва шкала, при цьому кут повороту складає 0 – 35 градусів. Для лівообертальних речовин також використовується ліва шкала, при цьому кут повороту складає 360 – 325 градусів – величина кута обертання рівна відліку по лівій шкалі мінус 360 градусів. У відліковому пристрої використовується ноніус.

Ноніус – це прилад, що складається з двох шкал і служить для підвищення точності відліку. На рис.2, б показана схема відліку по правій шкалі (для лівої відлік проводиться аналогічно). Першою шкалою є круговий лімб 8 (на рисунку зображена його частина), Другою шкалою є шкала ноніуса 9.

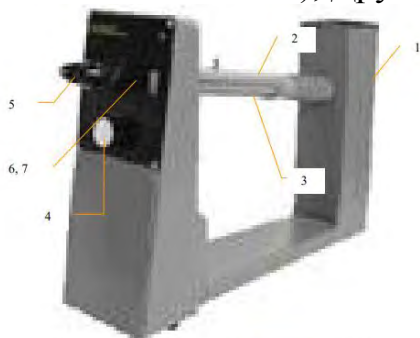


Рисунок 1. Конструкція поляриметра СМ-3: 1 – корпус, 2 – кюветне відділення, 3 – кришка кюветного відділення, 4 – окуляр, 5 – обертаюча ручка аналізатора, 6 – лінзи відлікового пристрою, 7 – шкали відлікового пристрою

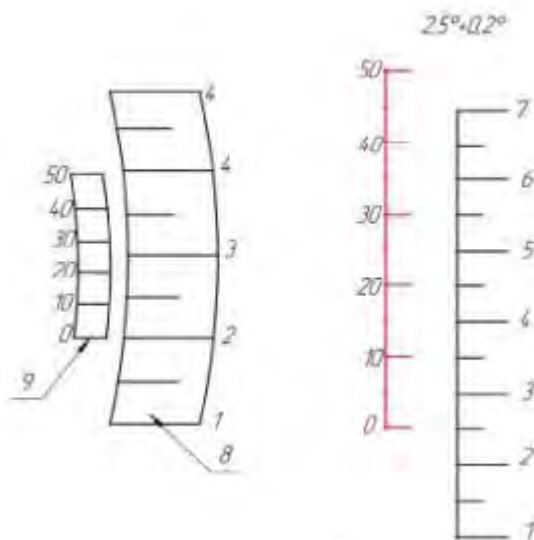


Рисунок 2 б. Схема ноніуса: 8 – лімба, 9 – шкала ноніуса

Відлік показання аналізатора проходить наступним чином. Спочатку знаходять число мінімальної кількості градусів (з точністю до 0,5), на яке вказує нуль ноніуса – на рис. 3.6, б це 2,5. Потім до цього значення додають десяті і соті долі градуса, що відповідають тому штриху ноніуса, який точно співпадає з будь-яким штрихом лімба, (вся шкала ноніуса складає 0,50°). Наприклад, на рис.3.6, б такою поділкою є 20, тобто 0,20 градусів. Таким чином, на рисунку положення аналізатора характеризується кутом $j=2,5^{\circ}+0,20^{\circ}$

Під час поляриметричних вимірювань використовують поляриметричні кювети завдовжки 200 мм, під час аналізу темних продуктів – 100, під час визначення вмісту сахарози в буряковій стружці – 400 мм. Називають їх відповідно нормальні, напівнормальні і двонормальні. Внутрішній діаметр кювет 9 мм.

Завдання 2. Визначення масової частки сахарози в цукрових розчинах масовим та об'ємним методами з використанням поляриметричних трубок різної довжини.

Масову частку сахарози в чистих цукрових розчинах невідомої концентрації визначають масовим та об'ємним методами. Беруть досліджуваний розчин, вимірюють температуру. У разі, якщо температура не відповідає 20 °С, розчин підігрівають на водяній бані. Потім досліджуваний розчин заливають у поляриметричні кювети на 100, 200 і 400 мм. У поляриметричній кімнаті при цілковитій темряві виставляється нуль прилада, потім опускаємо поляриметричну трубку в кюветне відділення поляриметра і вимірюємо вміст сахарози. По нижній шкалі будуть цілі числа, по верхній визначаються десяті долі вмісту сахарози.

Результати визначень розраховують за формулами (1.2; 1.3, 1.4, 1.5, 1.6 і 1.7).

Масовий та об'ємний методи визначення масової частки сахарози

Масову частку сахарози, %, при нормальній наважці обчислюють за формулою

$$C_x = \frac{0,26 \cdot P_{200} \cdot 100}{26} = P\%, \quad (1.2)$$

де 0,26 – ціна поділки поляриметра, г; P_{200} – покази шкали поляриметра в поляриметричній трубці на 200 мм; 26 – нормальна наважка продукту, 2.

Масову частку сахарози, %, при довільній наважці обчислюють за формулою

$$C_x = \frac{0,26 \cdot P_{200} \cdot 100}{n} \%, \quad (1.3)$$

де 0,26 – ціна поділки поляриметра, г; P_{200} – покази шкали поляриметра в поляриметричній трубці на 200 мм; n – наважка продукту, г.

Об'ємний метод ґрунтується на тому, що в мірну колбу з двома мітками (100/110 або 50/55 см³) наливають до першої мітки досліджуваній розчин, потім додають освітлювач, доводять об'єм розчину в колбі дистильованою водою до другої мітки. Вміст колби перемішують, фільтрують через один паперовий фільтр, а фільтрат заливають у поляриметричну кювету і визначають за допомогою поляриметра величину поляризації.

Масову частку сахарози, %, в досліджуваному розчині знаходять за формулою

$$C_x = \frac{0,26 \cdot P_{200} \cdot 1,1 \cdot 100}{100 \cdot d} = \frac{0,26 \cdot P_{200} \cdot 1,1}{d} \%, \quad (1.4)$$

де 1,1 – коефіцієнт, який враховує розбавлення розчину в колбі 100/110 см³ або 50/55 см³; 100 – об'єм нормальної колби, см³; d – густина розчину, г/см³.

Під час аналізу чистих цукрових розчинів об'ємним методом освітлення не потрібне. У цьому разі використовують колбу з міткою 100/110 см³ і масову частку сахарози, %, розраховують за формулою

$$C_x = \frac{0,26 \cdot P_{200} \cdot 100}{100 \cdot d} \cdot 1,1 \%, \quad (1.5)$$

$$C_x = \frac{0,26 \cdot P_{100} \cdot 100 \cdot 2}{100 \cdot d} \cdot 1,1 \%, \quad (1.6)$$

$$C_x = \frac{0,26 \cdot P_{400} \cdot 100}{100 \cdot d \cdot 2} \cdot 1,1 \%, \quad (1.7)$$

Слід зазначити, що об'ємний метод менш точний, ніж масовий. Тому в контролі цукрового виробництва переважно використовують масовий поляриметричний метод.

В разі використання поляриметричної кювети завдовжки 100 мм, одержані результати подвоюють, 400 мм – ділять на 2.

Порівнюють результати досліджень і роблять відповідні висновки.

Освітлення розчинів

У лабораторіях цукрових заводів, крім білого цукру, аналізують нечисті цукрові розчини, які містять побічні нецукри, барвні речовини і каламуть. Як освітлювач в лабораторіях цукрових заводів використовують в основному ацетат свинцю, що є розчином основної солі складу $2Pb(CH_3COO)_2 \cdot Pb(OH)_2$, який

отримують при розчиненні свинцевого глету PbO в розчині оцтовосвинцевої солі $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$, взятих в еквімолекулярних кількостях.

Ацетат свинцю освітлює розчин, осаджуючи кислоти: щавелеву кислоту, оксикислоти, білки, сапоніни, барвні речовини, пектинові речовини, продукти розкладу редукувальних речовин, меланоїдини.

Як дуже сильний освітлювач (під час аналізів утфелю останньої кристалізації та меляси) застосовують основний нітрат свинцю, який утворюється з двох розчинів: Герлес I і Герлес II. Компоненти цих розчинів – $Pb(NO_3)_2$ і $NaOH$ зберігаються окремо. Використовують кожного реагенту по 7-10 cm^3 . Для освітлення в розчин меляси додають в 3-4 прийоми рівними частинами: спочатку додають 2-3 cm^3 розчину нітрату свинцю, а після перемішування – 2-3 cm^3 розчину ідконого натру.

Концентрації розчинів Герлес I і Герлес II підбирають так, щоб утворився основний ацетат свинцю.

Виконання індивідуального завдання

Завдання 1. Визначення вмісту крохмалю в кукурудзяному борошні методом Архиповича

Прилади, лабораторний посуд, реактиви: цукромір; поляриметричні кювети завдовжки 400 мм; технічні ваги; водяна баня; мірна колба місткістю 200 cm^3 ; фільтрувальний папір; концентрована соляна кислота; суха фосфорно-вольфрамова кислота; сухе активоване вугілля.

Хід визначення

Наважку подрібненої кукурудзи 15 г (14,48 г — нормальна наважка) зважують на технічних вагах й переводять дистильованою водою в колбу місткістю 200 cm^3 . Додають 45 cm^3 соляної кислоти в об'ємі 200 cm^3 ; в колбу додають приблизно 180 cm^3 води й становлять на киплячу водяну баню на 25 хв.

Після гідролізу колбу швидко охолоджують під краном до температури 20 °С, доливають водою до позначки, перемішують, фільтрують. Фільтрат освітлюють 0,3 г сухою фосфорно-вольфрамовою кислотою і 0,25 г сухим активованим вугіллям протягом 5 хв, знову фільтрують. Фільтрат поляризують в поляриметричній кюветі місткістю 400 мл. Одержують показання поляриметра P_1

Паралельно проводять контрольний дослід для внесення поправки на розчинні вуглеводи.

Контрольний дослід

Відважують 15 г подрібненого зерна, переводять в колбу, залишають на 20 хв, вміст колби доводять дистильованою водою до позначки, перемішують, фільтрують. Відбирають 100 cm^3 фільтрату, переносять в колбу місткістю 200 cm^3 , додають 45 cm^3 HCl з відносною густиною 1,19, доводять об'єм колби до 180 cm^3 . Колбу становлять на киплячу водяну баню на 25 хв. Після гідролізу колбу охолоджують до 20 °С, доводять водою до позначки, освітлюють 0,3 г сухої фосфорно-вольфрамової кислоти і 0,25 г сухого активованого вугілля; перемішують, фільтрують, поляризують у поляриметричній кюветі місткістю 400

мл. Одержують показання поляриметра Π_2 . Результат перераховують на наважку продукту, взяту під час визначення прямої поляризації, за такою формулою:

$$\Pi_3 = \frac{2\Pi_2 \cdot H}{H_1}$$

де Π_2 — показання цукроміра під час останньої поляризації; H — наважка під час визначення прямої поляризації, $H \square 15$ г; H_1 — наважка при визначенні поправки на розчинні вуглеводи, $H_1 \square 15$ г; 2 — коефіцієнт, що враховує розведення проби.

Знайдену поправку Π_3 віднімають від поляризації Π_1 :

$$\Pi = \Pi_1 - \Pi_3$$

Вміст крохмалю, % до маси, визначають за такою формулою:

$$K_p = \frac{0,2896 \cdot \Pi \cdot 100}{H} = 1,9307 \cdot \Pi$$

де $\Pi = \Pi_1 - \Pi_3$, °Z; 0,2896 — коефіцієнт переведення на нормальну наважку

Приклад

Для аналізу взято наважку кукурудзяної кашки 15 г. Показання шкали цукроміра для досліджуваного розчину, °Z: 33,0; 33,5; 33,6; 33,2. Середнє 33,32. Показання шкали цукроміра для контрольного розчину, °Z: 0,11; 0,12; 0,13; 0,11. Середнє 0,117. Вміст крохмалю в кукурудзі, % до маси:

$$K_p = 1,99307 (33,32 - 0,117) = 64,1$$

Завдання для самостійної роботи

Завдання 1. Розгляньте приклади вирішення типових задач з теми.

1) Розрахуйте питома обертаннн аскорбінової кислоти, якщо кут обертаннн 2% розчину в кюветі з товщиною шару 20 см дорівнює +0,96°

Розрахунок ведуть за такою формулою:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha \times 100}{l \times C}$$

Розв'язання:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{0,96 \times 100}{2 \times 2} = (+24)$$

2) Чи відповідає кислота глютамінова вимогам ФС за величиною питомого обертаннн (має бути від +30,5° до +33,5°), якщо кут обертаннн 5% розчину випробуваного зразка розведеної хлористоводневої кислоти в кюветі з товщиною шару 1 дм дорівнює +1,48.

Розв'язання:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{1,48 \times 100}{1 \times 5} = (+29,6)$$

3) Розрахуйте питома обертаннн апоморфіну гідрохлориду, якщо для його визначення навішування масою 0,75 г розчинили в 50 мл 0,02 моль/л розчину

хлористоводневої кислоти. Кут обертання отриманого розчину в кюветі довжиною 3,0 дм дорівнює (-2,26°).

Розв'язання:

Розрахуємо концентрацію отриманого розчину апоморфіну в хлористоводневій кислоті.

$$C = \frac{0,75 \times 100}{50} = 1,5\%$$

Потім визначаємо питомих обертання розчину апоморфіну гідрохлориду.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-2,26 \times 100}{3 \times 1,5} = (-50,2^\circ)$$

Завдання 2. Розв'язати задачі.

1. Розрахуйте питомих обертання аскорбінової кислоти, якщо кут обертання 2% водного розчину в кюветі з товщиною шару 20 см дорівнює +0,96 °.
2. Розрахуйте кут обертання 5% розчину кислоти глютамінової в розведеній соляній кислоті, якщо питомих обертання в цих умовах згідно з ФС дорівнює +32°, а довжина кювети – 20 см.
3. Розрахуйте питомих обертання апоморфіну гідрохлориду, якщо для його визначення навішення масою 0,75 г розчинили в 50 мл 0,02 моль/л розчину хлористоводневої кислоти. Кут обертання отриманого розчину у кюветі довжиною 3,0 дм дорівнює -2,26 °.
4. Розрахуйте верхню межу можливого значення кута обертання 5% водного розчину атропіну сульфату при довжині кювети 20 см, якщо згідно з ФС питомих обертання має перевищувати -0,6°.

Завдання 3. Побудувати графік та визначити масову частку глюкози.
Номер завдання № з/п у таблиці, який повинен виконати студент відповідає номер студента в списку академічної групи.

Для визначення вмісту глюкози в розчині приготували 3 наважки глюкози масою m1, m2 і m3, перенесли в мірні колби місткістю 100 мл, довели до мітки дистильованою водою і ретельно перемішали. За допомогою поляриметра визначили кут обертання кожного розчину – β1, β2 і β3. Визначте масову частку глюкози в досліджуваному розчині, якщо його кут обертання βx (за тих же умов).

№	m1, г	m2, г	m3, г	β1, град	β2, град	β3, град	βx, град
166	1,00	4,00	8,00	0,53	2,10	4,20	1,56
167	1,00	5,00	10,00	0,53	2,65	5,30	2,18
168	1,00	5,00	15,00	0,53	2,65	7,95	3,15
169	2,00	4,00	8,00	1,06	2,10	4,20	3,25
170	2,00	5,00	10,00	1,06	2,65	5,30	2,34

171	2,00	5,00	15,00	1,06	2,65	7,95	4,58
172	3,00	6,00	10,00	1,54	3,18	5,30	4,86
173	3,00	6,00	12,00	1,54	3,18	6,36	5,15
174	3,00	8,00	15,00	1,54	4,20	7,95	5,45
175	4,00	8,00	15,00	2,10	4,20	7,95	5,63
176	4,00	10,00	15,00	2,10	5,30	7,95	5,86
177	4,00	10,00	20,00	2,10	5,30	10,60	6,18
178	5,00	10,00	15,00	2,65	5,30	7,95	6,43
179	5,00	10,00	20,00	2,65	5,30	10,60	7,18
180	5,00	15,00	25,00	2,65	7,95	13,25	9,58

Рекомендовані джерела інформації

1. Пустовіт С. В. Фізико-хімічні методи дослідження [Текст] : метод. вказівки / С. В. Пустовіт ; Полт. держ. пед. ун-т ім. В. Г. Короленка, Каф. хімії та методики викладання хімії. – Полтава : ПДПУ, 2006. – 11 с. с .

2. Гаркович О. Основи фізико-хімічних методів аналізу [Текст] / О. Гаркович, Г. Джурка. – Полтава : Полтав. держ. пед. ун-т ім. В.Г. Короленка, 2001. – 124 с.

3. Речицький О.Н. Навчально-методичні рекомендації до лабораторних занять з фізико-хімічних методів аналізу / Речицький О.Н. – Херсон: ХДУ, 2004 – 36 с.

4. Безпальченко В.М. Методичні рекомендації та індивідуальні завдання для самостійної роботи студентів та підготовки до модульного і підсумкового контролю з дисципліни "Аналітична хімія (Фізико-хімічні методи аналізу)" напряму підготовки 6.051701 – харчові технології та інженерія, галузі знань 0517 – харчова промисловість та переробка сільськогосподарської продукції факультету технологій і дизайну

5. O.V. Khorolskyi, A.V. Kryvoruchko NON-TRIVIAL BEHAVIOR OF THE ACID-BASE BALANCE OF PURE WATER NEAR THE TEMPERATURE OF ITS DYNAMIC PHASE TRANSITION // Ukrainian Journal of Physics. – 2021. – Том 66 № 11. – С. 972–977.

6. Криворучко А. В. Пектини як природні сорбенти / А. В. Криворучко, Д.О. Стрижак // Біорізноманіття: теорія, практика, формування здоров'язбережувальної компетентності у школярів та методичні аспекти вивчення у закладах освіти : матеріали Всеукр. наук.-практ. онлайн-конф. (присвячена пам'яті видатного вченого ботаніка П.Є. Сосіна) (30 жовтня 2020 р.,

м. Полтава) ; Полтав. нац. пед. ун-т імені В. Г. Короленка / За заг. ред. проф. Гриньової М.В. Полтава, 2020. - С. 289-291.

7. Стрижак С.В., Криворучко А.В. Спектрофотометричне визначення вітаміну в 12 у продуктах харчування / С. В. Стрижак, А. В. Криворучко // Біологічні, медичні та науково-педагогічні аспекти здоров'я людини. Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції / За загальною редакцією проф. Пилипенка С. В. — Полтава: Астроя, 2020. - С. 59-61.

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ 6

ТЕМА. ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗЧИНІВ

Мета: формування у студентів систему знань про потенціометрію, вивчення принципу роботи рН-метра.

Обладнання та реактиви: лабораторний вимірювач 86555, ареометр, термометр, терези технічні, розчини оцтової кислоти: 1 %, 5 %, 10 %, 20 %, стакани мірні, 100 мл – 4 шт.

ПЛАН ЗАНЯТТЯ

Перевірка рівня засвоєння студентами основних теоретичних положень з теми заняття.

1. Класифікація потенціометричних методів аналізу.
2. Залежність ЕРС електрохімічного ланцюга з переносом і без переносу від активності досліджуваного іону.
3. Електроди порівняння і індикаторні електроди, їх призначення і вибір в потенціометричному аналізі.
4. Який метод використовується при вимірюванні рН розчинів? Який електрод використовується в якості вимірювального? Який електрод використовується в якості допоміжного? За допомогою чого проводять градування рН-метра?
5. Метод прямої потенціометрії, його переваги і недоліки.

Лабораторна частина

Стислий виклад теоретичного матеріалу

Потенціометричний метод аналізу заснований на вимірюванні електрорушійної сили (ЕРС) оборотних гальванічних елементів. Гальванічний елемент складається з двох електродів, індикаторного і електрода порівняння, занурених в один розчин (ланцюг без переносу), або в два розрізняються за складом розчину, пов'язаних рідинним контактом (ланцюг з перенесенням). В основі потенціометричних вимірювань лежить залежність рівноважного потенціалу індикаторного електрода від активності (концентрації) визначуваного іона в розчині. Розрізняють пряму і непряму потенціометрію.

Водневий показник рН є мірою активності іонів водню в розчині і чисельно дорівнює її від'ємному десятковому логарифму:

$$pH = -\lg a_{H^+}, \quad (1)$$

де a_{H^+} – активність іонів водню.

Для вимірювання рН водних розчинів найбільшого поширення набув потенціометричний метод, який полягає у вимірюванні різниці електричних потенціалів двох електродів, один з яких є вимірювальним, потенціал якого визначається активністю іонів водню, а другий – допоміжним, потенціал якого в процесі вимірювання не змінюється. Такий гальванічний перетворювач називають електродною системою. Як вимірювальний електрод найчастіше застосовується скляний електрод, допоміжний – хлорсрібний. Потенціал електрода, зануреного в розчин, визначається рівнянням Нернста:

$$E = E_0 + 2,3 \frac{RT}{zF} \cdot \lg a, \quad (2)$$

де E_0 – стандартний електродний потенціал; R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура розчину; z – заряд іона; F – число Фарадея; a – активність іонів у розчині. Потенціал електрода залежить від температури розчину. Залежності ЕРС від величини рН при різних температурах являють собою прями, що перетинаються в ізопотенціальній точці, а значення E , та рН і є координатами ізопотенціальної точки. Величина рН досліджуваного розчину визначається за ЕРС електродної системи, яка вимірюється за допомогою відповідного електровимірювального приладу.

Правила техніки безпеки: При виконанні роботи слід дотримуватись загальних правил техніки безпеки при роботі в хімічній лабораторії. Звернути увагу на правила техніки безпеки з кислотами, лугами і електрообладнанням.

Порядок виконання роботи:

Робота 1. Ознайомитися з будовою та принципом дії електродів для вимірювання рН.

Підготувати вимірювальні електроди і прилад до роботи. Провести градування рН-метра за робочими еталонами рН 2-го розряду.

При підготовці вимірювальних електродів до роботи їх необхідно вимочити в 0,1 н розчині соляної кислоти, а комбінованих і допоміжних електродів – 3,5 М розчині хлористого калію протягом не менше 24 год. Після цього електроди промивають у дистильованій воді, залишки води видаляють фільтрувальним папером (електроди промокають, але не витирають).

Вибирають вид температурної компенсації. При ручній термокомпенсації температуру розчину вимірюють термометром і виставляють на приладі. При автоматичній термокомпенсації приєднують термокомпенсатор і переводять прилад у режим автоматичної термокомпенсації.

Градуують рН-метр за робочими еталонами рН 2-го розряду (табл.1). Промиті електроди вносять у стакан з буферним розчином. Прилад, як правило, автоматично визначає рН буферного розчину та індикуює його на табло. Коли потенціал електрода досягає усталеного значення, його значення натискуванням відповідної кнопки вводиться у пам'ять приладу. Після цього електроди промивають і вносять у наступний буферний розчин. Після досягнення потенціалом електрода усталеного значення його вводять у пам'ять приладу. Виконавши градування рН-метра, електроди промивають дистильованою водою, вносять у досліджуваний розчин і вимірюють значення його рН.

При вимірюванні рН води і розчинів мінеральних добрив рН-метр доцільно градувати за робочими еталонами 2-го розряду з номінальним значенням рН 4,01 і 9,18 при 25 °С.

Таблиця 1. Характеристики стандарт-титрів для приготування робочих еталонів рН 2-го розряду

№ п/п	Хімічний склад стандарт– титрів	Маса* речовини в ампулі, г		Значення рН робочого еталона при 25 °С
		Номінальне значення	Граничне відхилення	
1	Калій тетраоксалат $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	25,220	$\pm 0,05$	1,48
2	Калій тетраоксалат $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	12,610	$\pm 0,02$	1,65
3	Натрій гідродигліколят $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_5\text{Na}$	7,8	$\pm 0,02$	3,49
4	Калій гідротартрат $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	9,5	$\pm 0,5$	3,56
5	Калій гідрофталат $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	10,120	$\pm 0,02$	4,01
6	Оцтова кислота CH_3COOH	6,010	$\pm 0,01$	4,64
	Натрій ацетат CH_3COONa	8,000	$\pm 0,01$	
7	Оцтова кислота CH_3COOH	0,600	$\pm 0,001$	4,71
	Натрій ацетат CH_3COONa	0,820	$\pm 0,001$	
8	Піперазинфосфат $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2\text{H}_3\text{PO}_4$	1,718	$\pm 0,003$	6,26
9	Калій дигідрофосфат KH_2PO_4	3,388	$\pm 0,005$	6,86
	Натрій гідрофосфат Na_2HPO_4	3,533	$\pm 0,005$	
10	Калій дигідрофосфат KH_2PO_4	1,180	$\pm 0,002 \pm$	7,41
	Натрій гідрофосфат Na_2HPO_4	4,300	0,008	
11	Калій дигідрофосфат KH_2PO_4	1,356	$\pm 0,003$	7,43
	Натрій гідрофосфат Na_2HPO_4	5,660	$\pm 0,01$	
12	Тріс–(оксиметил)–амінометан (HOCH_2) ₃ CNH_2	2,019	$\pm 0,005$	7,65
	Тріс–(оксиметил)–амінометан гідрохлорид (HOCH_2) ₃ CNH_3Cl	7,350	$\pm 0,01$	
13	Натрій тетраборат 10–водний	3,810	$\pm 0,02$	9,18

Завдання 2. Провести вимірювання рН водних розчинів. Визначити ступінь і константи дисоціації слабких електролітів.

У 4-х стаканах готують по 50 мл розчинів оцтової кислоти з концентрацією 1 %, 5 %, 10 %, 20 %. Вимірюють рН досліджуваних розчинів електролітів за допомогою рН-метра, а щільність – за допомогою ареометру.

Розраховують a_{H^+} , молярні концентрації оцтової кислоти, ступінь і константу дисоціації:

$$\text{pH} = -\lg_{\text{H}^+}$$

На підставі експериментальних даних розрахуйте для різних концентрацій ступінь дисоціації α та константу дисоціації $K_{\text{дис.}}$ оцтової кислоти за формулами:

$$\alpha = \frac{N_{\text{дис.}}}{N_{\text{заг.}}} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]},$$

$$K_{\text{дис.}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{CH}_3\text{COOH}] - [\text{H}^+]},$$

де $N_{\text{дис.}}$ — кількість дисоційованих молекул; $N_{\text{заг.}}$ — загальна кількість молекул; $[\text{H}^+]$ — концентрація іонів водню, моль/л; $[\text{CH}_3\text{COOH}]$ — концентрація оцтової кислоти, моль/л.

Таблиця 2. Експериментальні дані для визначення α і $K_{\text{дис.}}$ для CH_3COOH

№ п/п	Концентрація,	Щільність, г/см	Концентрація,	рН	a_{H^+}
	%		моль/л		

	1				
	5				
	10				
	20				

Будують графік залежності ступеня дисоціації від концентрації кислоти.

Визначити ступінь і константи дисоціації оцтової кислоти за різних температур

Електроліт	Температура	10°	20°	30°	40°	50°
CH ₃ COOH 5%	pH					
	a_{H^+}					
	α					
	$K_{дис}$					

Виконання індивідуального завдання

Завдання 1. Визначення кислотності харчових продуктів

Визначення активної кислотності. У склянку ємністю 100 мл вносять наважку борошна масою $5 \pm 0,01$ г і 50 мл дистильованої води. Суміш перемішують протягом 5 хв до зникнення грудочок, після чого настоюють протягом 10 хв. Далі у склянку опускають скляний електрод, наприклад ЭСЛ-43-07, та електрод порівняння, наприклад ЭВЛ-1-М-1, і визначають *pH* суспензії відповідно інструкції, що прикладена до застосовного *pH*-метра.

Як правило, якісне борошно має активну кислотність в інтервалі 5,9...6,2. Такий вузький діапазон зміни *pH* борошна пов'язаний з великою буферною здатністю білкових речовин і фосфатів, що містяться в борошні.

Визначення загальної кислотності. Метод ґрунтується на потенціометричному титруванні розчином натрій гідроксиду вільних жирних кислот, органічних кислот, кінцевих груп білків, які містяться в борошні, здатних переходити у водну витяжку. Потенціометричне титрування проводять за допомогою автоматичних потенціометричних титраторів (АТП) у комплекті з універсальним *pH*-метром при встановлених параметрах приладу до точки титрування, якій відповідає значення *pH* = 8,75.

