Лабораторна робота 1.
Мікрометоди аналізу і дослідження речовин і матеріалів

Мета роботи: засвоїти експериментальні навички мікрометодів очищення речовин, ідентифікації речовин.

Зміст роботи: здійснити зважування наважок масою до 10 мг на мікроаналітичних терезах ВЛМ-1г, провести перегонку рідину за допомогою трубки Еміха, визначити температуру кипіння добутої рідини; провести мікроперекристалізацією речовини, висушити здобуту речовину в вакуум-пістолеті Фішера та визначити вихід чистої речовини.

Обладнання та реактиви: мікроаналітичні терези ВЛМ-1г, пробірка для зважування сипучих реагентів, пробірки, трубки з довгою ручкою, легкоплавкі пробірки, човники, газова горілка, мікроворонка, вакуум-пістолет Фішера, трубка Еміха, ексикатор, прилад для визначення температури кипіння, речовина для очищення (вода, ізопропанол, ацетанілід, бензойна кислота).

Порядок виконання роботи

Зважування на напівмікротерезах ВЛМ-1г

Перед початком роботи терези необхідно провітрити. Для цього відкривають дверці терезів на 10-15 хвилин. Все, що підлягає зважуванню, витримують упродовж 10-15 хвилин поруч з терезами, щоб температура та вологість прийшли в рівновагу з атмосферними умовами.

Пусту тару (скляні човна, пробірки для зважування сипучих реагентів, ампули) перед зважуванням протирають та підбирають противаг (тарують). При використанні противаг підрахунок проводять по шкалі рейтера та вейтографа, бажано поблизу нуля вейтографа та з позитивним знаком. Потім вносять необхідну кількість речовини в тару, протирають зовні тару та зважують. Після цього зважують пусту тару (після відсипання наважки речовини) і за різницею обох зважувань знаходять масу наважки. Хоча положення „нульової точки” при такому разовому зважуванні можна не враховувати, однак для того, щоб знати, скільки речовини знаходиться в тарі та за необхідності додавання або відбору, бажано знати „вагу” пустої тари.

При зважуванні гирі у вигляді кілець вагою від 1 до 999 мг накладаються за допомогою двох лімбів. Нижній має два диски. За допомогою зовнішнього накладаються гирі вагою від 100 до 900 мг, а за допомогою внутрішнього – від 10 до 90 мг. Верхній лімб, що вміщує один диск, дозволяє розташувати на коромислі

терезів кільця вагою від 1 до 9 мг. Вага менш ніж 1 мг відраховується за школою вейтографа.

Приклад запису результатів зважування:

Нижній лімб (мг)		Сума (мг)
зовнішній диск	4	
внутрішній диск	20	420
Верхній лімб (мг)	6	6
Вейтограф	17	0.17
Усього	426.17 мг або 0.42617 г	426.17 мг

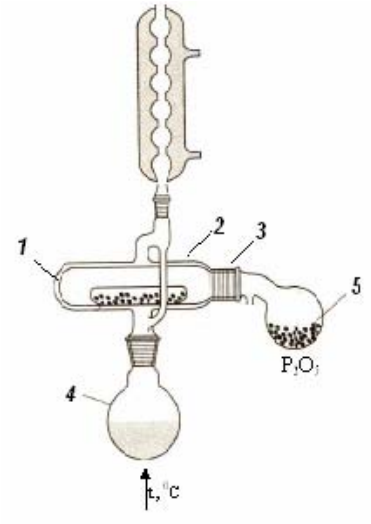
Мікроперекристалізація з використанням ампули

Попередньо готують з легкоплавкої пробірки ампулу. У відтягнутий кінець ампули (повинен мати діаметр 2-3 мм) вставляють невеличкий шматок вати та ущільняють. Залишки вати з краю ампули відрізають ножицями.

У пробірку об'ємом 7-10 мл поміщають суміш ~40 мг речовини з 5 мл води та нагрівають до кипіння. Якщо речовина не розчиняться повністю, то додають ще ~ 0.5 мл води. У випадку забарвлення розчину його охолоджують та додають невелику кількість активованого вугілля (у вигляді порошку) і кип'ятять 3-4 хвилини. Для відділення розчину від домішок та вугілля проводять фільтрування в ампулу. Для цього ампулу з ватною пробкою нагрівають у полум'ї горілки та поринають відкритим кінцем у чистий розчинник (в даному випадку воду). При охолодженні в ампулу затягується 0.2-0