Аналіз здійснюють за такою методикою. Від ретельно перемішаного зразка борошна відбирають зважену на аналітичних вагах наважку масою 10,0 г рисового борошна або 2,5 г гречаного чи вівсяного борошна. Одночасно беруть наважку для визначення вологості борошна одним з експрес-методів.

Бюретку заповнюють 0,1 М розчином натрій гідроксиду. Перед визначенням кислотності встановлюють швидкість витікання розчину NaOH з бюретки – приблизно 2 мл/хв. У склянку для титрування ємністю 150 мл за допомогою мірного циліндра наливають 100 мл теплої дистильованої води й висипають наважку борошна. Вміст склянки перемішують протягом 10 с до одержання однорідної суспензії. Потім у склянку поміщають стрижень магнітної мішалки,

ставлять її на мішалку й продовжують перемішування ще протягом 50 с. У цей же час у суспензію на глибину 2 см опускають вказані вище електроди і вимірюють на *pH*-метрі вихідне значення *pH*. Далі включають АТП і починають процес титрування до значення *pH* = 8,75. Фіксують об'єм розчину NaOH, що пішов на титрування. Після закінчення титрування виключають АТП, електроди витягають зі склянки, ретельно промивають дистильованою водою і обережно протирають фільтрувальним папером. Кислотність борошна – *X* розраховують за формулою:

$$X = \frac{100 \cdot 100 \cdot K \cdot V \cdot Z \cdot 10}{m \cdot (100 - W)}$$

де *V* – об'єм 0,1 *M* розчину натрій гідроксиду, що пішов на титрування, мл; *m* – маса наважки продукту, г; *K* – поправка до титру натрій гідроксиду; 10 – коефіцієнт перерахунку об'єму 0,1 *M* розчину натрій гідроксиду на об'єм 1 *M* розчину; *W* – вологість борошна, %; *Z* – поправочний коефіцієнт, що враховує систематичну погрішність вимірювань, який дорівнює 0,91 – для вівсяного та гречаного борошна і 0,94 – для інших сортів борошна.

За остаточний результат вимірювання кислотності приймають середнє арифметичне значення результатів двох паралельних визначень, розбіжності між якими не повинні перевищувати 0,2 – для вівсяного та гречаного борошна, і 0,1 – для рисового борошна. Тривалість визначення залежно від величини кислотності становить 4...8 хв.

Визначення кислотності яєчного порошку. Методика визначення ґрунтується на кондуктометричному титруванні водного розчину яєчного порошку розчином натрій гідроксиду. Величина кислотності яєчного порошку зумовлена наявністю в ньому значної кількості амінокислот, загальний вміст яких може сягати 40 і більше грам у 100 г продукту.

Наважку яєчного порошку масою 5 ± 0,0002 г розтирають у ступці з незначним об'ємом дистильованої води протягом 3...5 хв. Після чого пробу кількісно переносять у мірну колбу ємністю 250 мл і доводять водою до мітки. Колбу закривають пробкою і екстрагують протягом 25...30 хв на віброзмішувачі. Піпеткою відбирають 20 мл прозорого екстракту, поміщають його в кондуктометричну комірку, додають 20 мл дистильованої води і при безперервному помішуванні титрують 0,01 *M* розчином натрій гідроксиду. Після додання кожної порції титранту, об'єм якої повинен знаходитися в інтервалі 0,1...0,5 мл, реєструють показання кондуктометра. Далі будують криву кондуктометричного титрування в координатах «*W* – *V*_{NaOH}». По перелому на графіку знаходять еквівалентний об'єм NaOH, що пішов на титрування.

Кислотність яєчного порошку розраховують за формулою:

$$K = \frac{V_1 \cdot V_2 \cdot 100}{10 \cdot V_3 \cdot m}$$

де *K* – кислотність яєчного порошку, г;

*V*₁ – об'єм мірної колби, мл;

V_2 – об'єм розчину NaOH, що пішов на титрування, мл;
 V_3 – об'єм екстракту, узятий для титрування, мл;
 m – маса проби досліджуваного продукту, г;
100 – коефіцієнт перерахунку кислотності на 100 г продукту;
10 – коефіцієнт перерахунку концентрації розчину натрій гідроксиду з 0,01 моль/л на 0,1 моль/л.

Завдання для самостійної роботи

1. У чому полягає суть методу потенціометрії? Як він застосовується у хімії? Описати метод визначення рН за допомогою воднево-хлоро-срібного елемента. Навести схематичний запис елемента, електродні реакції та формулу для розрахунку рН.

2. Які електроди використовують як індикатори (електроди визначення) при вимірюванні рН-розчинів? Дати характеристику цих електродів. Які переваги має метод потенціометричного визначення рН порівняно з іншими методами?

3. Які електроди використовують як електроди порівняння або стандартні електроди при вимірюванні рН-розчинів? Дати характеристику цих електродів.

Література:

1. Пустовіт С. В. Фізико-хімічні методи дослідження [Текст] : метод. вказівки / С. В. Пустовіт ; Полт. держ. пед. ун-т ім. В. Г. Короленка, Каф. хімії та методики викладання хімії. – Полтава : ПДПУ, 2006. – 11 с. с .

2. Гаркович О. Основи фізико-хімічних методів аналізу [Текст] / О. Гаркович, Г. Джурка. – Полтава : Полтав. держ. пед. ун-т ім. В.Г. Короленка, 2001. – 124 с.

3. Речицький О.Н. Навчально-методичні рекомендації до лабораторних занять з фізико-хімічних методів аналізу / Речицький О.Н. – Херсон: ХДУ, 2004 – 36 с.

4. Зінчук В.К. Фізико-хімічні методи аналізу / В.К. Зінчук, Г.Д. Левицька, Л.О. Дубенська. – Львів: ЛНУ, 2008. –

5. Іващенко О.Д. Хімія і методи дослідження сировини і матеріалів [Текст] : навчальний посібник для ВНЗ / О.Д. Іващенко, Ю.Б. Нікозяць, В.І. Дмитренко – К.:Знання, 2011. - 606с.

6. O.V. Khorolskyi, A.V. Kryvoruchko NON-TRIVIAL BEHAVIOR OF THE ACID-BASE BALANCE OF PURE WATER NEAR THE TEMPERATURE OF ITS DYNAMIC PHASE TRANSITION // Ukrainian Journal of Physics. – 2021. – Том 66 № 11. – С. 972–977.

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ 7

ТЕМА. ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

Мета: формування у студентів систему знань про потенціометричне титрування.

Обладнання та реактиви: лабораторний вимірювач 86555, ареометр, термометр, терези технічні, розчини оцтової кислоти: 1 %, 5 %, 10 %, 20 %, стакани мірні, 100 мл – 4 шт.

ПЛАН ЗАНЯТТЯ

Перевірка рівня засвоєння студентами основних теоретичних положень з теми заняття.

1. Метод потенціометричного титрування, можливості методу.
2. Способи визначення точки еквівалентності при потенціометричному титруванні.
3. Види кривих потенціометричного титрування.
4. Який вигляд мають інтегральна та диференційна криві потенціометричного титрування сильної кислоти? Пояснити хід кривих. У чому полягають переваги методу потенціометричного титрування?
5. Як за допомогою методу потенціометричного титрування можна визначити концентрацію слабкої кислоти? Які електроди необхідно взяти для цього? Навести схематичний запис елемента.
6. Який вигляд матимуть інтегральна та диференційна криві титрування:
а) слабкої кислоти; б) суміші сильної та слабкої кислот? Пояснити хід кривих.

Лабораторна частина

Стислий виклад теоретичного матеріалу

Потенціометричне титрування - спосіб визначення об'єму титранта, витраченого на титрування визначуваної речовини в аналізованому розчині, шляхом вимірювання ЕРС (в процесі титрування) за допомогою гальванічного ланцюга, складеного з індикаторного електрода і електрода порівняння. При потенціометричному титруванні аналізований розчин, що знаходиться в електрорхімічній ячійці, титрують відповідним титрантом, фіксуючи кінець титрування по різкій зміні ЕРС ланцюга - потенціалу індикаторного електрода, який залежить від концентрації відповідних іонів і різко змінюється в точці еквівалентності.

Вимірюють зміну потенціалу індикаторного електрода в процесі титрування залежно від об'єма доданого титранта. За отриманими даними будують криву потенціометричного титрування і за цією кривою визначають об'єм витраченого титранта в ТЕ.

При потенціометричному титруванні нема потреби у використанні індикаторів, що змінюють забарвлення поблизу ТЕ.

Електродну пару (електрод порівняння і індикаторний електрод) складають так, щоб потенціал індикаторного електрода залежав від концентрації іонів, які беруть участь або утворюються в реакції, яка протікає при титруванні. Потенціал електрода порівняння під час титрування повинен залишатись постійним. Обидва

електроди встановлюють безпосередньо в електрохімічній комірці або поміщають в окремі сосуди з струмопровідними розчинами (індикаторний електрод - в аналізований розчин), які з'єднують електролітичним містком, заповненим індиферентним електролітом.

Титрант додають рівними порціями, кожного разу вимірюючи різницю потенціалів. В кінці титрування (поблизу TE) титрант додають по краплях, також вимірюючи різницю потенціалів після додавання чергової порції титранта.

Різницю потенціалів між електродами вимірюють, використовуючи високоомні потенціометри.

Криві потенціометричного титрування. Крива потенціометричного титрування - графічне зображення зміни ЕРС електрохімічної комірки в залежності від об'єму доданого титранту.

Криві потенціометричного титрування будують в різних координатах:

- криві титрування в координатах ЕРС – об'єм титранта $E-V(T)$ (іноді такі криві називають інтегральними кривими титрування);

- диференціальні криві титрування - у координатах $dE/dV-V(T)$ і $d^2E/d^2V-V(T)$;

- криві титрування за методом Грана - в координатах $\frac{\Delta E}{\Delta V}-V(T)$, де E - ЕРС потенціометричної комірки, $V(T)$ - об'єм доданого титранта, ΔE - зміна потенціала, що відповідає додаванню ΔV титранта/ На рисунку 1 схематично представлені різноманітні типи кривих потенціометричного титрування.

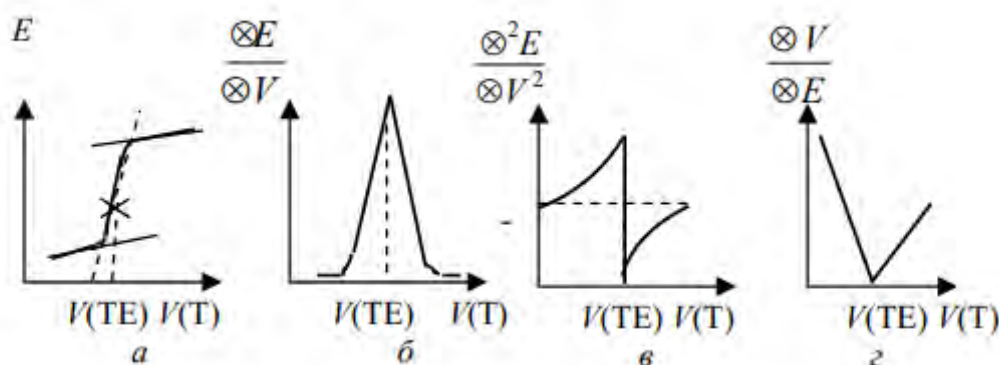


Рисунок 1/ – Типи кривих потенціометричного титрування (E – вимірювана ЕРС, $V(T)$ – об'єм доданого титранта, $V(TE)$ – об'єм титранта, доданого в точці еквівалентності): а – крива титрування в $V(T)$; б, в – диференціальні криві титрування; г – крива – координатах E титрування за методом Грана.

За побудованими кривими титрування визначають об'єм титранта $V(TE)$ в точці еквівалентності TE , як це показано на рисунку 10. Метод потенціометричного титрування універсальний, його можна застосовувати для індикації кінця титрування в усіх типах титрування: кислотно-основному, окислювально-відновному, комплексіметричному, осаджувальному, при титруванні в неводних середовищах. В якості індикаторних застосовують скляний, ртутний, іон-селективні, платиновий, срібний електроди, а в якості електродів порівняння - каломельний, хлорсрібний, скляний.

Метод володіє високою точністю, великою чутливістю: дозволяє проводити титрування в мутних, забарвлених, неводних середовищах, окремо визначати

компоненти суміші в одному аналізованому розчині, наприклад, окремо визначати хлорид- і йодид- іони при аргентометричному титруванні.

Методом прямої потенціометрії проводять контроль кислотності розчинів. Метод потенціометричного титрування відрізняється універсальністю (підходить для усіх типів титрування за реакцією, яку покладено в основу титрування, а також для титрування в неводному середовищі), володіє високою селективністю (титрування можна проводити в мутних і забарвлених середовищах; метод дозволяє відтитрувати окремі компоненти сумішей).

Порядок виконання роботи:

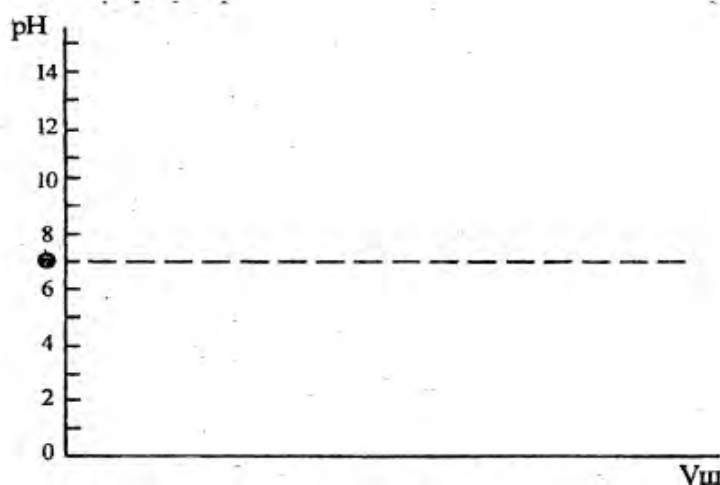
Робота 1. Провести потенціометричне титрування.

Дослід 1. Потенціометричне титрування кислот.

У стаканчик за допомогою піпетки поміщають 10,0 мл кислоти невідомої концентрації. У розчин занурюють електрод і з бюретки порціями по 0,5 мл додають 0,1 м розчин NaOH. Після додавання кожної порції розчин перемішують і за шкалою приладу фіксується значення рН: На початку титрування зміна рН буде незначною, потім при додаванні певної кількості титранту буде спостерігатися різкий стрибок і знову незначна зміна рН. Титрування припиняють і дані записують в таблицю за формою:

№ п/п	Vлугу, мл	pH
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		

За графіком визначаємо еквівалентний обсяг лугу (V_{екв.})



Розраховують вихідну концентрацію кислоти:

$$N_{\text{к-ты}} = \frac{N_{\text{щ}} \cdot V_{\text{екв}}}{V_{\text{к-ты}}}$$

Дослід 2. Визначення вмісту хлоридної та борної кислоти в суміші методом рН-метричного титрування.

Роздільне визначення сильної (HCl) та слабкої (H₃BO₃) кислот ґрунтується на великій різниці їх ступенів дисоціації. Сильна хлоридна кислота повністю дисоціює у водному розчині, слабка одноосновна борна кислота у водному розчині дисоціює не повністю, $K_{\text{дис.}} = 5,8 \cdot 10^{-10}$ ($pK_{\text{дис.}} = 9,24$). Титрування таких слабких кислот у водному розчині в присутності кислотно-основних індикаторів практично неможливе. Відомо, що борна кислота утворює з багатоатомними спиртами (гліцерин, манніт та інші) асоціати, які мають більш сильно виражені кислотні властивості. Це дає можливість проводити титриметричне визначення борної кислоти, як в індивідуальному розчині, так і в суміші з сильними кислотами.

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

Спеціальні прилади, реактиви, посуд

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

Порядок виконання роботи

Підготувати до роботи рН-метр згідно інструкції.

Встановлення потенціалів точок еквівалентності. В стакан, ємністю 100 мл, вносять по 5 мл розчинів хлороводневої та борної кислот, обережно опускають якір магнітної мішалки, занурюють електроди. Суміш розбавляють дистильованою водою з таким розрахунком, щоб вона покрила електроди. Титрують суміш кислот стандартним розчином NaOH, додаючи його порціями по 0,5 мл до досягнення значення рН точки еквівалентності хлороводневої кислоти (стрибка значень рН на мілівольтметрі приладу).

Після цього в розчин додають 10 мл гліцерину і продовжують титрувати до досягнення другого стрибка рН. Після цього знімають ще 3-4 точки. Дані заносять в таблицю:

VNaOH, мл	pH

За отриманими результатами будують графік в координатах „рНсуміші - VNaOH”. З графіка визначають (як точку максимального нахилу) рН кінцевої точки титрування кожної з кислот.

Виконання індивідуального завдання

Завдання 1. Дослідження невідомої суміші.

Контрольну задачу отримують в мірну колбу на 100 мл та розбавляють водою до мітки. Аліквотну частину (10,0 мл) переносять в стакан об'ємом 50 мл, додають дистильовану воду, так щоб електроди були занурені в розчин, і титрують як описано вище стандартним розчином NaOH до досягнення рН

першої точки еквівалентності (порціями по 2-3 мл, біля точки еквівалентності - по 1-2 краплині). Після цього додають в розчин 10 мл гліцерину і продовжують титрувати до досягнення другої точки еквівалентності. Вміст кислот у суміші (в $\text{мл}\cdot\text{г}^{-1}$) розраховують за формулами:

$$\text{HCl } g = \frac{N \cdot V_1 \cdot E_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{заг}}}{1000 \cdot V_{\text{ал}}},$$

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

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

Дослід повторюють тричі і обробляють результати методами математичної статистики.

Завдання для самостійної роботи

Завдання 1. Розв'язати 4 задачі. Номера завдань, які повинен виконати студент, визначаються за таблицею. Порядковий номер студента в списку групи відповідає № з/п у таблиці (табл. 1). Кожна наступна задача визначається шляхом доавання до № з/п у таблиці кількості студентів у групі.

Задача. Наважку сплаву m г розчинили в кислоті і після відповідної обробки довели об'єм розчину до V мл. Визначте масову частку срібла у сплаві, якщо дані потенціометричного титрування зі срібним електродом V_1 мл досліджуваного розчину розчином натрій хлориду з молярною концентрацією C_{NaCl} (моль/л) наступні*:

№	m , г	V , мл	V_1 , мл	C_{NaCl} , моль/л	V_{NaCl} , мл	E , мВ
1.	2,2893	100,0	25,0	0,1150	18,0	670
2.	1,9700	50,0	25,0	0,1500	19,0	655
3.	2,0130	100,0	10,0	0,1125	19,2	630
4.	2,5500	200,0	10,0	0,1225	19,3	600
5.	2,6750	250,0	25,0	0,1422	19,4	565
6.	1,8940	100,0	50,0	0,3350	19,5	490
7.	1,9552	200,0	50,0	0,2550	20,0	450
8.	2,0459	100,0	50,0	0,1450	21,0	430
					22,0	410
9.	2,4873	200,0	100,0	0,2450	16,0	590
10.	2,3339	100,0	50,0	0,1595	17,0	570
11.	2,4312	100,0	25,0	0,2500	18,0	545
12.	2,2219	100,0	50,0	0,1998	18,1	515
13.	1,7549	50,0	10,0	0,1120	18,2	480
14.	1,9875	50,0	25,0	0,2675	18,3	430

15.	2,8230	100,0	25,0	0,2750	18,5	405
16.	2,4587	50,0	10,0	0,1154	19,0	370
17.	2,3126	100,0	50,0	0,3265	20,0	330
					21,0	310
18.	1,4570	50,0	10,0	0,2598	13,0	460
19.	2,2035	100,0	25,0	0,3220	14,0	435
20.	2,2659	250,0	50,0	0,2375	14,1	420
21.	1,6398	50,0	10,0	0,2320	14,2	350
22.	2,0545	100,0	25,0	0,1364	14,3	310
23.	2,7387	200,0	50,0	0,1778	14,5	290
24.	1,5588	50,0	10,0	0,1840	15,0	255
					16,0	240
25.	2,0325	100,0	50,0	0,2185	19,0	510
26.	2,4943	250,0	10,0	0,2940	20,0	490
27.	1,6843	200,0	100,0	0,1678	20,1	450
28.	2,0535	100,0	25,0	0,1222	20,2	390
29.	2,9321	50,0	50,0	0,2355	20,5	340
30.	1,9652	100,0	25,0	0,2210	21,0	315
					22,0	300

**Для визначення еквівалентного об'єму побудуйте диференційний графік потенціометричного титрування в координатах $\Delta E/\Delta V_{NaCl} - V_{NaCl}$.*

Рекомендовані джерела інформації

1. Пустовіт С. В. Фізико-хімічні методи дослідження [Текст]: метод. вказівки / С. В. Пустовіт; Полт. держ. пед. ун-т ім. В. Г. Короленка, Каф. хімії та методики викладання хімії. – Полтава: ПДПУ, 2006. – 11 с. с.

2. Гаркович О. Основи фізико-хімічних методів аналізу [Текст] / О. Гаркович, Г. Джурка. – Полтава: Полтав. держ. пед. ун-т ім. В.Г. Короленка, 2001. – 124 с.

3. Речицький О.Н. Навчально-методичні рекомендації до лабораторних занять з фізико-хімічних методів аналізу / Речицький О.Н. – Херсон: ХДУ, 2004 – 36 с.

4. Безпальченко В.М. Методичні рекомендації та індивідуальні завдання для самостійної роботи студентів та підготовки до модульного і підсумкового контролю з дисципліни "Аналітична хімія (Фізико-хімічні методи аналізу)" напряму підготовки 6.051701 – харчові технології та інженерія, галузі знань 0517 – харчова промисловість та переробка сільськогосподарської продукції факультету технологій і дизайну

5. O.V. Khorolskyi, A.V. Kryvoruchko NON-TRIVIAL BEHAVIOR OF THE ACID-BASE BALANCE OF PURE WATER NEAR THE TEMPERATURE OF ITS DYNAMIC PHASE TRANSITION // Ukrainian Journal of Physics. – 2021. – Том 66 № 11. – С. 972–977.

6. Криворучко А. В. Пектини як природні сорбенти / А. В. Криворучко, Д.О. Стрижак // Біорізноманіття: теорія, практика, формування

здоров'язбережувальної компетентності у школярів та методичні аспекти вивчення у закладах освіти : матеріали Всеукр. наук.-практ. онлайн-конф. (присвячена пам'яті видатного вченого ботаніка П.Є. Сосіна) (30 жовтня 2020 р., м. Полтава) ; Полтав. нац. пед. ун-т імені В. Г. Короленка / За заг. ред. проф. Гриньової М.В. Полтава, 2020. - С. 289-291.

7. Стрижак С.В., Криворучко А.В. Спектрофотометричне визначення вітаміну в 12 у продуктах харчування / С. В. Стрижак, А. В. Криворучко // Біологічні, медичні та науково-педагогічні аспекти здоров'я людини. Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції / За загальною редакцією проф. Пилипенка С. В. — Полтава: Астроя, 2020. - С. 59-61.

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ 8

ТЕМА. ВИМІРЮВАННЯ МАСОВОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ АБО МАСОВОЇ ЧАСТКИ НІТРАТІВ

Мета: опанування методики визначення вмісту нітратів у різних об'єктах.

Обладнання та реактиви: нітратомір, розчин фону, (0,5 М розчин K_2SO_4 або алюмокалієвієвих галунів). Калій нітрат, (вихідний 0,100 М стандартний розчин KNO_3 (100 см³) готують розчиненням 1,011 г сухого препарату у 0,5 М розчині K_2SO_4), Робочі стандартні розчини 10-2-10-5 М KNO_3 готують послідовним розведенням розчином фону, починаючи з вихідного, скляні стакани на 100 см³, мірні піпетки на 10 см³, мірні колби на 100 см³.

ПЛАН ЗАНЯТТЯ

Перевірка рівня засвоєння студентами основних теоретичних положень з теми заняття.

1. Який метод застосований у лабораторній роботі для визначення вмісту нітратів у продуктах харчування?
2. Як відбувається підготовка продуктів для аналізу?
3. Який документ визначає гранично допустиму концентрацію нітратів в рослинних продуктах?

Лабораторна частина

Стислий виклад теоретичного матеріалу

Суть методу зводиться до того, що нітрати екстрагуються з рослинної продукції 1% розчином алюмокалієвих квасків із наступним вимірюванням масової частки або прямим вимірюванням масової концентрації нітратів нітратоміром у воді, соках, коктейлях.

Цей метод використовують у випадку, коли вміст хлоридів у пробі менший за вміст нітратів більш ніж у 50 разів. У зв'язку з цим не можна використовувати цей метод для вимірювання концентрації нітратів у солоних огірках, солоних томатах і т.д.

Найменше значення масової концентрації та масової частки, що визначається за допомогою приладу, 3 мг/дм³ і 18 мг/кг відповідно.

Порядок виконання роботи:

Робота 1. Вимірювання масової концентрації або масової частки нітратів у продуктах рослинного походження

1. Приготування розчину алюмокалієвих квасків із масовою часткою 1%
10 г алюмокалієвих квасків зважити з точністю до другого десяткового знаку, перенести у мірну колбу розміром 1000 см³, розчинити дистильованою водою і довести об'єм розчину водою до мітки.

Розчин зберігати у склянці з притертою пробкою не більше 1 року. При помутнінні або з'явленні осадку приготувати новий розчин.

2. Приготування розчину алюмокалієвих квасків із масовою часткою 1% для вимірювання вмісту нітратів у рослинах сімейства хрестоцвітих (капуста, редис, редька і т. і.)

10 г алюмокалієвих квасків зважити з точністю до другого десяткового знаку, перенести в мірну колбу розміром 1000 см³, розчинити дистильованою водою і

додати у цю колбу 1,0 г калій перманганату. Потім додати 0,6 мл концентрованої сульфатної кислоти. Отриману суміш перемішати до розчинення всіх компонентів і долити дистильованою водою до мітки на колбі.

Розчин зберігати у склянці з притертою пробкою не більше 1 року. При помутнінні або появі осаду приготувати новий розчин.

3. Приготування основного розчину калій нітрату з молярною концентрацією $c_{\text{KNO}_3} = 0,1$ моль/дм³ ($p_{\text{cNO}_3} = 1$)

10,11 г азотнокислого калію, висушеного за температури

100...105° С до постійної маси, розчинити в розчині алюмокалієвих квасків у мірній колбі розміром 1000 см³ і довести об'єм розчину до мітки.

Розчин зберігати у склянці з притертою пробкою не більше 1 року. При помутнінні або появі осаду приготувати новий розчин.

4. Приготування стандартних зразків вмісту NO₃⁻ із відомою молярною концентрацією нітратів

Стандартні зразки готують з основного розчину нітрату калію концентрації $c_{\text{KNO}_3} = 0,1$ моль/дм³. Для розбавлення використовують розчин алюмокалієвих квасків.

Розбавити розчин концентрації $c_{\text{KNO}_3} = 0,1$ моль/дм³ в 10 раз і приготувати розчин концентрації $c_{\text{KNO}_3} = 0,01$ моль/дм³ ($p_{\text{cNO}_3} = 2$).

Розбавити розчин концентрації $c_{\text{KNO}_3} = 0,01$ моль/дм³ в 10 раз і приготувати розчин концентрації $c_{\text{KNO}_3} = 0,001$ моль/дм³ ($p_{\text{cNO}_3} = 3$).

Аналогічним розбавленням приготувати розчин концентрації $c_{\text{KNO}_3} = 0,0001$ моль/дм³ ($p_{\text{cNO}_3} = 4$).

Стандартні зразки на далі використовувати для градування приладу та контролю працездатності йоноселективного електрода.

5. Підготовка нітрат-селективного та допоміжного хлорсрібного електродів до роботи

Нітрат-селективний та допоміжний хлорсрібний електроди готують до роботи згідно з паспортами на них.

Між вимірюваннями нітратний електрод зберігають у розчині KNO₃ із $p_{\text{cNO}_3} = 3$. Після закінчення роботи нітратний електрод зберігають у сухому стані з надітим ковпачком. Перед наступним використанням електрод на 10...15хв замочують у розчині KNO₃ із $p_{\text{cNO}_3} = 2$. Якщо електрод зберігається в сухому стані більше двох тижнів, необхідно перед використанням підготувати електрод. Допоміжний хлорсрібний електрод зберігають у насиченому розчині KCl або в сухому стані.

Якщо опір допоміжного електрода завищений, що проявляється у нестійких показах приладу, то виконують 3 рази обробку електрода, яка зводиться до заглиблення електрода на 60...70 мм у дистильовану киплячу воду, на час до 15хв із подальшим зануренням у воду з кімнатною температурою.

Гумову пробку в корпусі хлорсрібного електрода відкривають на час вимірювання. При зберіганні електрода отвір закривають.

6. Підготовка приладу до роботи:

виконати градування приладу;

значення крутизни характеристики електрода, визначене під час градуювання, повинно відповідати значенню, що приведене в таблиці 4.4 для температури градуювання. Якщо отримане значення крутизни відрізняється від зазначеного більше ніж на:

–%, то перевірити правильність приготування стандартних зразків та готовність електродів до роботи;

перед зануренням у пробу ретельно відмити електроди у дистильованій воді та промокнути фільтрувальним папером;

виконати контрольні вимірювання ρcNO_3^- у трьох стандартних зразках із показником $\rho\text{cNO}_3^- = 4$, $\rho\text{cNO}_3^- = 3$, $\rho\text{cNO}_3^- = 2$. Електроди занурюють у розчин для вимірювання перед натисканням кнопки ПУСК. Прилад готовий до роботи, коли виміряні значення ρcNO_3^- відрізняються від значень ρcNO_3^- стандартного зразка не більш ніж на $\pm 0,02$;

у випадку, коли ця вимога не виконується, задають більший час вимірювання і повторюють всі підготовчі операції спочатку;

протягом дня, якщо температура досліджуваної проби або стандартного зразка відрізнялася від температури, за якої проводилось попереднє градуювання приладу більше ніж на $\pm 1^\circ \text{C}$, необхідно проводити градуювання приладу за нових умов.

7. Відбір і підготовка проб

Відбір проб проводять згідно нормативної документації.

8. Підготовка проб коренеплодів та клубне-плодів, кавунів, динь, огірків, томатів та іншої рослинної продукції (крім хрестоцвітих) до аналізу.

10 г подрібненої на тертушці рослинної продукції переносять у хімічний стакан об'ємом 100 см³, доливають 50 см³ розчину алюмокалієвих квасків, перемішують протягом трьох хвилин і вимірюють концентрацію нітрат йонів.

Таблиця 5

Залежність крутизни електродної характеристики від температури

t, °C	16	18	20	22	24	26	28
крутизна характеристики, мВ/ ρcNO_3^-	54,2	54,6	55	55,4	55,8	56,2	56,6

Підготовка проб хрестоцвітих до аналізу

10 г подрібнених хрестоцвітих переносять у хімічний стакан об'ємом 100 см³, доливають 50 см³ розчину алюмокалієвих квасків, перемішують за допомогою магнітного перемішувача протягом 3...5хв і, не перестаючи перемішувати, добавляють по каплях 30% розчин пероксиду водню (2...3 каплі) до знебарвлення суспензії і вимірюють концентрацію нітрат йонів.

9. Підготовка сушених овочів чи фруктів

9 г сушених овочів чи фруктів поміщають у плоскодонну чи конічну колбу, доливають 100 см³ розчину алюмокалієвих квасків, нагрівають на водяній бані до розм'якшення продукту (близько 5хв), охолоджують до кімнатної температури і струшують протягом 5хв.

10. Підготовка соків, коктейлів, води

Перший спосіб. Вимірювання виконують без розведення, добавляють 1 г алюмокалієвих квасків на 100 г продукту.

Другий спосіб. Вимірювання виконують безпосередньо без розведення і без додавання 1 г алюмокалієвих квасків на 100 г продукту. Але для цього виконують градування приладу за стандартними зразками, приготовленими без застосування алюмокалієвих квасків. Стандартні розчини готують на дистильованій воді по наведеній вище методиці. У цьому варіанті градування замість показника концентрації ($p\text{cNO}_3$), що приймає значення 4,00; 3,00; 2,00 відповідно до молярної концентрації розчину, використовують показник, що відповідно мають значення 4,01; 3,02; 2,05.

Вимірювання масової частки (масової концентрації) нітратів

Натискати кнопку РЕЖИМ поки не з'явиться на табло повідомлення – КОНЦЕНТРАЦІЯ.

Натиснути кнопку ПУСК. Вибрати кнопкою РЕЖИМ ознаку вологості продукту, з якого виготовлена проба – «В1», «В2», «В3».

«В1» означає, що вимірювання виконують у пробі з продукту, що містить до 80% води.

«В2» означає, що вимірювання виконують у пробі з продукту, що містить до 90% води.

«В3» означає, що вимірювання виконують у пробі води, соку чи коктейлю (до 100% води).

Занурити електроди в пробу й натиснути кнопку ПУСК. По закінченню вимірювання на табло з'явиться значення концентрації, мг/кг (мг/дм³).

Натиснути кнопку ПУСК, щоб закінчити вимірювання.

Обробка результатів

Результати вимірювань масової частки нітратів у «мг/кг» чи масової концентрації у «мг/дм³» занести в протокол досліджень якості продуктів.

За кінцевий результат прийняти результат одного вимірювання. Отриманий результат порівняти з гранично допустимими рівнями нітратів, що приведені в нормативній документації і зробити висновок щодо якості продукту.

Виконання індивідуального завдання

Завдання 1. Іонометричне визначення нітрат-іонів у добривах

Для визначення нітратів в промислових та інших об'єктах широкого поширення набули потенціометричні (іонометричні) методи з використанням нітрат-селективних електродів. Визначенню нітратів не заважають хлориди (до 300 мг/дм³), сульфати, фосфати, карбонати та ряд інших іонів. Завишають результати йодиди, борфториди, перхлорати.

Методика аналізу. 1,000 г зразка добрива розчиняють у розчині фону і доводять останнім об'єм до 100 см³. В одержаній пробі вимірюють активність нітрат-іонів, шляхом занурення електродів у розчин. Вміст нітратів-іонів у пробі знаходять за градувальним графіком. Побудова градувального графіку. Для побудови градувального графіку використовують значення ЕРС, виміряні в стандартних розчинах KNO_3 (0,1; 0,01; 0,001; 0,0001; 0,00001 М). Графік будують в координатах: $E(\text{мВ}) = f(-\lg[\text{NO}_3^-])$, з якого оцінюють крутизну електродної функції використаного нітрат-селективного електроду.

Розрахунки. Вміст нітратів в зразку X (у %), розраховують за формулою:

$$X = \frac{C_{NO_3} \cdot 62 \cdot V_k}{m} \cdot 100\%$$

де C_{NO_3} - концентрація нітрату у витяжці, моль/л, $pNO_3 = -\lg C_{NO_3}$, 62 - молярна маса нітрат іону, V_k об'єм колби у dm^3 , m – маса проби.

Завдання для самостійної роботи

1. Охарактеризуйте метод визначення нітратів в рослинній сировині.
2. Назвіть допустимий вміст нітратів і нітритів у продуктах харчування. Як розподіляються нітрати у різних видах і органах рослин? Як впливає попередня теплова обробка на вміст нітратів у харчових продуктах? Як впливає на вміст нітратів в овочах кулінарна обробка? Як впливає заморожування на вміст нітратів?

Рекомендовані джерела інформації

1. Пустовіт С. В. Фізико-хімічні методи дослідження [Текст]: метод. вказівки / С. В. Пустовіт; Полт. держ. пед. ун-т ім. В. Г. Короленка, Каф. хімії та методики викладання хімії. – Полтава: ПДПУ, 2006. – 11 с. с.
2. Гаркович О. Основи фізико-хімічних методів аналізу [Текст] / О. Гаркович, Г. Джурка. – Полтава: Полтав. держ. пед. ун-т ім. В. Г. Короленка, 2001. – 124 с.
3. Речицький О. Н. Навчально-методичні рекомендації до лабораторних занять з фізико-хімічних методів аналізу / Речицький О. Н. – Херсон: ХДУ, 2004 – 36 с.
4. Безпальченко В. М. Методичні рекомендації та індивідуальні завдання для самостійної роботи студентів та підготовки до модульного і підсумкового контролю з дисципліни "Аналітична хімія (Фізико-хімічні методи аналізу)" напряму підготовки 6.051701 – харчові технології та інженерія, галузі знань 0517 – харчова промисловість та переробка сільськогосподарської продукції факультету технологій і дизайну
5. O.V. Khorolskyi, A.V. Kryvoruchko NON-TRIVIAL BEHAVIOR OF THE ACID-BASE BALANCE OF PURE WATER NEAR THE TEMPERATURE OF ITS DYNAMIC PHASE TRANSITION // Ukrainian Journal of Physics. – 2021. – Том 66 № 11. – С. 972–977.
6. Криворучко А. В. Пектини як природні сорбенти / А. В. Криворучко, Д. О. Стрижак // Біорізноманіття: теорія, практика, формування здоров'язбережувальної компетентності у школярів та методичні аспекти вивчення у закладах освіти: матеріали Всеукр. наук.-практ. онлайн-конф. (присвячена пам'яті видатного вченого ботаніка П. Є. Сосіна) (30 жовтня 2020 р., м. Полтава); Полтав. нац. пед. ун-т імені В. Г. Короленка / За заг. ред. проф. Гриньової М. В. Полтава, 2020. - С. 289-291.
7. Стрижак С. В., Криворучко А. В. Спектрофотометричне визначення вітаміну в 12 у продуктах харчування / С. В. Стрижак, А. В. Криворучко // Біологічні, медичні та науково-педагогічні аспекти здоров'я людини. Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції / За загальною редакцією проф. Пилипенка С. В. — Полтава: Астроя, 2020. - С. 59-61.

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ 9.

ТЕМА: ЗАХИСТ ПРОЕКТІВ. МОДУЛЬНА КОНТРОЛЬНА РОБОТА

Мета: навчити студентів коротко, чітко та грамотно презентувати результати науково-дослідної роботи, проводити її аналіз.

Перевірка рівня засвоєння студентами основних теоретичних положень з теми заняття

1. Критерії оцінювання науково-дослідницьких робіт за складністю, науковістю, повнотою розкриття теми, аргументованістю висновків, актуальністю теми та елементам творчості, стилем, грамотністю, якістю оформлення.
2. Критерії оцінювання захисту науково-дослідницьких робіт.

Практична частина

Завдання 1. Презентація-захист власного проекту науково-дослідної роботи
Проведення самоаналізу дослідницької діяльності.

Завдання 1. Написання МКР.

Завдання для самостійної роботи

Завдання 1. Підготуйте презентацію-захист проекту науково-дослідної роботи
Проведіть самоаналіз дослідницької діяльності.

Орієнтовна тематика індивідуальних навчально-дослідних завдань

1. Кількісне визначення йонів Al^{3+} у розчинах фотометричним методом
2. Фотоколориметричне визначення загального вмісту Феруму(II) і Феруму(III) у воді
3. Кількісне визначення у розчинах загального вмісту Sn^{2+} та $Sn(IV)$ колориметричним методом
4. Кількісне визначення $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ у технічному продукті фотоколориметричним методом
5. Кількісне визначення ZnO у фармацевтичному препараті фотометричним методом
6. Кількісне визначення у розчинах сумарного вмісту йонів Sb^{3+} та $Sb(V)$ фотометричним методом
7. Кількісне визначення $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ у технічному продукті фотометричним методом
8. Кількісне визначення титану діоксиду у білій глині колориметричним методом
9. Визначення вмісту SiO_2 та силікатів у фармацевтичному препараті фотометричним методом
10. Кількісне визначення хроматів і дихроматів у розчинах фотометричним методом
11. Кількісне визначення Мангану у піролюзиті фотометричним методом
12. Фотометричне визначення вмісту метанолу у водних розчинах
13. Визначення нітратів у різних об'єктах колориметричним методом
14. Фотоколориметричне визначення фосфатів у природних водах

15. Спектрофотометричне визначення у розчинні суміші барвників кристалічного фіолетового та діамантового зеленого
16. Фотометричне визначення в розчині 8-оксихіноліну
17. Фотоколориметричне визначення загального вмісту Іоду в біологічному матеріалі
18. Кількісне визначення домішок сполук Феруму в технічних препаратах фосфатів фотоколориметричним методом
19. Кількісне визначення амоніаку та солі амонію у природних водах фотометричним фенол-гіпохлоритним методом
20. Кількісне визначення резорцину у фармацевтичному препараті фотометричним методом
21. Кількісне визначення озону в повітрі фотометричним методом
22. Визначення концентрації етанолу у водних розчинах рефрактометричним методом
23. Визначення концентрації глюкози у водних розчинах рефрактометричним методом
24. Кількісне визначення вмісту аскорбінової кислоти у лікарських препаратах поляриметричним методом
25. Кількісне визначення вмісту глюкози і фруктози в меді поляриметричним методом
26. Визначення мікрокількостей йонів Al^{3+} у розчині флуоресцентним методом
27. Кількісне визначення тіаміну у фармацевтичному препараті флуорометричним методом
28. Визначення рибофлавіну у розчині флуорометричним методом
29. Визначення рН розчинів потенціометричним методом
30. Визначення вмісту у розчині Cu^{2+} -іонів за допомогою йон-селективних електродів

*Тематика проектів попередньо узгоджується з викладачем.

Рекомендовані джерела інформації

Основні:

1. Пустовіт С. В. Фізико-хімічні методи дослідження [Текст] : метод. вказівки / С. В. Пустовіт ; Полт. держ. пед. ун-т ім. В. Г. Короленка, Каф. хімії та методики викладання хімії. – Полтава : ПДПУ, 2006. – 11 с. с .
2. Гаркович О. Основи фізико-хімічних методів аналізу [Текст] / О. Гаркович, Г. Джурка. – Полтава : Полтав. держ. пед. ун-т ім. В.Г. Короленка, 2001. – 124 с.
3. Речицький О.Н. Навчально-методичні рекомендації до лабораторних занять з фізико-хімічних методів аналізу / Речицький О.Н. – Херсон: ХДУ, 2004 – 36 с.
4. Солодовнік Т. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу [Текст] : лаб. практикум / Т. В. Солодовнік ; Черкас. держ. технол. ун-т. - Черкаси : ЧДТУ, 2009. - 194 с. : рис., табл. - Бібліогр.: с. 191
5. Чмиленко, Ф.О. Посібник до вивчення курсу «Сучасні інструментальні методи аналізу» [Текст]/ Ф.О.Чмиленко, О.В.Гуртова. – Д.:РВВ ДНУ, 2015. – 24 с.
6. Аналітична хімія [Текст]: навч. посіб. / О.М.Гайдукевич [та ін.]. – Х.: Вид-во НФАУ, 2000. – 432 с.

Додаткові:

1. O.V. Khorolskyi, A.V. Kryvoruchko NON-TRIVIAL BEHAVIOR OF THE ACID-BASE BALANCE OF PURE WATER NEAR THE TEMPERATURE OF ITS DYNAMIC PHASE TRANSITION // Ukrainian Journal of Physics. – 2021. – Том 66 № 11. – С. 972–977.
2. Зінчук В.К. Фізико-хімічні методи аналізу / В.К. Зінчук, Г.Д. Левицька, Л.О. Дубенська. – Львів: ЛНУ, 2008. –
3. Іващенко О.Д. Хімія і методи аналізу сировини і матеріалів [Текст] : навчальний посібник для ВНЗ / О.Д. Іващенко, Ю.Б. Нікозять, В.І. Дмитренко – К.:Знання, 2011. - 606с.
4. Криворучко А. В. Пектини як природні сорбенти / А. В. Криворучко, Д. О. Стрижак // Біорізноманіття: теорія, практика, формування здоров'язбережувальної компетентності у школярів та методичні аспекти вивчення у закладах освіти : матеріали Всеукр. наук.-практ. онлайн-конф. (присвячена пам'яті видатного вченого ботаніка П.Є. Сосіна) (30 жовтня 2020 р., м. Полтава) ; Полтав. нац. пед. ун-т імені В. Г. Короленка / За заг. ред. проф. Гриньової М.В. Полтава, 2020. - С. 289-291.
5. Криворучко А. В., Шиян Н. І. Дослідницькі завдання з дисципліни «Фізико-хімічні методи дослідження» // XVI Менделєєвські читання: Збірник наукових праць Всеукраїнської науково-практичної конференції, (Полтава, 14-15 березня 2023 р.) / М-во освіти і науки України, Полтав. нац. пед. ун-т ім. В. Г. Короленка – Полтава: Редакційно-видавничий відділ ПНПУ імені В. Г. Короленка, 2023 – С. 113-115.
6. Криворучко А.В., Ковальчук Д.В. Визначення нітратів у питній воді деяких населених пунктів полтавського району // Матеріали II Міжнародної науково-практичної конференції «Якість та безпечність продукції у внутрішній і зовнішній торгівлі й торговельне підприємництво: сучасні вектори розвитку і перспективи», (Полтава,) 15 лютого 2023 року / ПДАУ, 2023. – С. 125-129.
7. Криворучко А.В., Ковальчук Д.В. Дослідження стабільності гелю «Хітозан гента» ХІМІЯ, БІОТЕХНОЛОГІЯ, ЕКОЛОГІЯ ТА ОСВІТА: Збірник матеріалів VII Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції (м. Полтава, 17-18 травня 2023 року). – Полтава, 2023. – С. 157-158.
8. Неділько С.А. Математичні методи в хімії / С.А. Неділько. – К.: Либідь, 2005
9. Стрижак С.В., Криворучко А.В. Спектрофотометричне визначення вітаміну в 12 у продуктах харчування / С. В. Стрижак, А. В. Криворучко // Біологічні, медичні та науково-педагогічні аспекти здоров'я людини. Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції / За загальною редакцією проф. Пилипенка С. В. — Полтава: Астроя, 2020. - С. 59-61.

Інформаційне забезпечення

1. Аналітична хімія. Теоретичні основи якісного та кількісного аналізу: навч.-метод. посібник / М.В. Шевряков, М.В. Повстяний, Б.В. Яковленко, Т.А. Попович.- Херсон: Атлант, 2011. – 404 с. URL: <http://ekhsuir.kspu.edu/handle/123456789/12092> 20.

2. Науковий журнал категорії А. French-Ukrainian Journal of Chemistry. Французько-Український хімічний журнал / Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Хімічний факультет. URL: <http://kyivtoulouse.univ.kiev.ua/journal/index.php/fruajc/issue/archive>
3. Науковий журнал категорії А. Journal of Chemistry and Technologie. Журнал хімії і технологій / Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара. URL: <http://chemistry.dnu.dp.ua/>
4. Науковий журнал категорії А. Journal of water chemistry and technology (Ukraine). Хімія і технологія води / Національна академія наук України, Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України). URL: <http://jwct.org.ua/uk/home-uk.html>
5. Науковий журнал категорії А. Питання хімії та хімічної технології / ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»). URL: <http://www.vhht.dp.ua/uk/opis-zhurnalu/>
6. Науковий журнал категорії Б. Ukrainian Chemistry Journal. Український хімічний журнал / Національна академія наук України, Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київський національний університет імені Тараса Шевченка). URL: <https://ucj.org.ua/index.php/journal/archives>
7. Науковий журнал категорії Б. Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія / Київський національного університету імені Тараса Шевченка. URL: <http://visnyk.chem.univ.kiev.ua/arhiv.htm>
8. Науковий журнал категорії Б. Вісник Одеського національного університету. Хімія / Одеський національний університет імені І. І. Мечникова. URL: <http://heraldchem.onu.edu.ua/issue/archive>
9. Науковий журнал категорії Б. Праці Наукового товариства ім. Шевченка (хімічні науки) / Наукове товариство ім. Шевченка, Західний науковий центр НАН України та МОН України. URL: <http://nfv.ukrintei.ua/view/60f02432d22007581b2da072>
10. Науковий журнал категорії Б. Проблеми хімії та сталого розвитку / Волинський національний університет імені Лесі Українки. URL: <http://journals.vnu.volyn.ua/index.php/chemistry/homepage>
11. Науковий журнал категорії Б. Хімія, технологія речовин та їх застосування / Національний університет «Львівська політехніка». URL: <https://science.lpnu.ua/uk/ctas>
12. Циганок Л.П. Аналітична хімія. Хімічні методи аналізу: навчальний посібник / Л.П.Циганок, Т.О.Бубель, А.Б.Вишнікін, О.Ю.Вашкевич; За ред. проф. Л.П.Циганок - Дніпропетровськ: ДНУ ім. О.Гончара, 2014.- 252 с. URL: http://library.dnu.dp.ua/Metodichki/analit_chimija.pdf
13. Наукова електронна бібліотека періодичних видань НАН України. URL: <http://dspace.nbuv.gov.ua/>
14. Шевряков М.В. Практикум з аналітичної хімії. Кількісний аналіз неорганічних та органічних речовин: навч. посіб. для студентів хімічних та фармацевтичних спеціальностей закладів вищої освіти. Вид. 2-е доп. Та пер. /

М.В. Шевряков, Г.О. Рябініна. Т.А. Попович. – Херсон: Олді-плюс, 2020.- 304с.
URL: http://ekhsuir.kspu.edu/handle/123456789/10717_21.

ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ 2.

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ 10

ТЕМА: ПРЯМА КОНДУКТOMETРІЯ.

Мета: формування у студентів системи знань про кондуктометрію, вивчення принципу роботи кондуктометра 86555, навчитися вимірювати питому електропровідність розчинів, загальний солевміст у зразках вод за допомогою кондуктометра 86555.

Обладнання та реактиви: стандартний розчин H_2SO_4 , 0,01 моль-екв.л⁻¹, стандартний розчин CuSO_4 , 0,01 моль-екв.л⁻¹, стандартний розчин NaOH , 0,01 моль-екв.л⁻¹, оцтова кислоти: 90%-на, розчин $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,2М, дистильована вода з CaCO_3 , кондуктометр 86555.

ПЛАН ЗАНЯТТЯ

Перевірка рівня засвоєння студентами основних теоретичних положень з теми заняття.

1. Який параметр вимірюють в кондуктометрії?
2. Чим зумовлена електропровідність розчинів? Що таке питома електропровідність? Від яких факторів і як вона залежить?
3. Що таке еквівалентна електропровідність? Як вона пов'язана з питоною електропровідністю? Від яких факторів і як вона залежить?
4. Класифікація кондуктометричних методів аналізу.
5. Що таке константа кондуктометричної комірки?
6. На якому рівнянні ґрунтується пряма кондуктометрія?
7. Як змінюються питома і еквівалентна електропровідність при збільшенні температури і концентрації?
8. Які електроди використовують у кондуктометрії?

Лабораторна частина

Стислий виклад теоретичного матеріалу

Кондуктометрія (від англ. conductivity – електропровідність і метрія – міряти) – електрохімічний метод аналізу, що ґрунтується на вимірюванні електропровідності розчинів. Електропровідність характеризує здатність речовин або їх розчинів проводити електричний струм під дією зовнішнього електричного поля. Електричний струм – це спрямований рух заряджених часток.

Розрізняють 2 види провідників струму:

– провідники 1 роду – метали. Струм в них створюється вільними електронами, перенесення яких здійснюється в напрямку від негативного до позитивного джерела струму;

– провідники 2 роду – розчини електролітів (кислоти, солі, основи), струм в яких переноситься іонами, що утворюються в результаті дисоціації електролітів. Під дією зовнішнього електричного поля катіони рухаються до негативно зарядженого електроду – катода, а аніони – до позитивно зарядженого електроду (анода).

Таким чином, метали мають електронну провідність, а розчини - іонну провідність. Швидкість руху іонів в розчинах порівняно зі швидкостями руху

електронів в металах мала, тому електрична провідність, наприклад, міді та срібла приблизно в 1000 000 разів більше провідності розчинів.

Електрична провідність (електропровідність) розчину (W) є величиною оберненою його електричному опору (R , Ом)

$$W = \frac{1}{R} \text{ (Ом}^{-1}\text{)}.$$

Питома електропровідність (κ – каппа) – це величина, обернена питомого опору (ρ):

$$\kappa = \frac{1}{\rho}.$$

Формула для питомої електропровідності:

$$\kappa = \frac{\ell}{S} \cdot \frac{1}{R}.$$

Вона вимірюється в $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$ (або $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) і дорівнює провідності 1 м розчину, що знаходиться між паралельними електродами на відстані 1 м один від одного та площею їх поверхні 1 м^2 . Більш зручною одиницею об'єму для практичного використання в лабораторних умовах є часткова одиниця виміру – кубічний сантиметр (см^3). Тоді питома електропровідність буде вимірюватися в $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ (або $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) і становитиме електричну провідність 1 см^3 розчину, що знаходиться між двома електродами з площею поверхні 1 см^2 і віддаленими один від одного на відстань 1 см.

Рівняння є головним для вимірів і розрахунків у прямій кондуктометрії.

Кондуктометрія включає **прямі методи** аналізу (використовувані, наприклад, в солемірах) і **непрямі** (наприклад, в газовому аналізі) із застосуванням постійного або змінного струму (низької і високої частоти), а також **хронокондуктометрію, низькочастотне і високочастотне титрування**.

Класифікація кондуктометричних методів аналізу:

- пряма кондуктометрія,
- низькочастотне титрування;
- високочастотне титрування.

Пряма кондуктометрія ґрунтується на безпосередньому вимірюванні електропровідності розчинів. Під час аналізу будують графік залежності електропровідності стандартного розчину від його концентрації. Користуючись цим графіком та результатами вимірювання електропровідності досліджуваного розчину знаходять концентрацію останнього. Вимірювання проводять на перемінному струмі. У комплект кондуктометра входить комірка, мішалка, амперметр. Кондуктометрична комірка являє собою скляну посудину з жорстко закріпленими в ній платиновими електродами. Чим меншою є електропровідність розчинів, тим більшою має бути площа поверхні електродів і меншою відстань між ними. Для визначення електропровідності необхідно знати константу комірки, величина якої залежить від площі електродів, відстані між ними, форми комірки, об'єму розчину і температури. Константу комірки визначають

вимірюючи в ній електропровідність стандартного розчину КСІ з відомим значенням електропровідності. Пряма кондуктометрія надає інформацію лише про загальний вміст іонів у розчині. Наявність в продуктах мінеральних домішок спотворює результати аналізу.

Правила техніки безпеки: При виконанні роботи слід дотримуватись загальних правил техніки безпеки при роботі в хімічній лабораторії. Звернути увагу на правила техніки безпеки з кислотами, лугами і електрообладнанням.

Порядок виконання роботи:

Робота 1. Ознайомитися з будовою, принципом дії та метрологічними характеристиками кондуктометра 86555.

Ознайомтеся з порядком роботи на кондуктометрі 8655. Інструкцію отримайте у викладача. Підготувати кондуктометр до роботи. Увімкніть прилад в мережу і занурте в розчини по черзі електроди. Щоб не внести в досліджуваний розчин інших речовин, електроди після кожного вимірювання слід промивати дистильованою водою і сушити фільтрувальним папером.

Заповніть таблицю

Модель приладу	
Наявність електродів	
Діапазон вимірювання електропровідності	
Точність вимірювання	
Наявність автоматичної/ ручної компенсації	
Калібрування	
Константа комірки електропровідності	

Провести градування кондуктометра за стандартним зразком електролітичної провідності 0,1413 См/м. Градуують кондуктометр за стандартним зразком електролітичної провідності 0,1413 См/м. Стандартний зразок електролітичної провідності 0,01 н КСІ (концентрація хлористого калію 0,7455 г/дм³, електролітична провідність 0,1413 См/м). Для цього промивають вимірювальну комірку дистильованою водою. Електроди занурюють у стандартний зразок електролітичної провідності і після встановлення показів кондуктометром виставляють на табло значення 0,1413 См/м. Вимірювальну комірку промивають водою і вносять у досліджуваний розчин.

Для вимірювання провідності Ви повинні вибрати один з приведених нижче діапазонів вимірювання:

0,0...200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ Мікросіменс на см

0,0...2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$

0,0...200 $\text{m}\mu\text{S}/\text{cm}$ Мілісіменс на см

0,0...200 $\text{m}\mu\text{S}/\text{cm}$

ПРИМІТКА: 1 mS/cm ($\text{m}\mu\text{S}/\text{cm}$) = 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ($\mu\text{S}/\text{cm}$)

Робота 2. Визначення залежності питомої електропровідності від природи електроліту.

Визначте електропровідність наступних речовин: дистильованої води, кип'яченої води, дистильованої води з CaCO_3 , водопровідної води, 0,2М $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Дослід проводити, як написано в досліді 2. Зробіть висновок про електропровідність досліджуваних речовин. Відмітьте, сильним, або слабким електролітом є та чи інша речовина. Чи дисоціюють на іони взяті речовини? Як впливають на електропровідність важкорозчинні речовини CaCO_3 і $\text{Ca}(\text{OH})_2$?

Таблиця 2.

Досліджуваний розчин	Температура, °С	Питома електропровідність, См/м
Дистильована вода		
Водопровідна вода		
Кип'ячена вода		
Дистильована вода з CaCO_3		
0,2М $\text{Ca}(\text{OH})_2$.		

Робота 3. Визначення залежності питомої електропровідності від різної концентрації оцтової кислоти.

Приготуйте розчини оцтової кислоти наступних концентрацій: 0,8%, 12%, 21%, 41% -ної по 100 мл з 90%-ної оцтової кислоти.

Увімкніть прилад в мережу і занурте в розчини по черзі електроди. Щоб не внести в досліджуваний розчин інших речовин, електроди після кожного вимірювання слід промивати дистильованою водою і сушити фільтрувальним папером.

Кожний раз слідкуйте за показниками приладу. Показання приладу занесіть в табл. 1. За даними питомої електропровідності оцтової кислоти. побудуйте графік залежності питомої електропровідності від концентрації розчину, зробіть висновок про вплив концентрації на питому електропровідність (за графіком). Відмітьте, яка кислота є сильним, слабким електролітом; порівняйте за графіком

їх питому електропровідність. Яка з кислот має більшу електропровідність? Поясніть, чому.

Таблиця 1.

Досліджуваний розчин	Температура, °С	Питома електропровідність, См/м
Розчин 1		
Розчин 2		
Розчин 3		
Розчин 4		

Робота 4. Провести вимірювання загального солевмісту у зразках вод.

Вода, якою ми користуємося, є водним розчином різних хімічних речовин. Серед основних домішок у воді можна виділити неорганічні солі (в основному бікарбонати, хлориди і сульфати кальцію, магнію, калію і натрію). Кількість солей у джерельній воді зумовлена природними умовами та істотно варіюється в різних геологічних регіонах. У міських же умовах, окрім природних факторів, на хімічний склад води впливають промислові стічні води, міські дощові стоки, хлорування води тощо. І на сьогоднішній день через значне забруднення навколишнього середовища вміст деяких солей у воді перевищує рекомендовані санітарно-гігієнічні норми. Постійне використання такої води може негативно вплинути на здоров'я людини, тварин, ріст рослин, на роботу побутової техніки та, навіть, промислового обладнання, що контактує з нею. Для запобігання вищевказаних ситуацій необхідно постійно контролювати солевміст води. З цією метою використовують TDS-метри (TDS (totaldissolvedsolids) – загальний вміст розчинених твердих речовин) або солеміри.

Промийте електрод дистильованою водою. Включіть кондуктометр. Для переходу між режимами COND I TDS натисніть кнопку MODE. Показники солевмісту відображаються в ppm (діапазон вимірювань загальної кількості домішок у воді : 0 ~ 9990 ppm (мг/дм³)).

Занурити електрод у воду не глибше 5 см. Злегка помішуючи для вилучення повітряних бульбашок, зачекати стабілізації показів на дисплеї (поки не відобразиться значок «ready»).

3. Результати вимірювання занести до таблиці 3.

Зразок води	Загальний солевміст, мг/дм ³

Робота 5. Провести кондуктометричне визначення концентрації хлориду натрію в розчині методом добавок.

Хід роботи. Отримайте у викладача аналізований розчин. Візьміть 40 мл цього розчину, помістіть в нього датчик кондуктометра і виміряйте питому електричну провідність κ . Правила роботи на кондуктометрі дивіться в паспорті приладу. Вкажіть температуру, при якій велися вимірювання (див. табло

приладу). Якщо температура відрізняється від 25°C , то при вимірах показань приладу використовуйте режим автоматичної температурної компенсації.

До 40 мл аналізованого розчину додайте 10 мл стандартного розчину хлориду натрію з відомою концентрацією. Розчин перемішайте, помістіть в нього датчик кондуктометра і виміряйте питому електричну провідність κ .

Останню операцію повторіть кілька разів, додаючи до 40 мл аналізованого розчину 15, 20, 25 мл стандартного розчину. Кожен раз вимірюйте κ . Дані вимірювань занесіть в табл.

Об'єм добавки, мл	$\kappa_{\text{в води}}$	κ_1 аналізованого розчину	κ_2 речовини = $= \kappa_1 - \kappa_{\text{в}}$
0			
10			
15			
20			
25			

Концентрацію аналізованого розчину разом з добавкою стандартного розчину розрахуйте за формулою: $C_{\text{доб.}} = (C_{\text{ст.}} \cdot V_{\text{доб.}}) / V_{\text{общ.}}$, де: $C_{\text{доб.}}$ - концентрація розчину, який аналізують разом з добавкою стандартного розчину, м / л; $C_{\text{ст.}}$ - концентрація стандартного розчину, м / л; $V_{\text{доб.}}$ - обсяг доданого стандартного розчину, мл; $V_{\text{общ.}}$ - загальний обсяг суміші аналізованого і стандартного розчинів, мл.

Концентрацію хлориду натрію в уже згадуваному розчині розрахуйте за формулою: $C_{\text{ан.}} = (\kappa_{\text{оп.}} \cdot C_{\text{доб.}}) / \Delta\kappa$, де: $C_{\text{ан.}}$ - концентрація розчину, який аналізують, м/л; $C_{\text{доб.}}$ - концентрація розчину, який аналізують разом з добавкою стандартного розчину, м/л; $\kappa_{\text{ан.}}$ - питома електропровідність розчину, який аналізують, мСм/см; $\Delta\kappa$ - різниця між значенням питомої електропровідності аналізованого розчину з добавкою стандартного розчину і значенням питомої електропровідності аналізованого розчину, мСм/см.

Розрахуйте стільки значень $C_{\text{ан.}}$, скільки було зроблено добавок, потім визначте середнє значення $C_{\text{ан.}}$.

Експериментальні дані занесіть в табл. 2.

№ п/п	V ан.	V доб.	V заг.	C доб.	κ ан.	κ ан.+ доб.	$\Delta \kappa$	C ан.

Завдання для самостійної роботи

1. Поясніть, як впливає на електропровідність електролітів рухомість іонів?
2. Напишіть рівняння дисоціації для наступних сполук: азотистої, фосфорної кислот, гідроксида барію, нітрата магнію, сульфату заліза (II). Який з перелічених

електролітів має більшу електропровідність при однакових умовах? Поясніть, чому.

3. Електроліти: NaCl, NaI, NaBr, NaF. Який з них має кращу електропровідність при однаковій концентрації і температурі? Поясніть, чому.

4. Поясніть, як впливає на електропровідність електролітів концентрація розчинів (сильних і слабких електролітів?)

5. Напишіть рівняння дисоціації для наступних сполук: сірчистої, хлористоводневої кислот, сульфата хрому (III), фосфата кальцію, гідроксида алюмінію. Який електроліт має більшу електропровідність при однакових умовах? Поясніть, чому.

6. Поясніть, як впливає температура та в'язкість на електропровідність розчинів?

7. Поясніть, який з електролітів має більшу електропровідність при однаковій концентрації: а) HCl або KCl; б) NaOH або Na₂SO₄; в) KNO₃ або LiNO₃

8. Напишіть рівняння дисоціації для наступних сполук: сірчаної, вугільної кислот, гідроксида кальцію, хлорида нікелю (II), нітрата цинку. Який електроліт має більшу електропровідність при однакових умовах? Поясніть, чому.

9. Перерахуйте фактори, які впливають на електропровідність (не менше 5 факторів) і дайте пояснення. Примітка: рівняння дисоціації багатоосновних кислот і основ напишіть ступінчато.

Рекомендовані джерела інформації

1. Пустовіт С. В. Фізико-хімічні методи дослідження [Текст] : метод. вказівки / С. В. Пустовіт ; Полт. держ. пед. ун-т ім. В. Г. Короленка, Каф. хімії та методики викладання хімії. – Полтава : ПДПУ, 2006. – 11 с. с .

2. Гаркович О. Основи фізико-хімічних методів аналізу [Текст] / О. Гаркович, Г. Джурка. – Полтава : Полтав. держ. пед. ун-т ім. В.Г. Короленка, 2001. – 124 с.

3. Речицький О.Н. Навчально-методичні рекомендації до лабораторних занять з фізико-хімічних методів аналізу / Речицький О.Н. – Херсон: ХДУ, 2004 – 36 с.

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ 11.

ТЕМА: КОНДУКТОМЕТРИЧНЕ ТИТРУВАННЯ

Мета: уміти проводити кондуктометричне титрування; будувати криві кондуктометричного титрування; знаходити точку еквівалентності; розраховувати кількісний вміст речовини методом прямої кондуктометрії та кондуктометричного титрування, уміти використовувати довідникову літературу.

Обладнання та реактиви: установка для кондуктометричного титрування: кондуктометр Z 86555, штатив, магнітна мішалка, ємкість для титрування (хімічний стакан об'ємом 250 см^3) – 2, бюретка – 2; стандартний розчин KCl $0,1 \text{ моль/дм}^3$, хімічний стакан місткістю 50 см^3 (для градуювання кондуктометра) та 300 см^3 (для промивання кондуктометричної комірки та датчика температури), розчини кислот – сильної (HCl) і слабкої (CH_3COOH), розчини NaOH – $0,25$ та $2,0 \text{ моль/дм}^3$, мірна колба об'ємом 200 см^3 – 2, лійка до бюретки, фільтрувальний папір, промивалка з дистильованою водою, стандартний розчин H_2SO_4 , $0,01 \text{ моль-екв.л-1}$, стандартний розчин CuSO_4 , $0,01 \text{ моль-екв.л-1}$, стандартний розчин NaOH, $0,01 \text{ моль-екв.л-1}$, оцтова кислоти: 90%-на, розчин Ca(OH)_2 $0,2\text{M}$, дистильована вода з CaCO_3 .

ПЛАН ЗАНЯТТЯ

Перевірка рівня засвоєння студентами основних теоретичних положень з теми заняття.

1. Характеристика кондуктометричне титрування? Кондуктометричне титрування при проходженні реакцій різних типів: кислотно-основних, осадження.
2. Застосування кондуктометричного титрування.
3. Криві кондуктометричного титрування – це залежність якого параметру від якого? Як знаходять точку еквівалентності, якщо на кривій титрування немає чітко вираженого злому?
4. Вкажіть різницю методів прямої кондуктометрії та кондуктометричного титрування? Який з методів має більш селективність? Чому?
5. Чи буде відрізнятися крива кондуктометричного титрування слабкої кислоти від кривої кондуктометричного титрування сильної кислоти?
6. Чому при вимірюванні електричної провідності використовують джерело змінного струму високої частоти?
7. У яких випадках електроди у кулонометричній комірці необхідно міцно закріпити, а в яких випадках це не обов'язково?

Лабораторна частина

Стислий виклад теоретичного матеріалу

Кондуктометричним титруванням називають метод визначення концентрації або вмісту речовини з кондуктометричних кривих титрування. У методі кондуктометричного титрування вимірюють питому електропровідність розчину (κ) після послідовного додавання невеликих порцій стандартного розчину (титранту) і будують криву титрування $\kappa - V$ (об'єм титранта).

Точку еквівалентності знаходять графічним методом за різкою зміною електропровідності. Слід зазначити, що для побудови кривої титрування часто не

обов'язково розраховувати значення питомої електропровідності κ , а можна обмежитися величиною $W = 1/R$. Кондуктометричне визначення вмісту речовин ґрунтується на тому, що при титруванні за рахунок взаємодії титранту з речовиною змінюється іонний склад розчину і концентрація іонів.

Для того, аби похибки титрування були мінімальними потрібно, щоб:

- реакція між титрантом і речовиною, що визначають, була необоротна;
- реакція проходила швидко і стехіометрично;

- концентрація титранту має бути в 10 разів більшою за концентрацію розчину, який титрують, щоб його об'єм у комірці при титруванні мало змінювався. Кондуктометричне титрування потребує більше часу, ніж титрування з кольоровими індикаторами, але цей метод має ряд суттєвих переваг. Його можна використовувати:

- при аналізі каламутних, забарвлених розчинів або розчинів з осадами, в яких неможливо визначити точку еквівалентності;

- при титруванні суміші кислот або лугів, коли неможливо підібрати індикатор;

- при визначенні концентрації дуже слабких або розбавлених кислот чи лугів.

При кондуктометричному титруванні виключається можливість перетитрування розчину, що має місце в разі індикаторного титрування. Характер зміни електропровідності, а відповідно і вид кондуктограми, визначаються природою реагуючих речовин. Розглянемо деякі типи кондуктометричних кривих титрування.

Кондуктометричне титрування полягає у вимірюванні провідності розчинів після додання до них певних порцій титранту. При цьому будують криву титрування в координатах « $W-V$ », де V – об'єм титранту, що пішов на титрування. Точку еквівалентності визначають за різкою зміною ходу кривої. Константу комірки при цьому визначати не потрібно, оскільки під час аналізу вона не змінюється. Схема установки для титрування наведена на рис. 1. Аналіз здійснюють за такою методикою. У комірку – 4 вносять досліджуваний розчин, щоб він покривав електроди датчику – 2. Включають мішалку – 6 і через 1 хв за допомогою кондуктометру – 1 вимірюють провідність розчину. Далі з бюретки – 5 починають додавати титрант, реєструючи електропровідність після кожної порції, доки не буде досягнута точка еквівалентності даної реакції, якій відповідає екстремальне значення електропровідності.

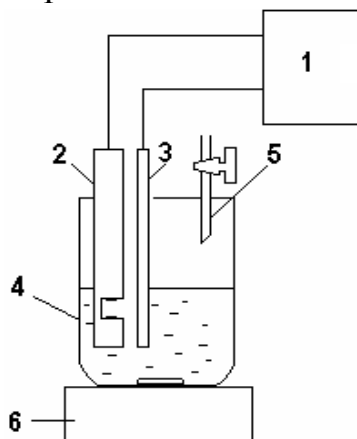


Рисунок 1. Схема установки кондуктометричного титрування

Більшого поширення в аналітичній практиці одержав метод кондуктометричного титрування, заснований на використанні хімічної реакції, у результаті якої відбувається помітна зміна електропровідності розчину. При кондуктометричному титруванні можуть бути використані хімічні реакції всіх типів. Оскільки електропровідність є функцією концентрації, то електропровідність повинна змінюватися по ходу титрування.

Кондуктометричне титрування має ряд переваг: можливо диференційне титрування сумішей ряду кислот або основ, титрування мутних, забарвлених розчинів, а також можливе титрування при утворенні солей, що гідролізуються.

Нижня межа обумовлених концентрацій 10⁻⁴ моль/л, погрішність визначень 2 %.

Хронокондуктометричне титрування встановлює залежність електропровідності від часу титрування. Цей метод відрізняється від кондуктометричного титрування тим, що замість визначення об'єму титранту, що вступив у реакцію з аналізованою речовиною, вимірюють час титрування в секундах. При цьому попередньо за стандартними зразками визначають "титр секунди", тобто об'єм титранту, долитого при постійній швидкості витікання до титрованого розчину.

У методі високочастотного титрування спостерігають за зміною електропровідності, діелектричної або магнітної проникності розчину, які можуть змінюватися під дією змінного струму високої частоти. Складність залежності цих величин від складу розчину затрудняє проведення прямого ВЧ-аналізу (ВЧА) і, тому, його частіше застосовують у вигляді ВЧ-титрування.

Особливістю методу ВЧА є те, що електроди, які мають певну форму, не контактують з аналізованим розчином. Електропровідність розчину (або його опір) вимірюють у відповідній електролітичній комірці, що представляє собою скляну посудину із вмонтованими електродами. Конструкція комірки для кондуктометричних вимірювань повинна відповідати інтервалу вимірюваних опорів і константа комірки при цих вимірах повинна залишатися постійною. Константа комірки ($A, \text{см}^{-1}$) визначається площею електродів ($S, \text{см}^2$) відстанню між ними ($L, \text{см}$) і залежить від форми посудини й об'єму розчину: $A = L/S$.

Як правило, електроди, виготовлені з листової платини, жорстко закріплені, так що відстань між ними не змінюється.

Кондуктометрію застосовують для аналізу твердих речовин, водних і неводних розчинів, колоїдних систем та різних розплавів. Використання кондуктометрії в аналізі обмежено низькою селективністю кондуктометричного детектування. Близькі значення еквівалентних електропровідностей іонів не дозволяють говорити про те, що окремий іон у суміші зумовлює електропровідність усього розчину. Таким чином, вимірювання електропровідності розчину можуть приносити реальну аналітичну користь лише у тому випадку, коли співвідношення іонів у суміші незмінне від проби до проби. Прикладами можуть служити аналіз промивних вод у ваннах відмивання гальванічного виробництва, контроль приготування технологічних розчинів у промислових умовах і т. д.

Порядок виконання роботи:

Правила техніки безпеки: При виконанні роботи слід дотримуватись загальних правил техніки безпеки при роботі в хімічній лабораторії. Звернути увагу на правила техніки безпеки з кислотами, лугами і електрообладнанням.

Робота 1. Визначення концентрації сильної та слабкої кислоти методом кондуктометричного титрування сильним лугом.

Титрування хлоридної кислоти гідроксидом натрію

1. Для виконання експериментальної частини роботи необхідно спочатку детально ознайомитися з інструкцією з експлуатації кондуктометра, знати, як його підготувати та використати для вимірювань відповідно до викладених вище рекомендацій.

2. Підготувати кондуктометр до вимірювань, використавши для градування розчин КСІ концентрацією 0,1 моль/дм³.

3. Перенести в ємність для титрування 200 см³ розчину хлоридної кислоти, концентрацію якої необхідно визначити (об'єм відміряти мірною колбою). Опустити в ємність перемішувачий елемент і поставити її на магнітну мішалку.

4. Кондуктометричну комірку занурити в розчин хлоридної кислоти. Регулятор магнітної мішалки поставити на мінімальну швидкість. Ввімкнути мішалку і підвищити оберти до помірного перемішування без утворення повітряних пухирців. Коли результат вимірювання стабілізується, занести його в табл. 1 для $V = 0$.

5. Використовуючи лійку, обережно заповнити бюретку установки розчином титранта (NaOH, концентрація 0,25 моль/дм³) до мітки 20 см³. Прослідкувати чи в бюретці не залишились пухирці повітря, при їх наявності – обережно видалити, і чи не протікає луг при закритому крані. Тільки після цього розташувати бюретку над ємністю для титрування так, щоб носик бюретки знаходився в ємності над розчином, титрант не попадав на стінку ємності та електродний вузол, і було зручно користуватися краном бюретки.

6. Додавати із бюретки по 1 см³ лугу в розчин кислоти і, коли результат вимірювання стабілізується, занести його у відповідний стовпчик табл. 1. Цю операцію повторювати доти, поки після точки еквівалентності (в інтервалі росту електропровідності) не буде виконано 6 – 8 вимірювань.

7. Після закінчення вимірювань вимкнути магнітну мішалку, не вимикаючи кондуктометр, промити кондуктометричну комірку, ємність титрувальної установки та бюретку і перейти до титрування ацетатної кислоти.

Табл. 1. Залежність електропровідності κ розчину хлоридної кислоти від об'єму V введеного титранта.

$V, \text{ см}^3$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$\kappa, \text{ мСм/см}$									

$V, \text{ см}^3$	9	1	1	1	1	1	1	1	1
$\kappa, \text{ мСм/см}$									

Титрування ацетатної кислоти гідроксидом натрію

8. Для виконання цього досліду повторне градування кондуктометра робити не потрібно.

9. Виконати послідовно пункти 3 – 7 попереднього досліду, використовуючи розчин ацетатної кислоти замість розчину хлоридної кислоти, а як титрант – розчин лугу концентрацією 2,0 моль/дм³. Результати вимірювань занести в табл. 2. Після закінчення вимірювань вимкнути кондуктометр, помити посуд та привести в порядок робоче місце.

Табл. 2. Залежність електропровідності κ розчину ацетатної кислоти від об'єму V введеного титранта

$V, \text{ см}^3$	0	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.
$\kappa, \text{ мСм/см}$									

$V, \text{ см}^3$	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.
$\kappa, \text{ мСм/см}$									

Обробка даних титрування, визначення концентрації кислот, аналіз отриманих результатів :

1. Побудувати графіки титрування розчинів кислот, тобто залежності $\kappa(V)$, знайти точки еквівалентності та визначити об'єми розчину лугу, витраченого на нейтралізацію кислот.

2. За приведеним вище співвідношенням вирахувати концентрацію хлоридної та ацетатної кислот.

3. Проаналізувати залежності $\kappa(V)$, пояснити отримані результати та оформити висновки.

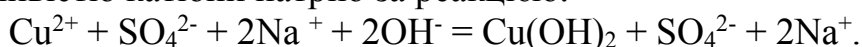
Індивідуальне завдання

Завдання 1. Визначення сульфатної кислоти та сульфату купруму методом кондуктометричного титрування

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



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



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

Контрольну задачу, що містить суміш сульфатної кислоти та сульфату купруму одержують в мірну колбу ємністю 25 мл, розбавляють водою до мітки, перемішують. Піпеткою відбирають аликвотну частину (5,0 мл) та переносять її в стакан, ємністю 100 мл, розводять водою до 30 – 40 мл, занурюють електроди кондуктометра, вмикають прилад та починають титрування. Додають стандартний розчин NaOH порціями по 0,1 мл та записують значення електропровідності (W , Ом⁻¹). Результати заносять в таблицю:

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

За отриманими даними будують графік залежності електропровідності (W , Ом⁻¹) від доданого об'єму NaOH (V , мл). За перегинами визначають точки еквівалентності та розраховують вміст H₂SO₄ та CuSO₄ в суміші (в г):

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

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

де V_1 , V_2 – об'єм титранту у відповідній точці еквівалентності, мл; C_{NaOH} – концентрація стандартного розчину NaOH, моль.л⁻¹; M_r – молярна маса H₂SO₄ або CuSO₄, г.моль⁻¹; $V_{\text{зад}}$, $V_{\text{ал}}$ – об'єми задачі та її аликвотної частини, відповідно, мл.

Результати трьох паралельних дослідів статистично обробляють.

Завдання для самостійної роботи

1. Поясніть, як впливає на електропровідність електролітів рухомість іонів?
2. Напишіть рівняння дисоціації для наступних сполук: азотистої, фосфорної кислот, гідроксида барію, нітрата магнію, сульфату заліза (II). Який з перелічених електролітів має більшу електропровідність при однакових умовах? Поясніть, чому.
3. Електроліти: NaCl, NaI, NaBr, NaF. Який з них має кращу електропровідність при однаковій концентрації і температурі? Поясніть, чому.
4. Поясніть, як впливає на електропровідність електролітів концентрація розчинів (сильних і слабких електролітів?)
5. Напишіть рівняння дисоціації для наступних сполук: сірчистої, хлористоводневої кислот, сульфата хрому (III), фосфата кальцію, гідроксида алюмінію. Який електроліт має більшу електропровідність при однакових умовах? Поясніть, чому.
6. Поясніть, як впливає температура та в'язкість на електропровідність розчинів?
7. Поясніть, який з електролітів має більшу електропровідність при однаковій концентрації: а) HCl або KCl; б) NaOH або Na₂SO₄; в) KNO₃ або LiNO₃
8. Напишіть рівняння дисоціації для наступних сполук: сірчаної, вугільної кислот, гідроксида кальцію, хлорида нікелю (II), нітрата цинку. Який електроліт має більшу електропровідність при однакових умовах? Поясніть, чому.

9. Перерахуйте фактори, які впливають на електропровідність (не менше 5 факторів) і дайте пояснення. Примітка: рівняння дисоціації багатоосновних кислот і основ напишіть ступінчато.

Рекомендовані джерела інформації

1. Пустовіт С. В. Фізико-хімічні методи дослідження [Текст] : метод. вказівки / С. В. Пустовіт ; Полт. держ. пед. ун-т ім. В. Г. Короленка, Каф. хімії та методики викладання хімії. – Полтава : ПДПУ, 2006. – 11 с. с .

2. Гаркович О. Основи фізико-хімічних методів аналізу [Текст] / О. Гаркович, Г. Джурка. – Полтава : Полтав. держ. пед. ун-т ім. В.Г. Короленка, 2001. – 124 с.

3. Речицький О.Н. Навчально-методичні рекомендації до лабораторних занять з фізико-хімічних методів аналізу / Речицький О.Н. – Херсон: ХДУ, 2004 – 36 с.

4. Інструментальні методи хімічного аналізу [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» спеціалізації «Хімічні технології неорганічних керамічних матеріалів»/ КПІ ім. Ігоря Сікорського; уклад.: Л.М. Спасьонова, В.Ю. Тобілко, І.В. Пилипенко. – Електронні текстові данні (1 файл: 1,85 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. – 69 с.

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ 11.

ТЕМА: ДОСЛІДЖЕННЯ РЕЧОВИН КОНДУКТОМЕТРИЧНИМ ТИТРУВАННЯМ

Мета: уміти проводити кондуктометричне титрування; будувати криві кондуктометричного титрування; знаходити точку еквівалентності; розраховувати кількісний вміст речовини методом прямої кондуктометрії та кондуктометричного титрування, уміти використовувати довідникову літературу.

Обладнання та реактиви: кондуктометр 86555, розчин з молярною концентрацією еквівалентів хлоридної кислоти (HCl) 0,01 моль/л, розчин з молярною концентрацією еквівалентів ацетатної кислоти (CH₃COOH) 0,01 моль/л, розчин з молярною концентрацією еквівалентів натрій гідроксиду (NaOH) 0,05 моль/л, бюретки.

ПЛАН ЗАНЯТТЯ

Перевірка рівня засвоєння студентами основних теоретичних положень з теми заняття.

1. Який вигляд мають криві кондуктометричного титрування для реакцій кислотно-основної взаємодії.

2. У яких розчинах: а) HCl + H₂SO₄; б) HCl + CH₃COOH; в) H₂SO₄ + CuSO₄; г) H₂SO₄ + Na₂SO₄ можливо визначити вміст обох компонентів методом кондуктометричного титрування розчином NaOH?

3. У яких розчинах: а) NaOH + NH₄OH; б) NaOH + KOH; в) NaOH + NaCl можливо визначити вміст обох компонентів методом кондуктометричного титрування розчином HCl?

4. Визначте переваги методу кондуктометричного титрування: а) висока точність, б) висока чутливість, в) можливість титрування каламутних і забарвлених розчинів, г) можливість аналізу сумішей двох речовин без попереднього розділення, д) можливість титрування у присутності сторонніх електролітів.

Лабораторна частина

Стислий виклад теоретичного матеріалу

Кондуктометричним титруванням називають метод визначення концентрації або вмісту речовини з кондуктометричних кривих титрування. У методі кондуктометричного титрування вимірюють питому електропровідність розчину (κ) після послідовного додавання невеликих порцій стандартного розчину (титранту) і будують криву титрування $\kappa - V$ (об'єм титранта).

Точку еквівалентності знаходять графічним методом за різкою зміною електропровідності. Слід зазначити, що для побудови кривої титрування часто не обов'язково розраховувати значення питомої електропровідності κ , а можна обмежитися величиною $W = 1/R$. Кондуктометричне визначення вмісту речовин ґрунтується на тому, що при титруванні за рахунок взаємодії титранту з речовиною змінюється іонний склад розчину і концентрація іонів.

Для того, аби похибки титрування були мінімальними потрібно, щоб:

- реакція між титрантом і речовиною, що визначають, була необоротна;
- реакція проходила швидко і стехіометрично; - концентрація титранту має бути в 10 разів більшою за концентрацію розчину, який титрують, щоб його об'єм

у комірці при титруванні мало змінювався. Кондуктометричне титрування потребує більше часу, ніж титрування з кольоровими індикаторами, але цей метод має ряд суттєвих переваг. Його можна використовувати:

- при аналізі каламутних, забарвлених розчинів або розчинів з осадами, в яких неможливо визначити точку еквівалентності;
- при титруванні суміші кислот або лугів, коли неможливо підібрати індикатор;
- при визначенні концентрації дуже слабких або розбавлених кислот чи лугів.

При кондуктометричному титруванні виключається можливість перетитрування розчину, що має місце в разі індикаторного титрування. Характер зміни електропровідності, а відповідно і вид кондуктограми, визначаються природою реагуючих речовин. Розглянемо деякі типи кондуктометричних кривих титрування.

Кондуктометричне титрування полягає у вимірюванні провідності розчинів після додання до них певних порцій титранту. При цьому будують криву титрування в координатах « $W-V$ », де V – об'єм титранту, що пішов на титрування. Точку еквівалентності визначають за різкою зміною ходу кривої. Константу комірки при цьому визначати не потрібно, оскільки під час аналізу вона не змінюється. Схема установки для титрування наведена на рис. 1. Аналіз здійснюють за такою методикою. У комірку – 4 вносять досліджуваний розчин, щоб він покривав електроди датчику – 2. Включають мішалку – 6 і через 1 хв за допомогою кондуктометру – 1 вимірюють провідність розчину. Далі з бюретки – 5 починають додавати титрант, реєструючи електропровідність після кожної порції, доки не буде досягнута точка еквівалентності даної реакції, якій відповідає екстремальне значення електропровідності.

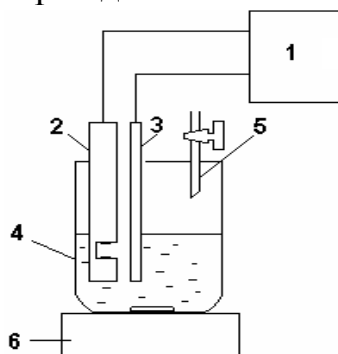


Рисунок 1. Схема установки кондуктометричного титрування

Правила техніки безпеки: При виконанні роботи слід дотримуватись загальних правил техніки безпеки при роботі в хімічній лабораторії. Звернути увагу на правила техніки безпеки з кислотами, лугами і електрообладнанням.

Порядок виконання роботи:

Робота 1. Дослідити речовини кондуктометричним титруванням

Дослід 1. Титрування суміші сильної і слабкої кислот лугом.

Проводять таким чином: наливають у кондуктометричну комірку по 5 мл сильної і слабкої кислоти. Збирають установку, титрують із бюретки суміш кислот лугом по 5 мл, одночасно вимірюють електричну провідність розчину.

Дані записують у таблицю, встановлюють межі, в яких знаходяться еквівалентні об'єми. Для підвищення точності повторюють титрування в області точок еквівалентності. Наново наливають у кондуктометричну комірку по 5 мл сильної і слабкої кислоти. Титрують лугом по 0,5 мл, а в межах еквівалентних об'ємів по 0,1 мл. За отриманими даними будують графік залежності електричної провідності від об'єму лугу. Дані заносять у таблицю 1 та 2.

Таблиця 1

Дані кондуктометричного кислотно-основного титрування

Об'єм лугу, мл													
R, Ом													
1/R, Ом ⁻¹													

Таблиця 2

Дані кондуктометричного кислотно-основного титрування
(уточнення точки еквівалентності)

Об'єм лугу, мл													
R, Ом													
1/R, Ом ⁻¹													

5. Одержують від викладача контрольний розчин із сумішами кислот, титрують його і визначають кількість молей еквівалентів кожної кислоти в суміші.

Дані заносять у таблицю 3, складену по такому зразку.

Таблиця 3

Результати кондуктометричного кислотно-основного титрування

/п	Найменування кислоти	Абсолютна кількість кислоти, (моль еkv.)		Похибка, %
		Взято	Знайде но	
Відпрацювання методики				
Контрольні задачі				

Дослід 2. Контроль якості питної води.

Природна вода – це складна система, яка містить в собі іони K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, мікроелементи Pb, Sr, Cu, Fe, Ni, Cr, Mn, мікрофлору, промислові відходи. У ході підготовки природна вода стає водопровідною.

Остання вимагає ретельної уваги з погляду контролю її безпеки. Нижче наведені приклади методів, які застосовують під час її аналізу.

Визначення вмісту сульфат-іонів. Сульфат-іони мають проносні властивості, тому їх вміст у воді строго регламентується: ГДК іонів SO_4^{2-} в питній воді становить 250 мг/л. Вміст сульфат-іонів у питній воді визначають методом кондуктометричного титрування проби води розчином барій ацетату.

Для приготування титранту наважку $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ масою 12,767 г розчиняють в дистильованій воді, розчин переносять в мірну колбу ємністю 200 мл і доводять водою до мітки. Дистильовану воду попередньо кип'ятять для видалення іонів CO_3^{2-} . Додаванням 1 М розчину CH_3COOH рН розчину доводять до 7. Для встановлення титру розчину барій ацетату до 200 мл 0,05 М розчину Na_2SO_4 додають 2 мл 1 М розчину CH_3COOH і переносять вказаний розчин у комірку, де титрують його розчином барій ацетату.

При визначенні вмісту іонів SO_4^{2-} у комірку наливають 200 мл досліджуваної води і порціями по 0,5 мл додають титрант, фіксуючи кожного разу значення провідності. Титрування припиняють після початку зростання електропровідності. Вміст сульфат-іонів знаходять по графіку титрування, де одержують дві прямі лінії, місце перетинання яких є точкою еквівалентності (рис. 3). Абсциса цієї точки вказує на еквівалентний об'єм барій ацетату. У даному випадку він дорівнював 2,75 мл.

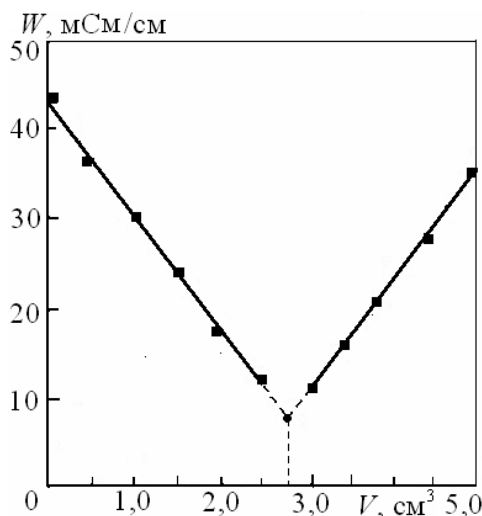


Рисунок 4. Визначення точки еквівалентності методом кондуктометричного титрування

Масу SO_4^{2-} у пробі розраховують за формулою:

$$m = \frac{1000 \cdot M \cdot C \cdot V_e}{V_0}$$

де M – молярна маса сульфат-іонів, 96 г/моль; C – молярна концентрація розчину барій ацетату, моль/л; V_e – еквівалентний об'єм розчину барій ацетату, що пішов на титрування, мл; V_0 – об'єм проби води, мл.

Дослід 2. Визначення вмісту лимонної кислоти у цитрусовій сировині

У цитрусах основною харчовою кислотою є лимонна кислота, тому визначення кислотності цитрусових соків фактично є визначення вмісту в них лимонної кислоти. Аналіз здійснюють за такою методикою.

У мірну колбу ємністю 500 мл, вносять наважку соку масою 50 г і доводять вміст колби дистильованою водою до мітки. Піпеткою відбирають 50 мл розчину, поміщають його в комірку і титрують 0,1 М розчином NaOH, реєструючи показання кондуктометра. Будують криву титрування в координатах « $W-V_{\text{NaOH}}$ ». По перелому на графіку знаходять еквівалентний об'єм NaOH.

Вміст лимонної кислоти в зразку (в мас.%) розраховують за формулою:

$$w = \frac{0,007 \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot 100}{V_3 \cdot m},$$

де V_1 – об'єм мірної колби, мл; V_2 – еквівалентний об'єм розчину NaOH, мл;

V_3 – об'єм фільтрату, узятий для титрування, мл; m – маса наважки, г; 0,007 – титр розчину NaOH по лимонній кислоті, г/мл.

Індивідуальне завдання

Визначення кислотності яєчного порошку.

Методика визначення ґрунтується на кондуктометричному титруванні водного розчину яєчного порошку розчином натрій гідроксиду. Величина кислотності яєчного порошку зумовлена наявністю в ньому значної кількості амінокислот, загальний вміст яких може сягати 40 і більше грам у 100 г продукту.

Наважку яєчного порошку масою 5–0,0002 г розтирають у ступці з незначним об'ємом дистильованої води протягом 3...5 хв. Після чого пробу кількісно переносять у мірну колбу ємністю 250 мл і доводять водою до мітки. Колбу закривають пробкою і екстрагують протягом 25...30 хв на віброзмішувачі. Піпеткою відбирають 20 мл прозорого екстракту, поміщають його в кондуктометричну комірку, додають 20 мл дистильованої води і при безперервному помішуванні титрують 0,01 М розчином натрій гідроксиду. Після додання кожної порції титранту, об'єм якої повинен знаходитися в інтервалі 0,1...0,5 мл, реєструють показання кондуктометра. Далі будують криву кондуктометричного титрування в координатах « $W - V_{\text{NaOH}}$ ». По перелому на графіку знаходять еквівалентний об'єм NaOH, що пішов на титрування.

Кислотність яєчного порошку розраховують за формулою:

$$K = \frac{V_1 \cdot V_2 \cdot 100 \cdot \eta}{10 \cdot V_3 \cdot m \cdot \eta}$$

де K – кислотність яєчного порошку, г; V_1 – об'єм мірної колби, мл; V_2 – об'єм розчину NaOH, що пішов на титрування, мл; V_3 – об'єм екстракту, узятий для титрування, мл; m – маса проби досліджуваного продукту, г; 100 – коефіцієнт перерахунку кислотності на 100 г продукту; 10 – коефіцієнт перерахунку концентрації розчину натрій гідроксиду з 0,01 моль/л на 0,1 моль/л.

Завдання 1. При кондуктометричному титруванні 50 мл розчину хлоридної кислоти розчином з молярною концентрацією еквівалентів натрій гідроксиду 0,01 моль/л отримані наступні дані:

$V_{\text{NaOH, мл}}$	0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
$\chi, \text{См} \cdot \text{см}^{-1}$	1,50	1,09	0,67	0,63	0,99	1,35

Обчисліть концентрацію хлоридної кислоти за даними кондуктометричного титрування.

Завдання 2. Суміш HCl і CH₃COOH, що аналізується, вмістили у мірну колбу місткістю 50,00 мл і довели водою до мітки. При кондуктометричному титруванні 10,00 мл розчину розчином з молярною концентрацією NaOH 0,1 моль/л (стала посудини $k = 1,104$) отримали результати:

$V(\text{NaOH}), \text{мл}$	7,00	8,00	9,00	10,00	11,00
$\chi, \text{См}$	2,50	2,20	1,90	1,93	1,96

$V(\text{NaOH}), \text{мл}$	12,00	13,00	14,00	15,00	16,00
$\chi, \text{См}$	2,00	2,20	2,50	2,85	3,20

Побудуйте криву титрування і визначте масу HCl і CH₃COOH у вихідному розчині.

Завдання 3. Суміш HCl і CH₃COOH, що аналізується, вмістили у мірну колбу місткістю 50,00 мл і довели водою до мітки. При титруванні 10,00 мл розчину розчином з молярною концентрацією NaOH 0,1 моль/л (стала посудини $k = 1,104$) отримали результати:

$V(\text{NaOH}), \text{мл}$	7,00	8,00	9,00	10,00	11,00	12,00	13,00	14,00	15,00	16,00
$\chi, \text{См}$	2,50	2,20	1,90	1,93	1,96	2,00	2,20	2,50	2,85	3,20

Побудуйте криву титрування і визначте масу HCl і CH₃COOH у вихідному розчині.

Рекомендовані джерела інформації

1. Пустовіт С. В. Фізико-хімічні методи дослідження [Текст]: метод. вказівки / С. В. Пустовіт; Полт. держ. пед. ун-т ім. В. Г. Короленка, Каф. хімії та методики викладання хімії. – Полтава: ПДПУ, 2006. – 11 с. с.

2. Гаркович О. Основи фізико-хімічних методів аналізу [Текст] / О. Гаркович, Г. Джурка. – Полтава: Полтав. держ. пед. ун-т ім. В.Г. Короленка, 2001. – 124 с.

3. Речицький О.Н. Навчально-методичні рекомендації до лабораторних занять з фізико-хімічних методів аналізу / Речицький О.Н. – Херсон: ХДУ, 2004 – 36 с.

4. Безпальченко В.М. Методичні рекомендації та індивідуальні завдання для самостійної роботи студентів та підготовки до модульного і підсумкового контролю з дисципліни "Аналітична хімія (Фізико-хімічні методи аналізу)" напряму підготовки 6.051701 – харчові технології та інженерія, галузі знань 0517 – харчова промисловість та переробка сільськогосподарської продукції факультету технологій і дизайну

5. O.V. Khorolskyi, A.V. Kryvoruchko NON-TRIVIAL BEHAVIOR OF THE ACID-BASE BALANCE OF PURE WATER NEAR THE TEMPERATURE OF ITS DYNAMIC PHASE TRANSITION // Ukrainian Journal of Physics. – 2021. – Том 66 № 11. – С. 972–977.

6. Криворучко А. В. Пектини як природні сорбенти / А. В. Криворучко, Д.О. Стрижак // Біорізноманіття: теорія, практика, формування здоров'язбережувальної компетентності у школярів та методичні аспекти вивчення у закладах освіти : матеріали Всеукр. наук.-практ. онлайн-конф. (присвячена пам'яті видатного вченого ботаніка П.Є. Сосіна) (30 жовтня 2020 р., м. Полтава) ; Полтав. нац. пед. ун-т імені В. Г. Короленка / За заг. ред. проф. Гриньової М.В. Полтава, 2020. - С. 289-291.

7. Стрижак С.В., Криворучко А.В. Спектрофотометричне визначення вітаміну в 12 у продуктах харчування / С. В. Стрижак, А. В. Криворучко // Біологічні, медичні та науково-педагогічні аспекти здоров'я людини. Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції / За загальною редакцією проф. Пилипенка С. В. — Полтава: Астроя, 2020. - С. 59-61.

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ 13

ТЕМА: ЕЛЕКТРОГРАВІМЕТРИЧНИЙ ТА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

Мета: засвоїти основні теоретичні положення електрогравіметричного та вольтамперометричного методів аналізу, уміти виконувати розрахунки, необхідні при виконанні електрогравіметричного аналізу, збирати установку для проведення електролізу (зовнішній або внутрішній); проводити аналіз та обробляти результати, розшифровувати полярограми; визначати потенціал на півхвилі та проводити якісний полярографічний аналіз; проводити кількісний полярографічний аналіз за допомогою різних прийомів кількісного аналізу, уміти використовувати довідник

Обладнання та реактиви. Полярограф, ртутний крапельний електрод.

Перевірка рівня засвоєння студентами основних теоретичних положень з теми заняття

1. Електрогравіметричний аналіз: сутність методу, сфери використання.
2. Явище поляризації електродів. Схема установки для проведення електрогравіметричного аналізу. Електроліз при контролюючому потенціалі. Прискорений електроліз. Внутрішній електроліз та використання його для аналітичних цілей. Вихід за струмом.
3. Практичне використання електролізу для розв'язання аналітичних задач.
4. Фізичні та хімічні умови виділення металів. Умови, що забезпечують роздільне виділення металів на електродах.
5. Сутність вольтамперометричного методу, сфери використання, класифікація. Електроди методу.
6. Полярографічний метод аналізу. Ртутний крапельний електрод, його будова. Переваги та недоліки його використання. Складання проби для полярографування. Значення фону. Усунення міграційного струму. Засоби усунення впливу кисню. Полярографічні максимуми I та II роду, їх усунення.
7. Полярографи; принципова блок-схема полярографу. Одержання полярограм та їх розшифрування. Амперометричне титрування.

Лабораторна частина

Стислий виклад теоретичного матеріалу

Полярографічні методи аналізу ґрунтуються на явищах поляризації на електроді з малою поверхнею, які виникають при проходженні електричного струму через розчин електроліту.

Цей метод запропонований чеським вченим Я. Гейровським у 1922 році і детально розроблений ним та його учнями. У 1959 році за ці роботи Я. Гейровський нагороджений Нобелівською премією в галузі хімії.

Поляризацією називається явище, зумовлене проходженням електричного струму через розчин електроліту, яке викликає відхилення потенціалу електрода від рівноважного значення, розрахованого за рівнянням Нерста.

Поляризація буває хімічна, електрохімічна і концентраційна.

Якщо в розчин електроліту занурити 2 індиферентних електрода (наприклад, платинові) і сполучити їх з зовнішнім джерелом постійного

електричного струму, то на одному з електродів (катоді) починається процес відновлення катіонів, на іншому (аноді) – окиснення аніонів. Через розчин буде проходити електричний струм, а на електродах будуть відкладатися продукти електродних реакцій.

Наприклад, якщо у воді розчинена сіль $CdCl_2$, катод вкриється металічним Cd , а анод – абсорбованим Cl_2 . Через деякий час індиферентні електроди перетворюються в електроди I роду: $Cd | Cd^{2+}$ і $Cl_2 | Cl^-$, які складають гальванічний елемент з $E_{PC} = E_{oCl_2/2Cl^-} - E_{oCd^{2+}/Cd} = 1,38 - (-0,40) = 1,78$ В за

нормальних умов, спрямованою проти прикладеного джерела струму. Якщо напруга зовнішнього джерела струму менша E_{PC} утвореного гальванічного елемента, через деякий час струм припиняється.

Процес виникнення різниці потенціалів між зануреними в розчин індиферентними електродами під впливом електролізу називається хімічною поляризацією. E_{PC} , яка при цьому виникає, називають E_{PC} хімічної поляризації (E_{xp}). E_{xp} залежить від катіонного і аніонного складу електроліта і його концентрації.

Очевидно, що для забезпечення перебігу електролізу, до електродів необхідно прикласти напругу більшу ніж E_{xp} .

Додаткова різниця потенціалів, необхідна для забезпечення перебігу електролізу з певною швидкістю, називається електрохімічною поляризацією або перенапругою.

Перенапруга (η) залежить від властивості йона і матеріала електрода та характеру його поверхні. Потенціал, при якому починається електроліз, називається потенціалом розкладу (E_p).

$$E_p = E_{xp} + \eta.$$

В результаті електролізу простір навколо електрода збіднюється відповідними йонами. Виникає різниця концентрацій іонів в основній масі розчину (C_o) і в при електродному шарі (C_s).

Цей градієнт концентрацій викликає додаткову різницю потенціалів.

Додаткова різниця потенціалів, яка виникає внаслідок збіднення при електродного шару іонами, називається концентраційною поляризацією. Її можна обчислити за рівнянням:

$$E_{кп} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_o}{C_s}$$

Принципова схема полярографічної установки. Полярографічна установка (Рис. 5) складається з електролітичної комірки, джерела постійного електричного струму, приладів регулювання напруги, вимірювання напруги і сили струму.

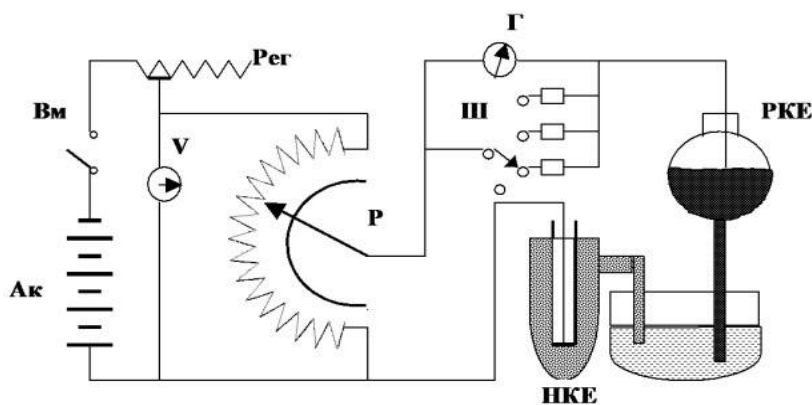


Рис. 5. Принципова схема полярографічної установки:

PKE – ртутний краплинний електрод; *HKE* – каломельний електрод; *Ак* – батарея акумуляторів; *Р* – реохорд; *V* – вольтметр; *Г* – гальванометр.

Електролітична комірка 1 (електролізер) складається з двох електродів, занурених в розчин, який аналізують. На одному з електродів (робочому) відбувається окиснення або відновлення визначуваної речовини, другий електрод є електродом порівняння. Електродом порівняння може бути донна ртуть, яка збирається на дні електролітичної комірки від ртутного краплинного електрода (*PKE*) або будь-який стандартний електрод.

Часто використовується нормальний або насичений каломелевий електрод (*HKE*), який з'єднується з досліджуванним розчином солевим електролітичним містком.

Перевагою донної ртуті як електрода порівняння є те, що амальгама, яка збирається на дні полярографічної комірки, має велику поверхню, і біля неї густина струму мала, що не викликає концентраційної поляризації. Крім цього відбувається процес анодного розчинення визначуваного металу з амальгами в розчин. При цьому концентрація визначуваних йонів у розчині під час аналізу не змінюється.

Джерелом постійного струму є батарея акумуляторів (*Ак*) або стабілізований випрямляч змінного струму, які забезпечують напругу на електродах 2-3 В. Джерело струму з'єднане з реохордом (*Р*), рухомий контакт якого дозволяє плавно змінювати напругу на електродах, яка вимірюється вольтметром (*V*). Сила струму електролізу вимірюється гальванометром (*Г*).

Оскільки концентраційна поляризація безпосередньо пов'язана з концентрацією електроактивних йонів (деполяризатора), вона є головна для аналізу. Потенціал концентраційної поляризації залежить від градієнту концентрації, який тим більший, чим більша густина струму біля поверхні електроду. Тому площа поверхні робочого електроду повинна бути меншою, ніж поверхня електроду порівняння в 100-1000 разів.

Гейровський використовував для катодної поляризації ртутний краплинний електрод, тобто поверхню ртуті, яка витікає через скляний капіляр, занурений в досліджуваний розчин.

Для анодної поляризації використовують індиферентні електроди (переважно *Pt*) з малою поверхнею (діаметром менше 1 мм).

1. Переваги ртутного краплинного електрода для катодної поляризації
Ртуть, яка витікає в розчин із скляного капіляра, утворює маленькі краплі, що

забезпечує велику густину струму навіть при силі струму декілька мікроампер.

2. На поверхні ртуті йони гідрогену відновлюються з великою перенапругою, що дозволяє полярографувати йони металів, які знаходяться в ряду напруги лівіше водню, аж до йонів лужноземельних і лужних металів. Ртуть можна використовувати при потенціалах +0,3...-2,0 В.

3. Більшість металів, які відновлюються на поверхні краплі, утворюють амальгами і дифундують вглиб краплі. Активність метала при цьому на поверхні краплі зменшується, що зменшує потенціал хімічної поляризації. Крім того, після скапування краплини з розчиненим металом, утворюється нова краплина чистої ртуті. Таким чином, поверхня електрода постійно оновлюється і усувається хімічна поляризація електрода.

Полярографічна хвиля

Графічне зображення залежності струм-потенціал (I-E) має вигляд хвилі і називається вальтамперною кривою або полярографічною хвилею.

Розглянемо, як буде змінюватися струм, який проходить через електролітичну комірку, із зростанням напруги прикладеної до електродів. Якщо визначувана речовина має потенціал розкладу E_p , то при збільшенні потенціалу електрода від 0 до E_p струм не повинний проходити.

Насправді на цій ділянці (АВ Рис. 4.28) проходить невеличкий струм, який називається залишковим ($I_{\text{зал}}$).

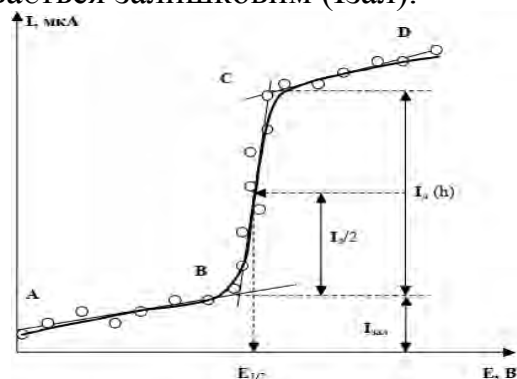


Рис. 4.28. Катодна вольтамперна крива (полярографічна хвиля)

Цей струм має два складники: конденсаторний (I_c) та фарадеєвський (I_f): $I_z = I_c + I_f$

Причиною виникнення конденсаторного струму є те, що при збільшенні потенціалу електрода біля нього збираються йони протилежного заряду, потенціал розкладу яких більш негативний, ніж потенціал електрода, і утворюють подвійний електричний шар за типом конденсатора. Фарадеєвський струм виникає внаслідок електровідновлення незначної кількості домішок, які присутні в розчині. Залишковий струм має величину порядку 10^{-7} А, що обмежує чутливість метода до 10^{-5} - 10^{-7} моль/л визначуваної речовини.

Збільшення напруги на електродах, яке призводить до потенціалу електрода більш негативного, ніж E_p викликає процес відновлення аналізованої речовини на краплині ртуті, внаслідок чого струм у колі різко зростає (ділянка ВС).

Рушійною силою струму електролізу є дифузія йонів за рахунок градієнту концентрацій визначуваних йонів у розчині і поблизу поверхні електрода (I_d) та міграція йонів за рахунок електростатичного притягання зарядів йону і поверхні

електрода (I_m). Сила струму електролізу (I_e) дорівнює:

$$I_e = I_d + I_m$$

Дифузійна складова (I_d) визначається за формулою:

$$I_d = FDSn(C_o - C_s)/\delta, \text{ де } F - \text{число Фарадея,}$$

D – коефіцієнт дифузії,

S – площа поверхні електрода,

n – число електронів, яке бере участь в електродній реакції,

δ – товщина дифузійного шару.

Оскільки концентрація іонів у розчині (C_o) залишається практично незмінною, збільшення сили дифузійного струму може здійснюватися за рахунок зменшення концентрації йонів у при електродному шарі (C_s).

Таким чином, сила дифузійного струму може збільшуватися до свого максимального значення $I_{gr} = FDSnC_o/\delta$ при $C_s = 0$ і не збільшується при подальшому збільшенні потенціалу електрода (ділянка CD).

Сила міграційного струму (I_m) залежить від заряду іонів, потенціалу електрода, в'язкості розчину і температури. Міграційний струм утруднює інтерпретацію полярограм, тому його усувають додаючи у розчин надлишок йонів, які відновлюються при більш негативному потенціалі, ніж визначуваний йон. Ці йони вводять у розчин у вигляді фонових електролітів, які є переважно солями одновалентних катіонів: KCl, LiF, NaNO₃, NH₄Cl; розчинами лугів і кислот, а також метанол, ацетонітрил та інші. Йони фону екранують поверхню електрода, зменшуючи його ефективний заряд. Якщо концентрація іонів фону в 100-1000 разів перевищує концентрацію визначуваних іонів, міграційний струм практично зменшується до нуля, і струм електролізу дорівнює дифузійному струму ($I_e = I_d$).

Залежність сили дифузійного струму від потенціалу електрода називається вольт-амперною характеристикою або полярограмою, а ділянка BC називається полярографічною хвилею. Полярограма є аналітичним сигналом полярографічних методів аналізу.

Прилади, які дозволяють фіксувати полярограму, називаються *полярографами*. У перших полярографів зміна потенціала електродів проводилася вручну і після такої зміни записувався струм електролізу. За цими даними будувалася полярограма. У сучасних електронних автоматичних полярографах всі операції виконуються автоматично із записом полярограми на рухомій стрічці самописця або на дисплеї монітора ЕОМ.

Якісний полярографічний аналіз

Якісний полярографічний аналіз ґрунтується на вимірюванні потенціалу півхвилі йону, який відновлюється. *Потенціалом півхвилі називається потенціал, при якому досягається сила струму, яка дорівнює половині граничного дифузійного струму.* Потенціал півхвилі позначається – $E_{1/2}$ і залежить від природи йону, який відновлюється, природи і концентрації фонового електроліта, рН розчину і не залежить від концентрації йону. Потенціали півхвиль різних неорганічних і органічних речовин у фонових електролітах різного складу виміряні експериментально і наводяться в довідниковій літературі.

Процедура якісного аналізу полягає у фіксуванні полярограми досліджуваного розчину у певному фоновому електроліті, вимірюванні потенціалу півхвилі і пошуку у довідникових даних речовини, потенціал півхвилі якої у цьому ж фоні дорівнює виміряній величині потенціалу півхвилі.

Потенціал півхвилі можна виміряти графічно, провівши дотичні прямі через експериментальні точки дифузійного струму в межах полярографічної хвилі, а також до і після хвилі. Дві точки перетину цих прямих відповідають граничному дифузійному струму. Відраховавши потенціал, який відповідає половині відстані між точками перетину, вимірюють потенціал півхвилі визначуваного іону.

Точніше визначити потенціал півхвилі можна з допомогою рівняння полярографічної хвилі для оборотних процесів Гейровського-Ільковича:

$$E = E_{1/2} - \frac{0,059}{n} \lg \frac{I}{I_{гр} - I}$$

де I – сила струму у будь-якій точці полярографічної хвилі.

Якщо побудувати графік залежності $\lg I / (I_{гр} - I)$ від E , то одержимо пряму лінію, яка перетинає вісь абсцис (рис. 4.29).

Якщо $I = I_{гр}/2$, то $\lg I / (I_{гр} - I) = 0$ і $E = E_{1/2}$. Тому координата точки перетину відповідає потенціалу півхвилі. З кута нахилу прямої можна визначити кількість електронів, яка бере участь велектродній реакції, $n = 0,059 \text{tg} \alpha$.

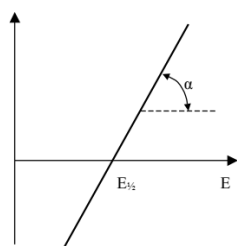


Рис. 4.29. Вольт-амперна крива в напівлогарифмічних координатах

При наявності в розчині декількох йонів можлива окрема ідентифікація, якщо їх потенціали півхвилі відрізняються не менше ніж на 0,2 В. Якщо потенціали півхвилі в одному фоні відрізняються недостатньо, для окремої ідентифікації можна замінити фоновий електроліт. Наприклад, у 1 М КСІ $E_{1/2}(\text{Ni}^{2+}) = -1,1$ В; $E_{1/2}(\text{Zn}^{2+}) = -1,02$ В, натомість у 1 М $(\text{NH}_3)_{0,2}$ М (NH_4Cl) – $E_{1/2}(\text{Ni}^{2+}) =$

$-1,06$ В, а $E_{1/2}(\text{Zn}^{2+}) = -1,33$ В. Таким чином, у першому фоні окреме виявлення йонів нікелю і цинку неможливе, а в другому - можливе.

Кількісний полярографічний аналіз

Кількісний полярографічний аналіз ґрунтується на залежності граничного дифузійного струму від концентрації визначуваної речовини, яка виведена Ільковичем:

$$I_{гр} = 605nCD^{1/2}m^{2/3}r^{1/6},$$

де $I_{гр}$ – сила граничного дифузійного струму, мка, C – концентрація

визначуваної речовини, моль/л, D – коефіцієнт дифузії, см²/с,

m – швидкість витікання ртуті, мг/с,

τ – період капання ртуті, с.

Добуток $m^{2/3}r^{1/6}$ називається характеристикою капіляра. Він залежить від діаметра і довжини капіляра, висоти підйому напірної посудини і температури. Ця величина легко визначається експериментально і при постійних параметрах установки є сталою.

Концентрацію речовини можна визначити різними способами.

1. *Розрахунковий спосіб* полягає у фіксуванні полярограми, визначенні граничного дифузійного струму і розрахунку концентрації за рівнянням Ільковича, розв'язавши його відносно C :

$$C = \frac{I_{гр}}{605nCD^{1/2}m^{2/3}r^{1/6}},$$

Для використання цього простого способу необхідно, крім визначення характеристики капіляра, знати коефіцієнт дифузії, точне значення якого не завжди відоме, тому цей метод в аналітичній практиці використовується порівняно рідко.

Методи калібрування. У методах калібрування не обов'язково знати величину граничного дифузійного струму ($I_{гр}$). Можна користуватися пропорційною їй величиною висоти полярографічної хвилі (h) в мм. Висоту визначають з графіка, побудованого на міліметровому папері або з діаграмної стрічки самописця. Для використання методу абсолютного калібрування або калібрувальних коефіцієнтів необхідно, щоб розчини з досліджуваною речовиною і стандартні розчини мали однаковий коефіцієнт дифузії (D)

Ця умова виконується, якщо до однакових об'ємів фоновому електроліта додають однакові об'єми (не більше 10% від об'єму фоновому електроліта) досліджуваного і стандартних розчинів. У цьому випадку всі постійні величини можна об'єднати в одну константу і рівняння буде мати вигляд:

$$h = kC$$

Для аналізу розчинів, концентрація визначуваної речовини в яких лежить на границі чутливості, використовують метод добавок. В електролітичну комірку вміщують певний об'єм суміші досліджуваного розчину з фоновим електролітом (V_x) і вимірюють граничний дифузійний струм (h_x). Потім в цей же електролізер додають точно виміряний об'єм концентрованого стандартного розчину ($V_{ст}$, $C_{ст}$) і знов вимірюють граничний дифузійний струм ($h_{x+ст}$). Концентрацію досліджуваного розчину розраховують за формулою:

$$C_x = \frac{C_{ст}V_{ст}h_x}{V_x(h_{x+ст} - h_x)},$$

або з урахуванням зміни об'єму:

$$C_x = \frac{C_{ст}V_{ст}h_x}{((V_x + V_{ст})h_{x+ст} - h_xV_x)}$$

Методом класичної полярографії можна визначати концентрації до 10^{-5} моль/л, а в деяких випадках до 10^{-7} моль/л з точністю 2-3%. Широко

використовується для аналізу неорганічних і органічних речовин.

Недоліком метода є неможливість аналізу електроактивних речовин і необхідність роботи з шкідливою речовиною – ртуттю.

Причини спотворення форми полярограм

При одержанні та інтерпритації полярограм необхідно враховувати деякі явища, які спотворюють форму полярографічної кривої.

Конденсаторний струм зумовлений виникненням подвійного електричного шару, утвореного йонами фону навколо електрода. На полярограмі замість горизонтальних ділянок з'являються ділянки похилі, які зменшують чутливість метода. Сила конденсаторного струму залежить від швидкості підйому потенціалу електрода. Для зменшення конденсаторного струму необхідно зменшити швидкість розгортки потенціалу електрода.

Амперметричне титрування

Залежність сили дифузійного струму при відновленні або окисненні визначуваної речовини на електроді від її концентрації в розчині може бути використана для визначення кінця титрування в титриметричному аналізі. Такий метод носить назву *амперметричне титрування* і належить до непрямих полярографічних методів аналізу.

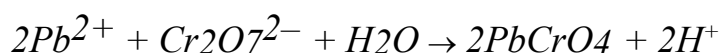
У 1927 році Я. Гейровський запропонував після кожного додавання титранту знімати полярограму і будувати криву титрування. В 1936 році Майер показав, що можна фіксувати струм при постійному потенціалі, який відповідає граничному дифузійному струму і знімати залежність його величини від об'єму стандартного розчину.

При проведенні амперметричного титрування на електроди подають постійну напругу, при якій досягається ділянка граничного дифузійного струму хоча б для однієї з реагуючих речовин або продукту реакції.

Очевидно, для амперметричного титрування можуть використовуватися реакції, в результаті яких змінюється концентрація електродно-активних, тобто, здатних відновлюватися або окиснюватися на індикаторному електроді, речовин. Це реакції осадження, комплексоутворення або окиснення-відновлення.

Аналітичним сигналом в амперметричному титруванні є об'єм титранту в точці еквівалентності, яку знаходять за різким зломом на кривій залежності сили струму від об'єму прилитого титранту. Вид цієї графічної залежності зумовлений здатністю до електродної реакції як визначуваної речовини, так і титранта або продуктів реакції (Рис. 4.30).

Якщо при поданій на електролітичну комірку напрузі електродноактивними є визначувана речовина і титрант, то гранична сила струму до точки еквівалентності буде зменшуватися, а за точкою – зростатиме (рис. 4.30, а). Така форма залежності має місце, наприклад, при титруванні йонів плюмбуму біхроматом калію:



У тому випадку, коли електродноактивною при заданій напрузі є тільки визначувана речовина, а електродно-неактивною – титрант, сила струму буде падати до точки еквівалентності, а за точкою –

залишатиметься малою і постійною (рис. 1, б), як, наприклад, при титруванні іонів нікелю диметилгліоксимом (ДМГО).

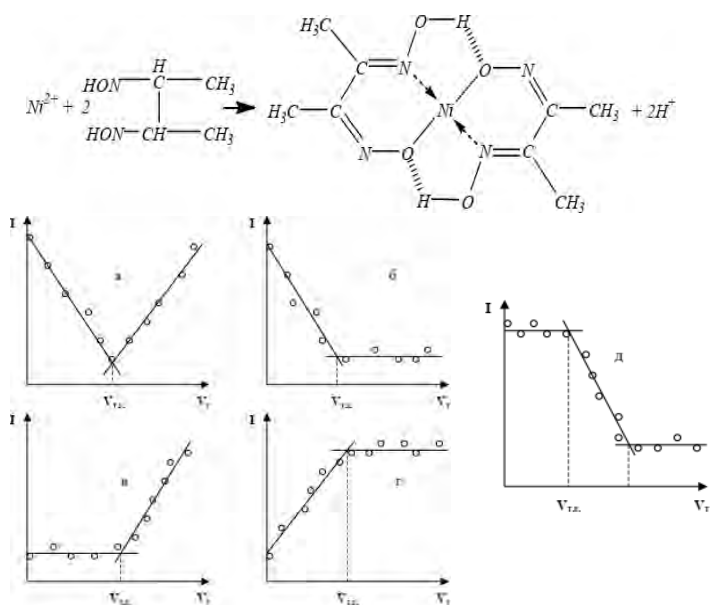
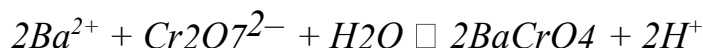


Рис. 1. Форми кривих амперметричного титрування

У протилежному випадку, тобто коли електродно-активним буде титрант, а електродно-неактивною — визначувана речовина, сила струму до точки еквівалентності буде залишатися малою та постійною і зростатиме за точкою еквівалентності (рис. 4.30, в), як це має місце при титруванні іонів барію біхроматом калію:



На рис. 4.8г наведено залежність, що одержується при амперметричному титруванні арсенатної кислоти йодидом калію:



По мірі відтитрування концентрація вільного йоду, що виділяється як продукт реакції, буде зростати до точки еквівалентності, а за точкою — залишатиметься постійною.

Аналогічним чином буде змінюватися сила струму, зумовленого відновленням йоду на катоді.

Часто застосовують так зване індикаторне амперметричне титрування, яке полягає в тому, що точку еквівалентності при титруванні електродно-неактивного йона електродно-неактивним титрантом визначають за зменшенням сили струму, зумовленого відновленням на електроді індикаторного йона, як, наприклад, при титруванні іонів Al^{3+} розчином фториду в присутності Fe^{3+} . Йон алюмінію утворює з фторидом міцніший комплекс $[AlF_4]^-$ ($\beta = 7,10$), ніж комплекс $[FeF_4]^-$ ($\beta = 6,10$), тому спочатку відтитровуються йони алюмінію і лише коли весь Al^{3+} відтитрується, починають відтитровуватися йони феруму. Внаслідок цього на кривій залежності сили струму від об'єму титранту спостерігаються два злами (Рис. 4.30, д), що відповідають точкам еквівалентності

для Al^{3+} та Fe^{3+} .

Точку еквівалентності в кожному випадку знаходять графічно за перетином двох прямих, що відповідають двом ділянкам титрування – до точки еквівалентності та після точки еквівалентності. Слід зауважити, що лінійність між силою струму та об'ємом титранта зберігається лише тоді, коли можна знехтувати розведенням розчину в електролізері, наприклад, у випадку, коли концентрація титранту на порядок більша від концентрації визначуваного компонента, або коли титруючий реагент генерується електрохімічно. У випадку порушення лінійності для побудови графіка титрування слід розрахувати поправки на розведення за формулою:

$$I_{\text{випр}} = \frac{I_{\text{вим}}(V_n + V_m)}{V_n},$$

де $I_{\text{вим}}$ та $I_{\text{випр}}$ – сила струму виміряна та сила струму виправлена;
 V_n та V_m – початковий об'єм розчину та об'єм доданого титранту, мл.

Методом амперометричного титрування можна

визначати практично всі елементи періодичної системи та велику кількість органічних сполук. Метод простий і не вимагає складної апаратури. Основною позитивною якістю методу є висока вибірковість: підбором потенціалу досягають умов, за яких в електрохімічній реакції бере участь лише одна речовина з багатокомпонентної

суміші — учасник хімічної реакції.

Амперометрично можна титрувати каламутні та забарвлені розчини.

Метод дозволяє проводити визначення малих кількостей речовин в досить розведених розчинах, бо амперометрична індикація кінця титрування є найчутливішою. Нижня межа визначуваних концентрацій досягає $1 \cdot 10^{-6}$ М.

Лабораторна частина

Робота 1. Вивчення будови полярографа. Див. короткі теоретичні відомості.

Робота 2. Розв'язування задач

При полярографічному аналізі деякої сполуки, що відновлюється необоротно з витратою одного електрона ($z = 1$), спостерігався (максимальний) дифузійний струм I_d при молярній концентрації розчину c_M . Період крапання ртутного крапельного електроду τ , а швидкість витікання ртуті m за 1 с. Визначте концентрацію розчину c_M (моль/л), якщо коефіцієнт дифузії становить D .

№	I_d , мкА	τ , с	m , мг	$D, 10^{-5}$ см ² /с	№	I_d , мкА	τ , с	m , мг	$D, 10^{-5}$ см ² /с
1.	3,10	3,53	1,26	1,2	256	3,90	3,08	1,12	0,8
2.	3,25	2,14	1,08	1,1	257	4,05	2,64	1,16	1,3
3.	3,40	3,08	1,34	1,3	258	4,20	2,25	1,56	1,4

4.	3,55	2,64	1,56	1,4	259	3,10	3,36	1,85	0,9
5.	3,70	2,25	1,85	0,9	260	3,25	2,14	1,12	1,2
6.	3,80	3,36	1,12	0,8	261	3,40	3,53	1,16	1,1
7.	3,90	2,14	1,16	1,3	262	3,70	2,14	1,26	1,3
8.	4,05	3,08	1,56	1,4	263	3,80	3,08	1,08	1,4
9.	4,20	2,64	1,85	0,9	264	3,90	2,64	1,34	1,1
10.	4,35	2,25	1,12	1,2	265	4,05	3,53	1,26	1,3
11.	4,50	2,14	1,16	1,1	266	3,70	2,14	1,85	1,4
12.	4,65	3,08	1,56	1,3	267	4,65	3,08	1,12	0,9
13.	4,80	2,64	1,85	1,4	268	4,80	3,53	1,16	0,8
14.	4,95	3,53	1,26	1,2	269	4,95	2,14	1,56	1,3
15.	5,05	2,14	1,08	0,9	270	4,65	3,08	1,85	1,4

Завдання для самостійної роботи

1. Граничний дифузійний струм на полярограмі 0,002 М розчину, що містить кадмій, дорівнює 8,10 мкА. Розрахуйте коефіцієнт дифузії Cd^{2+} -іона, якщо з ртутного краплинного електрода протягом 1 хв витікає 15 краплин ртуті, а маса 25 краплин ртуті дорівнює 100 мг.

2. Наважку сплаву, що містить мідь, масою 0,2 г розчинили в нітратній кислоті, перенесли в колбу об'ємом 50 см³ та довели об'єм водою до мітки. При полярографуванні 5см³ одержаного розчину в 20 см³ фонового електроліту одержали полярографічну хвилю висотою 37 мм. Визначте вміст (у %) міді у сплаві, якщо при полярографуванні стандартного розчину, що 10–5-містить 3 г міді в колбі об'ємом 25 см³, висота полярографічної хвилі дорівнює 30 мм.

3. При полярографуванні 5см³ насиченого амонійно-аміачного розчину плюмбуму броміду PbBr_2 одержали полярографічну хвилю висотою 26 мм. При полярографуванні в аналогічних умовах стандартного 0,01 М розчину PbBr_2 висота полярографічної хвилі дорівнювала 20 мм. Визначте добуток розчинності PbBr_2 .

4. При амперометричному титруванні ацетальдегіду 2,4-динітрофенілгідразином при потенціалі напівхвилі $-1,4$ В з використанням ртутного краплинного електрода одержали такі дані:

V (ДНФГ), мл	0,2	0,25	0,35	0,45	0,53	0,61	0,69	0,9
I, мкА	88	78	62	45	30	30	39	60

Побудувати криву амперометричного титрування та визначити вміст (у г) ацетальдегіду в полярографічній комірці, якщо титр 2,4-динітрофенілгідразину 10–6 за ацетальдегідом дорівнює $T_{\text{ДФГ/АА}}=5,6$ г/мл.

Рекомендовані джерела інформації

1. Пустовіт С. В. Фізико-хімічні методи дослідження [Текст] : метод. вказівки / С. В. Пустовіт ; Полт. держ. пед. ун-т ім. В. Г. Короленка, Каф. хімії та методики викладання хімії. – Полтава : ПДПУ, 2006. – 11 с. с .

2. Гаркович О. Основи фізико-хімічних методів аналізу [Текст] / О. Гаркович, Г. Джурка. – Полтава : Полтав. держ. пед. ун-т ім. В.Г. Короленка, 2001. – 124 с.

3. Речицький О.Н. Навчально-методичні рекомендації до лабораторних занять з фізико-хімічних методів аналізу / Речицький О.Н. – Херсон: ХДУ, 2004 – 36 с.

4. Безпальченко В.М. Методичні рекомендації та індивідуальні завдання для самостійної роботи студентів та підготовки до модульного і підсумкового контролю з дисципліни "Аналітична хімія (Фізико-хімічні методи аналізу)" напряму підготовки 6.051701 – харчові технології та інженерія, галузі знань 0517 – харчова промисловість та переробка сільськогосподарської продукції факультету технологій і дизайну

5. O.V. Khorolskyi, A.V. Kryvoruchko NON-TRIVIAL BEHAVIOR OF THE ACID-BASE BALANCE OF PURE WATER NEAR THE TEMPERATURE OF ITS DYNAMIC PHASE TRANSITION // Ukrainian Journal of Physics. – 2021. – Том 66 № 11. – С. 972–977.

6. Криворучко А. В. Пектини як природні сорбенти / А. В. Криворучко, Д.О. Стрижак // Біорізноманіття: теорія, практика, формування здоров'язбережувальної компетентності у школярів та методичні аспекти вивчення у закладах освіти : матеріали Всеукр. наук.-практ. онлайн-конф. (присвячена пам'яті видатного вченого ботаніка П.Є. Сосіна) (30 жовтня 2020 р., м. Полтава) ; Полтав. нац. пед. ун-т імені В. Г. Короленка / За заг. ред. проф. Гриньової М.В. Полтава, 2020. - С. 289-291.

7. Стрижак С.В., Криворучко А.В. Спектрофотометричне визначення вітаміну в 12 у продуктах харчування / С. В. Стрижак, А. В. Криворучко // Біологічні, медичні та науково-педагогічні аспекти здоров'я людини. Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції / За загальною редакцією проф. Пилипенка С. В. — Полтава: Астроя, 2020. - С. 59-61.

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ 14

ТЕМА: ХРОМАТОГРАФІЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ. РОЗПОДІЛЬНА ХРОМАТОГРАФІЯ

Мета: засвоїти основні теоретичні положення хроматографічного аналізу, навчитися розшифровувати діаграми газової хроматографії та проводити якісний аналіз; розшифровувати паперові та тонкошарові хроматограми ; проводити якісний аналіз; використовувати довідкові матеріали в якісному аналізі, навчитися проводити розрахунки для визначення вмісту речовини в суміші , що розділяла хроматографічно, проводити якісний та кількісний аналіз методом тонкошарової та паперової хроматографії: готувати хроматографічну камеру та проводити аналіз; розшифровувати хроматограми, проводити якісний аналіз; проводити кількісний аналіз

Обладнання та реактиви. Прилад для виконання висхідних хроматограм, хроматографічний папір, набір амінокислот, суміш амінокислот, олівець, лінійка, скляні капіляри, суміші розчинників: а) н-бутанол- оцтова кислота- вода (4:1:5); б) ацетон- вода (3:2); в) н-бутанол- бензиловий спирт (1:1), розчин нінгідрину в ацетоні, Ссляні пластини для тонкошарової хроматографії, станок для нанесення тонкого незакріпленого шару сорбенту, ексікатор, камери для хроматографування, пластинки “Silufol”, скляні капіляри, хроматографічні колонки, адсорбенти: алюміній оксид, силікагель, суміші барвників, суміші вуглеводів, розчинник (бутанол/ацетон/вода – 2:7:2), розчинник (бутанол/ацетон/вода – 4:5:1).

Питання для обговорення

1. Суть хроматографічного методу аналізу.
2. Хроматографічні константи.
3. Суть осадової хроматографії.
4. Використання хроматографії в кількісному аналізі.
5. Суть розподільної хроматографії.

Короткі теоретичні відомості

Хроматографія – методи розділення і аналізу суміші речовин, засновані на різній сорбції компонентів аналізованої суміші (рухомий фази) певним сорбентом (нерухомої фазою). В залежності від будови спільні компоненти в різного ступеня утримуються тієї чи інший фазами, тому вони можуть бути відокремлені одне від одного. Хроматографічні методи займають видне місце для поділу, аналізу та дослідження властивостей хімічних сполук. Відмінною особливістю хроматографічних методів аналізу є: висока ефективність, простота експерименту, селективність, експресність, можливість автоматизації в поєднанні з іншими фізико-хімічними методами. Особлива цінність цих методів полягає в тому, що з допомогою хроматографії можливо поділ сполук з близькими властивостями. У 1903 р. російський ботанік Цвет М. С. опублікував роботу «Про нової категорії адсорбційних явлень і про застосування їх до біохімічному аналізу», що поклала початок хроматографії. Сутність методу за Цветом: «При фільтрації змішаного розчину через шар адсорбенту пігменти. розглядаються у вигляді окремих різному забарвлених зон. Подібно світловим променям в спектрі різні компоненти складного пігменту закономірно розподіляються один за одним в стовпі

адсорбенту і стають доступні якісному визначенню. Такий прикрашений препарат я називаю хроматограмою, а відповідний метод аналізу хроматографічним». Так як Цвет пропускав досліджуваний розчин через стовп адсорбенту, що знаходиться в скляній трубці, цей метод був названий колонковою хроматографією. У 1938 р. Ізмайлов М.А. з співробітниками запропонував проводити розділення суміші речовин на пластинке, покритій тонким шаром адсорбенту - тонкошарова хроматографія, що дозволяє проводити мікроаналіз біологічних речовин. Вона заснована на різниці швидкостей переміщення компонентів аналізованої проби в плоскому тонкому шарі сорбенту при русі по ньому розчинника (елюентів) під дією капілярних або гравітаційних сил. Поділ у цьому методі здійснюється позасобом багаторазового перетину молекулами речовини межі фаз, тобто внаслідок багаторазового повторення акту розподілу речовини між ПФ і НФ. ПФ - рухома фаза, НФ - нерухома фаза (сорбент). Її різновид - паперова хроматографія.

Є багато видів хроматографії. За принципом фракціонування та фізико-хімічної взаємодії адсорбенту та речовин розрізняють адсорбційну хроматографію на колонці чи в тонкому шарі, розподільну хроматографію на папері чи в тонкому шарі, газорідинну хроматографію, молекулярно-ситову хроматографію, йонообмінну хроматографію на колонці та на папері та інші.

Будь-яка хроматографічна система базується на розподілі компонентів між двома фазами, з яких одна нерухома з великою поверхнею, а друга переміщується відносно першої. Як нерухома фаза використовується тверда речовина або рідина, що наноситься на твердий носій чи поглинається твердим носієм. Компоненти, що розділяються, разом з рухомою фазою (рідиною або газом) проходять крізь нерухому.

Речовини в суміші можуть розділятися за рахунок встановлення рівноважного розподілу між нерухомою рідкою та рухомою рідкою фазами (протиточне розподілення, паперова хроматографія) або між нерухомою рідкою та рухомою газовою фазами (газорідинна хроматографія); адсорбційної рівноваги між нерухомою твердою та рухомою рідкою фазами (адсорбційна хроматографія); йонообмінної рівноваги між йонообмінною смолою (нерухома фаза) та електролітом (рухома фаза) (йонообмінна хроматографія); рівноваги між рідкими фазами на внутрішній та зовнішній поверхні пористої структури (гель) (молекулярно-ситова хроматографія).

Як вже зазначалось, у методі адсорбційної хроматографії розділення речовин базується на різниці ступеня адсорбції певних речовин адсорбентом та розчинності їх у відповідному розчиннику.

При адсорбції взаємне протягування молекул адсорбенту та речовини, яка адсорбується, обумовлене не валентними зв'язками, а відбувається за рахунок водневих зв'язків, сил міжмолекулярної взаємодії. На поверхні адсорбенту є багато центрів зв'язування молекул чи йонів речовин, що адсорбуються. Такі центри зв'язування здатні фіксувати молекули розчинених речовин, причому кожна активна ділянка може взаємодіяти тільки з однією молекулою речовини чи йоном, які адсорбуються. Після утворення мономолекулярного шару адсорбованої речовини на поверхні адсорбенту швидкість адсорбції буде пропорційною концентрації речовини та частки незайнятих активних ділянок. Між процесами

адсорбції та десорбції встановлюється рівновага, яка описується ізотермами адсорбції.

Чим міцніше зв'язування речовини на поверхні адсорбенту, тим повільніше рухається речовина вздовж колонки, наповненої адсорбентом. Ізотерма адсорбції характерна для молекул конкретної речовини, що адсорбується, і адсорбенту. В адсорбційній хроматографії як адсорбенти використовуються полярні речовини – оксиди Алюмінію, Магнію, Кальцію, Феруму(III), магній сульфат та карбонат, кальцій гідроксид, вуглеводи та інші, а також неполярні – активоване вугілля, деякі смоли. На полярних адсорбентах енергія адсорбції тим більша, чим більша полярність або ненасиченість речовини, що адсорбується, а на неполярних адсорбентах енергія адсорбції зростає зі збільшенням розмірів молекул речовини, що адсорбується. Відповідно до енергії адсорбції й одержують окремі фракції з колонки.

В адсорбційній хроматографії для розділення речовин в нейтральних та лужних розчинах частіше застосовують активований алюміній оксид як адсорбент, а для розділення речовин в кислих розчинах як адсорбент застосовують здебільшого силікагель. Суміш полярних речовин, що розділяються, краще вносити в малополярний розчинник, а промивати колонку розчинником з високою полярністю. Розчинник повинен добре розчиняти всі компоненти суміші, які треба розділити, мінімально адсорбуватися на поверхні адсорбенту, не вступати у хімічні реакції з речовинами, які розділяються, а також з адсорбентом.

Розподільна хроматографія базується на різниці коефіцієнтів розподілення компонентів досліджуваної суміші між двома рідкими фазами, які взаємно не змішуються, причому одна фаза є нерухомою і знаходиться в порах твердого носія, який має також адсорбційні властивості. Розподільна хроматографія ґрунтується на законі розподілення Нернста, згідно з яким відношення концентрацій речовини у двох рідких фазах, які взаємно не змішуються, є величиною сталою для даної речовини і даної системи рідких фаз:

$$K = \frac{c_1}{c_2},$$

де c_1 і c_2 – концентрації речовини в першій і другій фазах.

Для закріплення одної з рідких фаз у розподільній хроматографії застосовують різні носії: крохмаль, алюміній оксид, силікагель, целюлозу, спеціальний хроматографічний папір. Розподільна хроматографія може бути колонковою, якщо носій вміщується в колонку, зверху наноситься суміш речовин, які потрібно розділити, і проявлення хроматограми здійснюється відповідним розчинником зверху вниз; може бути тонкошаровою, паперовою. В останньому випадку носієм є спеціальний хроматографічний папір. Він являє собою особливий фільтрувальний папір, який не містить забруднюючих домішок і практично складається з чистої целюлози. Целюлозні волокна в ньому не перетинаються, цей папір має рівномірну товщину по всій довжині. Хроматографічний папір може мати різну щільність, і внаслідок цього переміщення речовин на таких хроматограмах відбувається з різною швидкістю: чим щільніший папір, тим швидкість проявлення хроматограми менша.

Розглянемо суть хроматографії з паперовим носієм. Зануримо кінець смужки хроматографічного паперу в систему, наприклад «бутанол-вода». Бутанол погано розчиняється у воді, а вода в бутанолі. Отже, це система з двох рідких фаз, які взаємно не змішуються. Целюлоза має більшу спорідненість до води, ніж до бутанолу. Вода підніметься по капілярах паперу і змочуватиме смужку, далі, просякнувши хроматографічний папір, вона переходить у нерухомих фазу, а крапельки бутанолу рухаються по поверхні змоченого водою паперу. Нанесемо на папір в одній точці суміш речовин вище рівня рідини. Точка або смужка нанесення на хроматограму речовин називається стартовою. Піднімаючись по хроматограмі вгору, крапелька бутанолу доходить до стартової точки, у якій є нерухома крапелька води і міститься суміш речовин, які треба розділити. У цій точці відбувається акт розподілення речовин між водою і бутанолом відповідно до закону розподілення Нернста. Далі бутанольна крапля переміщується по хроматограмі вгору і відбувається розподілення між бутанольною краплею і новою нерухомою краплею чистої води, у яку переходять суміш речовин, перенесених бутанольною краплею. Бутанольна крапля переміщується ще вище і відбувається розподілення між бутанольною краплею, що переносить суміш речовин, і новою чистою нерухомою краплею води.

Отже, рухаючись уздовж хроматограми (проявлення хроматограми), бутанольна крапля переносить речовини. При цьому бутанольна фаза відносно збагачується тими речовинами, які мають більшу спорідненість до бутанолу, а ті, що мають меншу спорідненість, переходять у точки з водною фазою. Відбувається розподілення речовин на хроматограмі.

Таким чином, смужку паперу можна розглядати як систему з дуже великою кількістю точок, у яких відбувається акт розподілення. І чим більше таких актів, тим краще розділення речовин. Для даного прикладу, чим більше речовина має спорідненість до води і менше до бутанолу, тим менший шлях пройде вона на хроматограмі від старту. І, навпаки, чим більше вона має спорідненість до бутанолу, і менше до води, тим більший її шлях на хроматограмі. Передній край речовини на хроматограмі завжди менший, ніж фронт розчинника, тобто шлях, пройдений на хроматограмі розчинником. Якщо б речовина не мала зовсім спорідненості до води (тобто розчинялася б тільки в бутанолі), то на хроматограмі вона йшла б з фронтом розчинника, а якщо б мала спорідненість тільки до води, то лишалася б на старті. Отже, суміш речовин, які розчиняються тільки в одній фазі, розділити хроматографією неможливо.

Розташування речовин на хроматограмі цілком залежить від спорідненості їх до одної і другої фази, тобто від значення константи розподілення. Таким чином місце речовини на хроматограмі визначається за законом розподілення Нернста. Для графічної характеристики цього закону вводиться величина R_f :

$$R_f = \frac{h_1}{h_2},$$

де h_1 – шлях, пройдений речовиною на хроматограмі;

h_2 – шлях, пройдений розчинником.

R_f – величина стала для даної речовини і даної системи рідких фаз.

Величина R_f завжди менша одиниці, бо речовина на хроматограмі знаходиться попереду розчинника не може. Для розділення речовин за цим методом емпірично підбирають різноманітні системи рідких фаз, користуючись обов'язковим правилом: речовини, які потрібно розділити, повинні мати спорідненість до обох рідких фаз. Значення R_f для різних речовин і різних систем рідких фаз зведені у довідниках у таблиці. Величина R_f хоча і є сталою для даної речовини в даній системі рідких фаз, мало придатна для ідентифікації речовин на хроматограмах.

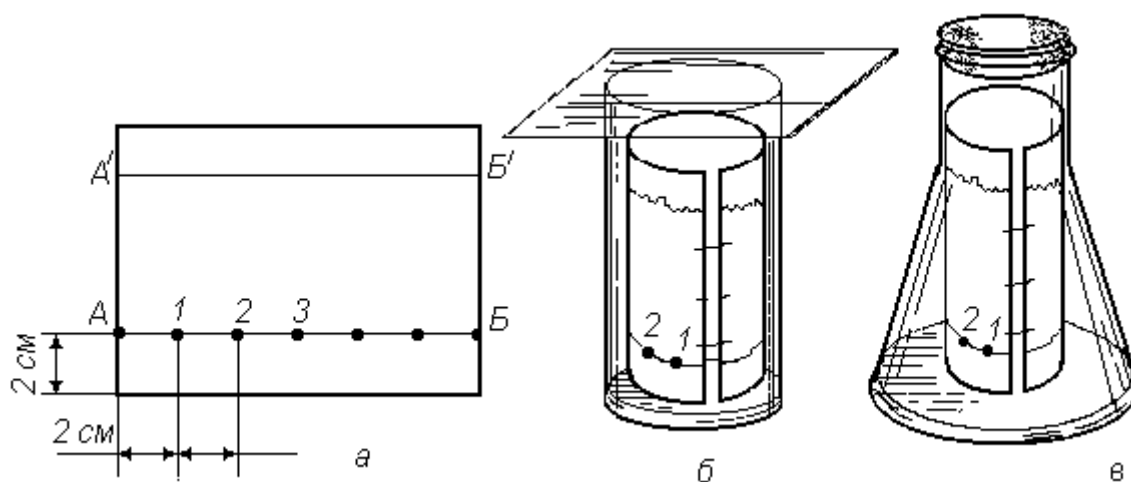
Положення речовини на хроматограмі залежить не тільки від значення коефіцієнта розподілення її між двома рідкими фазами. Суттєвий вплив мають інші фактори: рівновага в точках розподілення речовин між двома фазами не настає миттєво, і речовини, які мали б більшою мірою перейти у водну фазу, не встигають цього зробити і переносяться краплею органічної речовини далі. Носій, зокрема целюлоза, адсорбує на своїй поверхні речовини і вони затримуються носієм, не маючи змоги далі переноситися згідно з їх поведінкою за законом розподілення. На величину R_f впливає можлива хімічна взаємодія між рідкими фазами, між розчинником і речовинами, що розділяються, між речовинами і носієм. Змінюють значення R_f і домішки, які містяться у речовинах, що розділяються, або на носієві. Коефіцієнт розподілення набуває різних значень залежно від концентрації при застосуванні полярного розчинника, який сприяє дисоціації речовин, що розділяються. При малій швидкості проявлення хроматограми можлива дифузія речовин на носії та інше.

Для ідентифікації речовин на хроматограмах краще користуватися паралельним із сумішшю проявленням хроматограми з однією речовиною. При цьому на всіх хроматограмах заважаючі фактори будуть однаковими. У даному випадку визначати величину R_f не потрібно. Необхідно прикласти хроматограму з індивідуальною речовиною до хроматограми із сумішшю речовин і за положенням плям визначити речовину. За технікою виконання паперова хроматографія може бути висхідною, коли проявлення хроматограми відбувається знизу вгору, і нисхідною, коли розчинник рухається згори вниз. В останньому випадку не можна допускати стікання розчинника по хроматограмі, він, як і при висхідному способі проявлення, повинен рухатися по капілярах носія.

Лабораторна частина

Робота 1. Дослідити речовини паперовою хроматографією

На початку заняття одержати у викладача контрольну задачу - розчин суміші невідомих амінокислот, а у лаборанта - аркуш хроматографічного паперу, відрізаного по розміру циліндра і розкреслений, як вказано на мал. 1.



Мал.1. Прилади для висхідної паперової хроматографії.

За допомогою лінійки провести на відстані 2 см від нижнього краю горизонтальну пряму АБ (лінія старту). Намалювати кільця діаметром 3 мм на відстані 2 см один від одного та проставити над ними порядкові номери. Від лінії старту на відстані 10 см провести пряму А'Б' (лінія фінішу).

Розчини амінокислот на папір нанести на окремому столі. Папір покласти на попередньо ретельно вимите скло. Під нижній край паперу підкласти скляну пластинку чи зошит так, щоб та частина паперу, де намальовані кільця, знаходилася в повітрі, не торкалась поверхні скла. Капілярами, що спеціально виготовлені для кожного розчину, на папір в кільця послідовно нанести краплі розчинів сумішей, що досліджуються та “свідків”. Капля, яку наносять не повинна поширюватися за межі намальованого кільця. Розчин на кожне кільце нанести 5-6 разів після висихання попередньої краплі.

Після висихання нанесених крапель ретельно вимити руки з милом, звернути папір у циліндр та зшити аркуш через край так, щоб одержати більш чи менш правильний циліндр. Особливу увагу звернути на то, щоб при зшиванні крапки А та Б співпали. На дно скляного циліндра (обережно, не змочити стінки) налити суміш н-бутанолу, оцтової кислоти, води (4:1:5). Висота шару розчинника не повинна бути вище 1 см від дна циліндра.

Паперовий циліндр обережно вставити вертикально в скляний циліндр так, щоб він не торкався стінок і щоб нанесені краплі знаходились на нижньому кінці паперового циліндра.

Скляний циліндр щільно зачинити кришкою з гумовою прокладкою і залишити стояти до тих пір, доки розчинник підніметься до лінії фінішу. Тоді обережно вийняти паперовий циліндр, розрізати шов, розпрямити папір та висушити його під тягою чи в сушильній шафі (70-80°C).

Коли розчинник повністю випариться, хроматограму проявити. Як проявник для α -амінокислот використовувати розчин нінгідрину ($\omega(\text{нінгідрину})=0,5\%$) в ацетоні. Цим розчином оприснути хроматограму декілька разів з пульверизатора так, щоб папір становився тільки слабо вологий та на ньому не утворювались би розмиваючі струмені розчину. Потім висушити папір

на повітрі та прогріти у сушильній шафі при 110°C до появи лілових плям. Значно краще висушити хроматограму поступово у темряві. Плями, що проявилися, легко обвести олівцем та при бажанні закріпити розчином нікол сульфату, після чого ще раз просушити хроматограму на повітрі.

Якісний склад контрольній суміші амінокислот визначити по значенню R_f кожної плями, порівнюючи з R_f , що обчислені по хроматограмі для “свідків”. Значення R_f амінокислот цій системі: гліцин 0,13; аланін 0,18; валін 0,36; фенілаланін 0,46.

В цьому варіанті задачу можливо виконати і для інших амінокислот, а також для простіших вуглеводів. При хроматографуванні вуглеводів їх проявляють амоніачним розчином аргентумнітрата (чорна пляма).

Значення R_f для деяких амінокислот у системі «н-бутанолконцентрована оцтова кислота-вода» у співвідношенні 4:1:5 представлені у таблиці:

Амінокислота	R_f	Амінокислота	R_f
Аланін	0,28	Валін	0,45
Аргінін	0,10	Лейцин	0,61
Аспарагінова	0,16	Метіонін	0,44
Гістидин	0,10	Треонін	0,17
Лізин	0,08	Триптофан	0,43
Гліцин	0,17	Фенілаланін	0,53
Глутамінова	0,17	Цистеїн	0,05
Серин	0,16		

Для кількісного визначення амінокислот вирізають забарвлені плями і переносять їх в окремі пробірки. У кожен пробірку додають по 4см³ спиртового розчину нінгідрину (1-3% розчин нінгідрину в 50%- ному етанолі). Пробірки опускають на 10-15 хвилин у стакан з теплою водою. Після вимивання забарвленої сполуки визначають оптичну густину отриманого розчину у кюветах з $t=10$ мм і світлофільтром з $\lambda=460$ нм. Стандартний розчин готують з одної амінокислоти, вносячи певний об'єм його, що містить 0,05мг амінокислоти, у пробірку і нагріваючи із спиртовим розчином нінгідрину. Визначають оптичну густину стандартного розчину після обробки нінгідрином. Розраховують за формулою:

$$X = \frac{D}{D_{ст.}} \cdot a,$$

де X – маса амінокислоти на хроматограмі, мг; D – оптична густина досліджуваного спиртового розчину барвника Руемана; $D_{ст.}$ – оптична густина стандартного спиртового розчину барвника Руемана; a – маса амінокислоти в стандартному розчині, мг

Індивідуальне завдання

Якісний склад в контрольній суміші амінокислот визначити по значенню R_f кожної плями, порівнюючи з R_f , що обчислені по хроматограмі для “свідків”. Значення R_f амінокислот: гліцин 0,13; аланін 0,18; валін 0,36; фенілаланін 0,46.

Якщо у контрольній задачі міститься вуглеводи, то при хроматографуванні вуглеводів їх проявляють амоніачним розчином аргентум нітрата (чорна пляма).

Самостійна робота

1. На хроматографічній пластинці сполука А пройшла відстань $L_x = 8,6$ см від лінії старту, а розчинник за цей час пройшов – $L_p = 17,8$ см. Визначити R_f сполуки А.

2. Для стандартних розчинів А та В одержали значення R_f відповідно: 0,56 та 0,34. При проведенні хроматографічних визначень досліджуваного розчину за тих самих умов на пластинці одержали дві плями на відстані: 5,7 та 4,3 см. Розчинник за цей час пройшов відстань, яка дорівнює 12,6 см. Визначити, чи присутні у досліджуваному розчині речовини А і В.

3. В чому полягає сутність розподільної хроматографії на папері? Дайте визначення R_f .

4. Наведіть класифікацію хроматографічних методів за: а) типом взаємодії; б) агрегатним станом фаз; в) технікою виконання.

5. При хроматографуванні розчинів глюкози та лактози на пластинці одержали дві плями на відстані: 5,8 см та 2,9 см, відповідно. Розчинник за цей час пройшов відстань, яка дорівнює 12,6 см. Визначте R_f для кожної сполуки.

Рекомендовані джерела інформації

1. О. Гаркович, Г. Джурка. Основи фізико-хімічних методів аналізу. Полтава: ПДПУ ім. В.Г. Короленка, 2001. – 120с. з мал.

2. Крешков А.П. Основы аналитической химии. – М.: Химия, 1970. – т.3. – С. 275-295.

2. Чмутов К.В. Хроматография. – М.: Химия, 1978. – 316 с.

3. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. – М.: Высшая школа, 1991. – С. 212-230.

4. Практикум по физико-химическим методам анализа. /под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 1987. – С. 185-189, 212-223.

5. Гранберг И.И. Практические работы и семинарские занятия по органической химии. – М.: Высшая школа, 1987. – С. 61-80, 98-101.

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ 15

ТЕМА: АДСОРБЦІЙНА ХРОМАТОГРАФІЯ

Мета: Оволодіти методами тонкошарової та колоночної хроматографії, як одними з методів хроматографічного аналізу на прикладі розділення суміші органічних речовин

Обладнання та реактиви. Скляні пластини для тонкошарової хроматографії, станок для нанесення тонкого незакріпленого шару сорбенту, ексикатор, камери для хроматографування, пластинки “Silufol”, скляні капіляри, хроматографічні колонки, адсорбенти: алюміній оксид, силікагель, суміші барвників, суміші вуглеводів, розчинник (бутанол/ацетон/вода – 2:7:2), розчинник (бутанол/ацетон/вода – 4:5:1).

Перевірка рівня засвоєння студентами основних теоретичних положень з теми заняття.

1. Які вимоги висуваються до адсорбентів і розчинників? Назвіть найпоширеніші розчинники та адсорбенти для рідинно-адсорбційної хроматографії.
2. Підготовка пластин для тонкошарової хроматографії.
3. Підбір розчинників для розділення суміші речовин.

Короткі теоретичні відомості

У методі адсорбційної хроматографії розділення речовин базується на різниці ступеня адсорбції певних речовин адсорбентом та розчинності їх у відповідному розчиннику.

При адсорбції взаємне протягування молекул адсорбенту та речовини, яка адсорбується, обумовлене не валентними зв'язками, а відбувається за рахунок водневих зв'язків, сил міжмолекулярної взаємодії. На поверхні адсорбенту є багато центрів зв'язування молекул чи йонів речовин, що адсорбуються. Такі центри зв'язування здатні фіксувати молекули розчинених речовин, причому кожна активна ділянка може взаємодіяти тільки з однією молекулою речовини чи йоном, які адсорбуються. Після утворення мономолекулярного шару адсорбованої речовини на поверхні адсорбенту швидкість адсорбції буде пропорційною концентрації речовини та частки незайнятих активних ділянок. Між процесами адсорбції та десорбції встановлюється рівновага, яка описується ізотермами адсорбції.

Чим міцніше зв'язування речовини на поверхні адсорбенту, тим повільніше рухається речовина вздовж колонки, наповненої адсорбентом. Ізотерма адсорбції характерна для молекул конкретної речовини, що адсорбується, і адсорбенту.

В адсорбційній хроматографії як адсорбенти використовуються полярні речовини – оксиди Алюмінію, Магнію, Кальцію, Феруму(III), магній сульфат та карбонат, кальцій гідроксид, вуглеводи та інші, а також неполярні – активоване вугілля, деякі смоли. На полярних адсорбентах енергія адсорбції тим більша, чим більша полярність або ненасиченість речовини, що адсорбується, а на неполярних адсорбентах енергія адсорбції зростає зі збільшенням розмірів молекул речовини, що адсорбується. Відповідно до енергії адсорбції й одержують окремі фракції з колонки.

В адсорбційній хроматографії для розділення речовин в нейтральних та лужних розчинах частіше застосовують активований алюміній оксид як адсорбент, а для розділення речовин в кислих розчинах як адсорбент застосовують здебільшого силікагель.

Суміш полярних речовин, що розділяються, краще вносити в малополярний розчинник, а промивати колонку розчинником з високою полярністю. Розчинник повинен добре розчиняти всі компоненти суміші, які треба розділити, мінімально адсорбуватися на поверхні адсорбенту, не вступати у хімічні реакції з речовинами, які розділяються, а також з адсорбентом. Колонка для адсорбційної хроматографії являє собою скляну трубку з відтягнутим нижнім кінцем або бюретку завдовжки 20-30см та діаметром 8-12мм. Для попередження висипання адсорбенту у нижню частину колонки вміщують невеликий тампон із скловати. Колонка заповнюється суспензією адсорбенту у тому розчиннику, який буде використаний для хроматографування. Після заповнення колонки адсорбентом зверху твердої фази вміщують невеликий тампон із скловати для попередження змучування адсорбенту.

На нерухому фазу наноситься невеликий об'єм розчину суміші речовин, які треба розділити, так, щоб розчин пройшов у верхній шар адсорбенту. Цей прийом називається завантаженням колонки. Якщо швидкість проходження розчинника по колонці дуже мала, то колонку прилаштовують до колби Бунзена та створюють розрідження у колбі за допомогою вакуум-насоса.

При проходженні крізь колонку розчинника (рухомої фази) хроматограма проявляється, тобто у процесі елюювання колонки відбувається розділення суміші речовин. Рідина, яка виходить з колонки (елюат) збирається у вигляді окремих фракцій. Потім кожна фракція досліджується хімічними, фізико-хімічними методами для виявлення її якісного та кількісного складу.

Лабораторна частина

Робота 1. Розділення суміші речовин за допомогою тонкошарової хроматографії.

I. Виготовлення пластинок для хроматографії

Вставити чисту, ретельно вимиту скляну пластину 13X18 см в станок (рис.1).

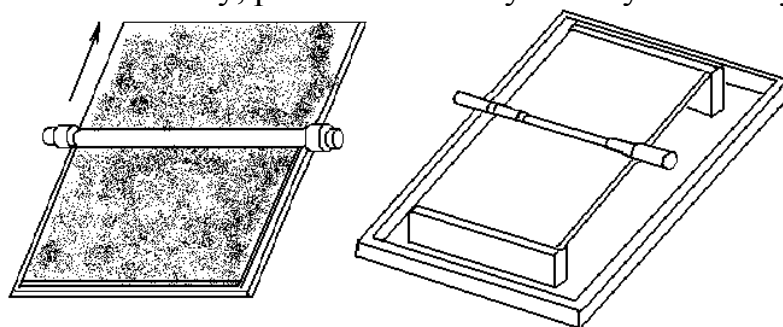


Рис.1. Станок для нанесення тонкого незакріпленого шару сорбенту.

Насипати на неї шар алюміній оксиду для хроматографії чи іншого сорбенту. Розрівняти шар за допомогою хроматографічного валику. Сорбент поглинає вологу повітря, тому його слід зберігати у банці з притертою пробкою.

На відстані 1,5-2 см від нижнього краю пластинки нанести лінію старту за допомогою гострого предмета (простий олівець), стартові крапки та лінію фінішу

розчинника на відстані 10 см від лінії старту (рис.2). Стартові крапки повинні знаходитися суворо на одній прямій на відстані 2 см одна від одної.

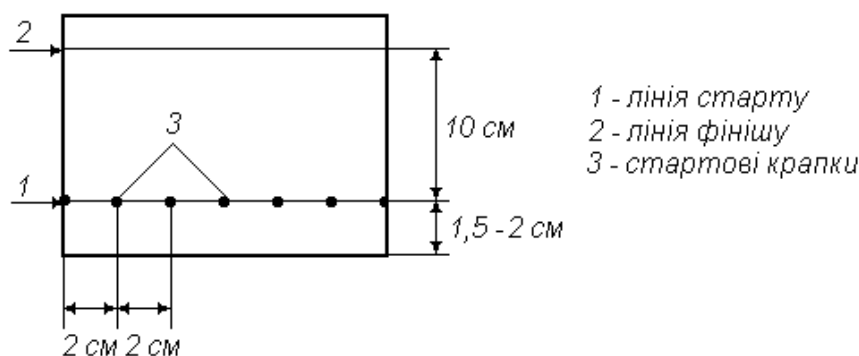


Рис.2. Підготовлена пластина до ТШХ.

II. Підготовка пластинок “Silufol”

Сілуфольні пластинки – це пластинки з алюмінієвої фольги, на які в заводських умовах нанесений закріплений тонкий шар силікагелю. На відстані 1,0 см від нижнього краю пластинки олівцем нанести лінію старту та на відстані 1 см від лівого та правого країв і між собою нанести крапки старту. Лінію фінішу нанести на відстані 10 см від лінії старту.

III. Підготовка хроматографічної колонки до роботи

Для препаративного хроматографічного розділення використовують колонки з різними діаметрами та довжиною в залежності від кількості суміші, що розділяють. Звичайно для хроматографічного розділення суміші речовин на алюміній оксиді використовують скляні колонки діаметром 8-10 мм та довжиною 25-30 см.

Перед роботою колонку ретельно вимити, висушити, примістити у нижню частину колонки тампон з вати та закріпити у штативі таким чином, щоб під нею можна було розташувати приємник – конічну колбу об’ємом 25-50 см³. Алюміній оксид для наповнення колонки повинен бути марки “для хроматографії”, ступень активності не нижче III. Для наповнення колонки адсорбентом по сухому методу у верхню частину колонки вставити лійку і всипати алюміній оксид невеликими порціями, безперервно постукуючи по ній шматком товстостінного вакуумного шлангу, щоб забезпечити рівномірне осадження адсорбенту. Коли алюміній оксид повністю осяде, у верхню частину колонки помістити шматочок вати. Маса адсорбенту повинна бути в 100-1000 разів більшою за масою суміші, що розділяють. Після заповнення колонки адсорбентом через шар алюміній оксиду пропустити підібраний для розділення суміші елюент. Розчинник повинен витікати з колонки зі швидкістю 30-40 крапель в хвилину і над шаром адсорбенту завжди повинен бути шар елюенту (рис.3).

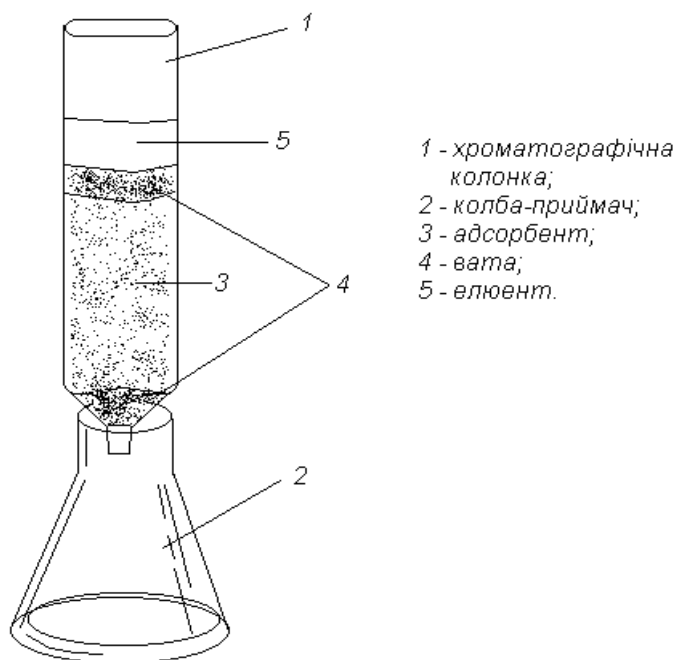


Рис.3. Хроматографічна колонка.

IV. Розділення суміші на пластинках для ТШХ

На попередню підготовлену пластинку нанести окремими капілярами досліджувану суміш (суміш барвників чи вуглеводів) та зразки стандартних речовин (свідки). Діаметр плями не повинен перевищувати 3-5 мм. Хроматографічну пластинку помістити в хроматографічну камеру (рис. 4). так, щоб нижній край пластинки був занурений у розчинник.

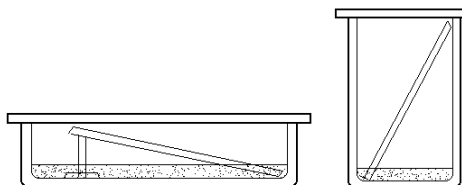


Рис.4 Хроматографічна камера з пластиною.

Після того, як фронт розчинника досягне лінії фінішу, вийняти пластинку з камери, висушити. Якщо пластинка з незакріпленим шаром адсорбенту і якщо плями безбарвні, то проявити хроматограму в парах йоду. Якщо пластинка з закріпленим шаром і якщо плями безбарвні, то хроматограму проявити в парах йоду або обприскуючи проявником (для вуглеводів – амоніачний розчин аргентум нітрату). Олівцем відмітити плями на хроматограмі, виміряти довжину пробігу плям (l) і визначити R_f :

$$R_f = \frac{l(\text{плями})}{10}$$

Порівнюючи R_f плям суміші з R_f плям свідків визначити склад суміші барвників та вуглеводів.

V. Розділення суміші речовин на хроматографічній колонці

Після підготовки колонки до розділення, коли рівень розчинника в колонці знизиться до верхнього шматочка вати, в колонку внести виготовлений розчин суміші речовин, яку необхідно розділити. Як тільки рівень суміші, що

розділяється, знизиться до верхнього шматочка вати, додавати порціями розчинник на протязі всього часу розділення. Необхідно пам'ятати, що під час роботи адсорбент завжди повинен бути покритий розчинником. Якщо речовини, що розділяються, забарвлені, то по мірі розділення суміші речовин в колонці з'являються забарвлені зони. Зібрати ці зони по мірі витікання з колонки в окремі колби. При розділенні безбарвних речовин результат розділення визначити, досліджуючи окремі фракції (об'єм 5-6 см³) розчину, що витікають з колонки методом тонкошарової хроматографії. Фракції, що мають однаковий R_f, об'єднати, а перехідні фракції (що містять суміш речовин) відкинути чи об'єднати та знову пропустити через колонку.

Індивідуальне завдання

Завдання 1. Розділення катіонів Fe³⁺ та Cu²⁺ методом адсорбційної колонкової хроматографії

Підготувати колонку для хроматографії: у сухій скляній трубці довжиною 12 – 15 см з діаметром 1 см закупорити ватою відтягнутий вузький кінець. Заповнити трубку порошком алюміній оксиду на 4 – 5 см по висоті, періодично постукуючи для запобігання утворення порожнеч. Підготовлену колонку вертикально закріпити у штативі. Знизу підставити хімічний стаканчик.

Відібрати по 3 мл розчинів ферум(III) хлориду і купрум(II) сульфату з однаковою молярною концентрацією еквівалента та змішати у пробірці. Одержану суміш обережно залити у колонку і залишити на деякий час.

Колонку із забарвленими шарами катіонів намалювати у протоколі лабораторної роботи.

Зробити висновок про залежність адсорбції катіонів на алюміній оксиді від заряду катіону. Обґрунтувати.

Для більшої наочності досліду можна після проходження суміші промити адсорбент невеликою кількістю води та пропустити через колонку проявник – розведений розчин жовтої кров'яної солі K₄[Fe(CN)₆]. Тоді верхній шар забарвиться у темно-синій колір, а шар катіонів Купруму – у коричневий.

Самостійна робота

1. При хроматографуванні розчинів глюкози та лактози на пластинці одержали дві плями на відстані: 5,8 см та 2,9 см, відповідно. Розчинник за цей час пройшов відстань, яка дорівнює 12,6 см. Визначте R_f для кожної сполуки

2. При хроматографуванні розчинів фруктози та сахарози на пластинці одержали дві плями на відстані: 5,0 см та 3,6 см, відповідно. Розчинник за цей час пройшов відстань, яка дорівнює 10 см. Визначте R_f для кожної сполуки

3. Для стандартних розчинів А, Б, В та Г одержали значення R_f відповідно: 0,31; 0,25; 0,45 та 0,54. При проведенні хроматографічних визначень умов досліджуваного розчину за тих самих на пластинці одержали чотири плями на відстані: 3,6 см; 4,5 см; 6,3 та 8,1 см. Розчинник за цей час пройшов відстань, яка дорівнює 18 см. Визначте речовини, які присутні у досліджуваному розчині.

4. Для стандартних розчинів, що містять кофеїн та бутадіон, одержали значення R_f відповідно: 0,70 та 0,61. При проведенні хроматографічних визначень досліджуваного розчину за тих самих умов на пластинці одержали пляму на

відстані 8,4 см. Розчинник за цей час пройшов відстань, яка дорівнює 12 см. Визначте речовину, яка присутня у досліджуваному розчині.

5. Коефіцієнти рухомості малонової, янтарної, глутарової, адипінової та яблучної кислот відповідно дорівнюють: 0,23; 0,30; 0,34; 0,40 та 0,19. Яка пара кислот буде розділятися найбільш повно? Які пари кислот неможливо розділити повністю? Довжина проходження рухомої фази становить 10 см.

Рекомендовані джерела інформації

1. О. Гаркович, Г. Джурка. Основи фізико-хімічних методів аналізу. Полтава: ПДПУ ім. В.Г. Короленка, 2001. – 120с. з мал.

2. Крешков А.П. Основы аналитической химии. – М.: Химия, 1970. – т.3. – С. 275-295.

2. Чмутов К.В. Хроматография. – М.: Химия, 1978. – 316 с.

3. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. – М.: Высшая школа, 1991. – С. 212-230.

4. Практикум по физико-химическим методам анализа. /под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 1987. – С. 185-189, 212-223.

5. Гранберг И.И. Практические работы и семинарские занятия по органической химии. – М.: Высшая школа, 1987. – С. 61-80, 98-101.

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ 17

ТЕМА: ІОНООБМІННА ХРОМАТОГРАФІЯ

Мета: Уміти проводити аналіз методом іонообмінної хроматографії: готувати іонообмінну смолу до аналізу; готувати до роботи іонообмінну колонку; виконувати аналіз, розшифровувати хроматограми, проводити якісний аналіз; проводити кількісний аналіз

Обладнання та реактиви. Прилад для виконання висхідних хроматограм, хроматографічний папір, набір амінокислот, суміш амінокислот, олівець, лінійка, скляні капіляри, суміші розчинників: а) н-бутанол- оцтова кислота- вода (4:1:5); б) ацетон- вода (3:2); в) н-бутанол- бензиловий спирт (1:1), розчин нінгідрину в ацетоні. Ультрафіолетова лампа, сульфід олова, сульфід натрію, йодид калію 0,1 Н розчин, суміш кислот : 3 частини соляної кислоти (густ. 1,19) і 1 частина азотної кислоти (густ. 1,40), фільтрувальний папір капіляри, фарфорові тиглі.

Питання для обговорення

1. Іонообмінна хроматографія, сутність методу, сфери використання.
2. Іонообмінники органічного та неорганічного походження. Амфоліти. Головні властивості, що визначають здібність іонів до обміну. Сорбційні ряди іонів.

Перевірка рівня засвоєння студентами основних теоретичних положень з теми заняття

1. Дайте загальну характеристику іонообмінної хроматографії.
2. Які типи іонів застосовуються в йонообмінній хроматографії? Навести характеристики типів іонів.
3. Дайте характеристики колонок йонообмінної хроматографії.
4. Що таке обмінна ємність іоніту?
5. На чому ґрунтується вибір йонообмінника для конкретного хроматографування?
6. Якими величинами характеризуються розміри зерен іонітів?
7. Наведіть приклади застосування йонообмінної хроматографії в аналітичній хімії.

Короткі теоретичні відомості

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).

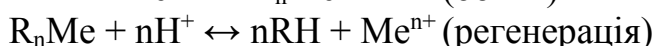
До першої групи відносяться речовини, що мають властивості кислот. Вони представляють собою продукти полімеризації стиролу або конденсації фенолу і його похідних з формальдегідом. У результаті спеціальної обробки до їх складу вводяться активні кислотні групи: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ 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.

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.

Лабораторна частина

Робота 1. Кількісні визначення катіонів Ni^{2+} та Co^{2+} при їх сумісній присутності у розчині із застосуванням йоннообмінної хроматографії

Для кількісного визначення у розчинах катіонів Ni^{2+} та Co^{2+} необхідно спочатку їх розділити. Це можна зробити методом йоннообмінної хроматографії. В основі такого розділення є відмінності цих йонів у комплексоутворенні. Кобальт більш схильний до утворення різноманітних комплексних сполук, ніж Нікол. Порізноmu відносяться катіони Ni^{2+} та Co^{2+} до хлоридної кислоти. Так, йон Co^{2+} у розчині хлоридної кислоти з $c(1/HCl)=9,0$ моль/дм³ утворює комплексний аніон $[CoCl_4]^{2-}$, а Ni^{2+} за цих умов залишається у вигляді простого катіона. Тому при пропусканні такого розчину крізь аніоніт у Cl^- -формі аніон $[CoCl_4]^{2-}$ обмінюється з аніонами Cl^- і поглинається на аніоніті, а катіони Ni^{2+} проходять без затримки.

Для видалення катіонів Ni^{2+} з простору між зернами аніоніту, йоннообмінну колонку промивають декілька разів тим же електролітом, тобто розчином хлоридної кислоти з $c(1/HCl)=9,0$ моль/дм³, в об'єднаних елюатах визначають Ni^{2+} .

Для визначення вмісту Кобальту колонку промивають розчином хлоридної кислоти з $c(1/HCl)=0,1$ моль/дм³. При цьому Кобальт переходить у катіонну

форму Co^{2+} , а також і Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} та інші катіони; при цьому досягається відділення від йонів металів, які не утворюють хлоридних комплексів, наприклад, Al^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} та ін. Йони металів, які поглинуті на аніоніті, можна вимити розведеним розчином хлоридної кислоти і далі визначати звичайними методами. У деяких випадках часткове розділення йонів, що були затримані на аніоніті, можна виконати, пропускаючи крізь колонку розчини хлоридної кислоти різної концентрації. Так, якщо на аніоніті були поглинуті Кобальт і Купрум у вигляді аніонів $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ та $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, то при промиванні колонки розчином хлоридної кислоти з $c(1/\text{HCl})=4,0$ моль/дм³ Кобальт у вигляді Co^{2+} переходить в елюат, а Купрум залишається; Купрум у вигляді Cu^{2+} можна потім вимити з колонки розчином хлоридної кислоти з $c(1/\text{HCl})=2,5$ моль/дм³.

Підготовка колонки з аніонітом Приблизно 10 г сухого аніоніту заливають розчином натрій гідроксиду ($w=5\%$). Через добу зливають розчин луку і ретельно промивають іоніт дистильованою водою. Як колонку використовують бюретку на 50 см³ чи іншу скляну трубку відповідної довжини і діаметра. На дно вміщують невеликий тампон із скловати. Наповнюють трубку суспензією іоніту, додаючи її невеликими порціями до заповнення її висоти близько 20 см. Зерна іоніту повільно осідають у трубці, утворюючи рівномірний щільний шар. При заповненні колонки іонітом слід уникати утворення бульбашок повітря при внесенні суспензії іоніту. Після заповнення колонки іонітом на необхідну висоту поверх верхнього шару іоніту вносять невеликий тампон із скловати для попередження скаламучення іоніту при внесенні в колонку досліджуваного розчину.

При роботі з іонітами не слід зливати воду або розчин нижче рівня зерен іоніту в колонці, інакше в колонці можуть утворюватись повітряні бульбашки, що зменшить її ємність; крім того, при переміщенні цих бульбашок уздовж колонки можливе проскакування розчину мимо зерен іоніту.

Для отримання сольової Cl^- -форми аніоніту колонку промивають розчином хлоридної кислоти ($w=5\%$) до вирівнювання концентрацій кислоти на вході і на виході. Потім промивають колонку дистильованою водою до нейтральної реакції.

Хід визначення Колонку з аніонітом у Cl^- -формі перед роботою промивають декілька разів розчином хлоридної кислоти $c(1/\text{HCl})=9,0$ моль/дм³.

Досліджуваний розчин повинен містити від 1 до 10 мг кожного з елементів у вигляді NiSO_4 та CoSO_4 чи NiCl_2 та CoCl_2 . При більш високих концентраціях цих солей через їх забарвлення та забарвлення комплексних солей буде погано видно перехід забарвлення металохромного індикатора при комплексонометричному визначенні йонів Ni^{2+} та Co^{2+} .

Досліджуваний розчин випаровують майже досуха, залишок розчиняють у 20-25 см³ розчину хлоридної кислоти ($c(1/\text{HCl})=9,0$ моль/дм³) і пропускають крізь колонку з аніонітом зі швидкістю 20 см³/хв., потім промивають колонку три рази порціями по 10 см³ тим же розчином хлоридної кислоти ($c(1/\text{HCl})=9,0$ моль/дм³). Отриманий елюат солі Ніколу містить велику кількість кислоти. Нейтралізувати такий розчин лугом незручно, оскільки при цьому накопичується велика кількість солей лужних металів, що при титруванні цього розчину трилоном Б призведе до менш чіткого переходу забарвлення

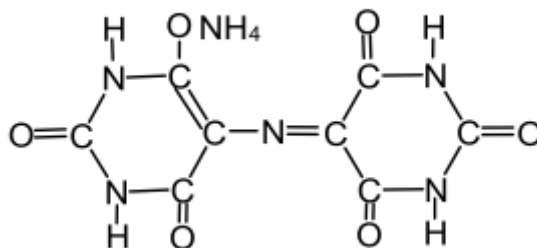
металохромного індикатора. Тому краще випарити елюат, що містить йони Ni^{2+} , до малого об'єму.

Для виділення іонів Co^{2+} колонку промивають один-два рази дистильованою водою порціями по 10 см^3 , а потім декілька разів промивають розчином хлоридної кислоти з $c(1/\text{HCl})=0,1 \text{ моль/дм}^3$ зі швидкістю $20 \text{ см}^3/\text{хв}$. Гідрогенхлоридний елюат з'єднують в один об'єм. В елюатах, що містять йони Ni^{2+} та Co^{2+} , визначають вміст іонів комплексометричним титруванням. Об'єми елюатів іонів Ni^{2+} та Co^{2+} доводять дистильованою водою до 100 см^3 , додають 10 см^3 амоніачного буферного розчину $\text{pH}=9,0$.

Надлишку амоніаку слід уникати, інакше титрування буде неповним через те, що Ni^{2+} та Co^{2+} утворюють стійкі комплекси з амоніаком.

До розчинів додають металохромний індикатор і титрують робочим розчином комплексону III (трилону Б) з $c(1/\text{Na-EDTA})=0,01 \text{ моль/дм}^3$ до чіткої зміни забарвлення розчину.

Комплексометричне титрування іонів Ni^{2+} та Co^{2+} можна виконувати з різними металохромними індикаторами, наприклад, з мурексидом, ксиленоловим оранжевим, пірокатехіновим фіолетовим і іншими. Мурексид є амонійною сіллю пурпурової кислоти



Індикатор зберігають у сухому вигляді, оскільки в розчинах, особливо кислих, він не стійкий. Мурексид в кислих і нейтральних розчинах має червоно-фіолетове забарвлення, а при $\text{pH}\approx 9$ забарвлення переходить у фіолетове, обумовлене аніоном мурексиду. З Ni^{2+} та Co^{2+} мурексид утворює декілька комплексів, що мають близьке забарвлення. При $\text{pH}7$ – жовтий комплекс.

Повне зв'язування іонів Ni^{2+} та Co^{2+} розчином Na-EDTA відбувається при $\text{pH}=7-9$. У сильно лужному середовищі йон Co^{2+} швидко окиснюється киснем повітря у Co^{3+} , а реакція Co^{3+} з Na-EDTA значно ускладнює титрування. Таким чином, титрування слід проводити при $\text{pH}=7-9$. При цьому перед точкою еквівалентності розчин буде мати жовте забарвлення відповідно утворенню в розчині другого комплексу Ni^{2+} чи Co^{2+} з мурексидом. Після досягнення точки еквівалентності Co^{2+} і Ni^{2+} будуть зв'язані з EDTA і розчин набуде забарвлення аніона мурексиду, тобто стане фіолетовим.

Інколи буферна ємність розчину буває незначною і у процесі титрування розчин стає кислим через звільнення гідроген-іонів з Na-EDTA у процесі утворення комплексу Me-EDTA . Це помітно по утворенню комплексу Ni^{2+} та Co^{2+} оранжевого забарвлення. У такому разі додають до розчину декілька крапель розведеного розчину амоніаку до відновлення жовтого забарвлення і титрують розчином Na-EDTA до переходу до фіолетового забарвлення розчину.

Замість мурексиду можна застосовувати індикатор пірокатехіновий фіолетовий. Титрують при pH=9 до переходу від синього забарвлення розчину (забарвлення комплексу Me-Ind) до фіолетового (забарвлення аніона індикатора).

Розрахунки за результатами титрування:

$$c(1/2Ni^{2+}) \cdot V(Ni^{2+}(p)) = c(1/2Na-EDTA) \cdot V(Na-EDTA(p))$$

$$c(1/2Ni^{2+}) = \frac{c(1/2Na-EDTA) \cdot V(Na-EDTA(p))}{V(Ni^{2+}(p))} \text{ моль/дм}^3$$

$$m(Ni^{2+}) = \frac{c(1/2Ni^{2+}) \cdot V(Ni^{2+}(p))_{\text{зар.}} \cdot M(1/2Ni^{2+})}{1000} \text{ г}$$

$$c(1/2Co^{2+}) \cdot V(Co^{2+}(p)) = c(1/2Na-EDTA) \cdot V(Na-EDTA(p))$$

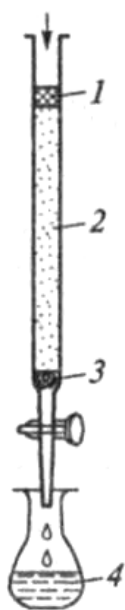
$$c(1/2Co^{2+}) = \frac{c(1/2Na-EDTA) \cdot V(Na-EDTA(p))}{V(Co^{2+}(p))} \text{ моль/дм}^3$$

$$m(Co^{2+}) = \frac{c(1/2Co^{2+}) \cdot V(Co^{2+}(p))_{\text{зар.}} \cdot M(1/2Co^{2+})}{1000} \text{ г}$$

Індивідуальне завдання

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

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.

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

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.

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.

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 вміщують 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%.

Самостійна робота

1. Обчислити масу KNO₃, що міститься в 10,00 мл розчину, якщо при проходженні його через катіоніт у кислотній формі в елюат перейшла така кількість протонів (кислоти), на титрування якої витрачено 8,46 мл розчину NaOH з C= 0,09846 моль/л.

2. При контактуванні 0,5000 г катіоніту в H⁺-формі з 60,00 мл розчину HCl, що містить мікрокількості AlCl₃, поглинулося 25,48 % Al³⁺. Розрахуйте коефіцієнт розподілу алюмінію.

Література

1. О. Гаркович, Г. Джурка. Основи фізико-хімічних методів аналізу. Полтава: ПДПУ ім. В.Г. Короленка, 2001. – 120с. з мал.

2. Крешков А.П. Основы аналитической химии. – М.: Химия, 1970. – т.3. – С. 275-295.
2. Чмутов К.В. Хроматография. – М.: Химия, 1978. – 316 с.
3. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. – М.: Высшая школа, 1991. – С. 212-230.
4. Практикум по физико-химическим методам анализа. /под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 1987. – С. 185-189, 212-223.
5. Гранберг И.И. Практические работы и семинарские занятия по органической химии. – М.: Высшая школа, 1987. – С. 61-80, 98-101.

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ 17
ТЕМА: ВИКОРИСТАННЯ ЦИФРОВИХ ЛАБОРАТОРІЙ І
ВИМІРЮВАЛЬНИХ КОМПЛЕКСІВ З ЦИФРОВИМИ ДАТЧИКАМИ В
ДОСЛІДЖЕННЯХ

Мета: навчити студентів проводити експерименти з використанням цифрової лабораторії.

Перевірка рівня засвоєння студентами основних теоретичних положень з теми заняття

1. Механізація та автоматизація лабораторій. Автоматизований контроль промислових процесів. Проточно-інжекційний метод аналізу (періодичний та безперервний проточний аналіз, основи методу, обладнання для проточно-інжекційного методу аналізу, особливості застосування). Дискретні та безперервні аналізатори. Елементні аналізатори.

2. Цифрові лабораторії нового покоління. Використання цифрових лабораторій. Датчики цифрових лабораторій.

3. Хімічні сенсори та біосенсори.

Лабораторна частина

Робота 1. Провести дослідження з використанням ЦЛ Einstein.

Дослід 1. 1. Титрування в середовищі кислота/луг.

Дослід 2. Ендотермічна реакції

Дослід 3. Теплота спалювання.

Дослід 4. Вимірювання калорійності продуктів харчування.

Дослід 5. Вимірювання кислотності різних напоїв і побутових миючих засобів тощо.

Завдання для самостійної роботи

Завдання 1. Підготуйте методику для проведення дослідження з використанням ЦЛ Einstein.

ЛАБОРАТОРНЕ ЗАНЯТТЯ 18

ТЕМА: ЗАХИСТ ПРОЕКТІВ. МОДУЛЬНА КОНТРОЛЬНА РОБОТА

Мета: навчити студентів коротко, чітко та грамотно презентувати результати науково-дослідної роботи, проводити її аналіз.

Перевірка рівня засвоєння студентами основних теоретичних положень з теми заняття

1. Критерії оцінювання науково-дослідницьких робіт за складністю, науковістю, повнотою розкриття теми, аргументованістю висновків, актуальністю теми та елементам творчості, стилем, грамотністю, якістю оформлення.
2. Критерії оцінювання захисту науково-дослідницьких робіт.

Практична частина

Завдання 1. Презентація-захист власного проекту науково-дослідної роботи
Проведення самоаналізу дослідницької діяльності.

Завдання 1. Написання МКР.

Завдання для самостійної роботи

Завдання 1. Підготуйте презентацію-захист проекту науково-дослідної роботи
Проведіть самоаналіз дослідницької діяльності.

Орієнтовна тематика індивідуальних навчально-дослідних завдань

1. Визначення вмісту сульфатної та оцтової кислот у суміші методом низькочастотного кондуктометричного титрування
2. Розділення суміші барвників кристалічного фіолетового і метиленового синього методом адсорбційної хроматографії на колонці
3. Розділення суміші амінокислот методом паперової хроматографії
4. Кількісні визначення катіонів Ni^{2+} та Co^{2+} при їх сумісній присутності у розчині із застосуванням йоннообмінної хроматографії
5. Визначення оцтової кислоти за методом потенціометричного титрування
6. Визначення іонів феруму(II) за комплексометричним по
7. Визначення плюмбуму(II) за методом осаджувального потенціометричного титрування
8. Визначення у суміші сірчаної та оцтової кислот при сумісній присутності методом високочастотного кондуктометричного титрування
- 9.

*Тематика проектів попередньо узгоджується з викладачем.

Рекомендовані джерела інформації

Основні:

1. Пустовіт С. В. Фізико-хімічні методи дослідження [Текст] : метод. вказівки / С. В. Пустовіт ; Полт. держ. пед. ун-т ім. В. Г. Короленка, Каф. хімії та методики викладання хімії. – Полтава : ПДПУ, 2006. – 11 с. .
2. Гаркович О. Основи фізико-хімічних методів аналізу [Текст] / О. Гаркович, Г. Джурка. – Полтава : Полтав. держ. пед. ун-т ім. В.Г. Короленка, 2001. – 124 с.
3. Речицький О.Н. Навчально-методичні рекомендації до лабораторних занять з фізико-хімічних методів аналізу / Речицький О.Н. – Херсон: ХДУ, 2004 – 36 с.

4. Солодовнік Т. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу [Текст] : лаб. практикум / Т. В. Солодовнік ; Черкас. держ. технол. ун-т. - Черкаси : ЧДТУ, 2009. - 194 с. : рис., табл. - Бібліогр.: с. 191
5. Чмиленко, Ф.О. Посібник до вивчення курсу «Сучасні інструментальні методи аналізу» [Текст]/ Ф.О.Чмиленко, О.В.Гуртова. – Д.:РВВ ДНУ, 2015. – 24 с.
6. Аналітична хімія [Текст]: навч. посіб. / О.М.Гайдукевич [та ін.]. – Х.: Вид-во НФАУ, 2000. – 432 с.

Додаткові:

1. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу: Навчальний посібник /Т.А. Пальчевська, А.П. Строкань, Г.В. Тарасенко, О.І. Майборода, Г.Г. Куришко. - К.: КНУТД, 2013. - 237 с.
2. O.V. Khorolskyi, A.V. Kryvoruchko NON-TRIVIAL BEHAVIOR OF THE ACID-BASE BALANCE OF PURE WATER NEAR THE TEMPERATURE OF ITS DYNAMIC PHASE TRANSITION // Ukrainian Journal of Physics. – 2021. – Том 66 № 11. – С. 972–977.
3. Зінчук В.К. Фізико-хімічні методи аналізу / В.К. Зінчук, Г.Д. Левицька, Л.О. Дубенська. – Львів: ЛНУ, 2008. –
4. Іващенко О.Д. Хімія і методи аналізу сировини і матеріалів [Текст] : навчальний посібник для ВНЗ / О.Д. Іващенко, Ю.Б. Нікозять, В.І. Дмитренко – К.:Знання, 2011. - 606с.
5. Криворучко А. В. Пектини як природні сорбенти / А.В. Криворучко, Д. О. Стрижак // Біорізноманіття: теорія, практика, формування здоров'язбережувальної компетентності у школярів та методичні аспекти вивчення у закладах освіти : матеріали Всеукр. наук.-практ. онлайн-конф. (присвячена пам'яті видатного вченого ботаніка П.Є. Сосіна) (30 жовтня 2020 р., м. Полтава) ; Полтав. нац. пед. ун-т імені В. Г. Короленка / За заг. ред. проф. Гриньової М.В. Полтава, 2020. - С. 289-291.
6. Криворучко А. В., Шиян Н. І. Дослідницькі завдання з дисципліни «Фізико-хімічні методи дослідження» // XVI Менделєєвські читання: Збірник наукових праць Всеукраїнської науково-практичної конференції, (Полтава, 14-15 березня 2023 р.) / М-во освіти і науки України, Полтав. нац. пед. ун-т ім. В. Г. Короленка – Полтава: Редакційно-видавничий відділ ПНПУ імені В. Г. Короленка, 2023 – С. 113-115.
7. Криворучко А.В., Ковальчук Д.В. Визначення нітратів у питній воді деяких населених пунктів полтавського району // Матеріали II Міжнародної науково-практичної конференції «Якість та безпечність продукції у внутрішній і зовнішній торгівлі й торговельне підприємництво: сучасні вектори розвитку і перспективи», (Полтава,) 15 лютого 2023 року / ПДАУ, 2023. – С. 125-129.
8. Криворучко А.В., Ковальчук Д.В. Дослідження стабільності гелю «Хітозан гента» ХІМІЯ, БІОТЕХНОЛОГІЯ, ЕКОЛОГІЯ ТА ОСВІТА: Збірник матеріалів VII Міжнародної науково-практичної інтернет-конференції (м. Полтава, 17-18 травня 2023 року). – Полтава, 2023. – С. 157-158.
9. Неділько С.А. Математичні методи в хімії / С.А. Неділько. – К.: Либідь, 2005

10. Стрижак С.В., Криворучко А.В. Спектрофотометричне визначення вітаміну в 12 у продуктах харчування / С. В. Стрижак, А. В. Криворучко // Біологічні, медичні та науково-педагогічні аспекти здоров'я людини. Матеріали Міжнародної науково-практичної конференції / За загальною редакцією проф. Пилипенка С. В. — Полтава: Астроя, 2020. - С. 59-61.

Інформаційне забезпечення

1. Аналітична хімія. Теоретичні основи якісного та кількісного аналізу: навч.-метод. посібник / М.В. Шевряков, М.В. Повстяний, Б.В. Яковленко, Т.А. Попович.- Херсон: Атлант, 2011. – 404 с. URL: <http://ekhsuir.kspu.edu/handle/123456789/12092>
2. Науковий журнал категорії А. French-Ukrainian Journal of Chemistry. Французько-Український хімічний журнал / Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Хімічний факультет. URL: <http://kyivtoulouse.univ.kiev.ua/journal/index.php/fruajc/issue/archive>
3. Науковий журнал категорії А. Journal of Chemistry and Technologie. Журнал хімії і технологій / Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара. URL: <http://chemistry.dnu.dp.ua/>
4. Науковий журнал категорії А. Journal of water chemistry and technology (Ukraine). Хімія і технологія води / Національна академія наук України, Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України). URL: <http://jwct.org.ua/uk/home-uk.html>
5. Науковий журнал категорії А. Питання хімії та хімічної технології / ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»). URL: <http://www.vhht.dp.ua/uk/opis-zhurnalu/>
6. Науковий журнал категорії Б. Ukrainian Chemistry Journal. Український хімічний журнал / Національна академія наук України, Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київський національний університет імені Тараса Шевченка). URL: <https://ucj.org.ua/index.php/journal/archives>
7. Науковий журнал категорії Б. Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія / Київський національного університету імені Тараса Шевченка. URL: <http://visnyk.chem.univ.kiev.ua/arhiv.htm>
8. Науковий журнал категорії Б. Вісник Одеського національного університету. Хімія / Одеський національний університет імені І. І. Мечникова. URL: <http://heraldchem.onu.edu.ua/issue/archive>
9. Науковий журнал категорії Б. Праці Наукового товариства ім. Шевченка (хімічні науки) / Наукове товариство ім. Шевченка, Західний науковий центр НАН України та МОН України. URL: <http://nfv.ukrintei.ua/view/60f02432d22007581b2da072>
10. Науковий журнал категорії Б. Проблеми хімії та сталого розвитку / Волинський національний університет імені Лесі Українки. URL: <http://journals.vnu.volyn.ua/index.php/chemistry/homepage>
11. Науковий журнал категорії Б. Хімія, технологія речовин та їх застосування / Національний університет «Львівська політехніка». URL: <https://science.lpnu.ua/uk/ctas>
12. Циганок Л.П. Аналітична хімія. Хімічні методи аналізу: навчальний посібник / Л.П.Циганок, Т.О.Бубель, А.Б.Вишнікін, О.Ю.Вашкевич; За ред. проф.

Л.П.Циганок - Дніпропетровськ: ДНУ ім. О.Гончара, 2014.- 252 с. URL: http://library.dnu.dp.ua/Metodichki/analit_chimija.pdf

13. Наукова електронна бібліотека періодичних видань НАН України. URL: <http://dspace.nbuv.gov.ua/>

14. Шевряков М.В. Практикум з аналітичної хімії. Кількісний аналіз неорганічних та органічних речовин: навч. посіб. для студентів хімічних та фармацевтичних спеціальностей закладів вищої освіти. Вид. 2-е доп. Та пер. / М.В. Шевряков, Г.О. Рябініна. Т.А. Попович. – Херсон: Олді-плюс, 2020.- 304с. URL: http://ekhsuir.kspu.edu/handle/123456789/10717_21.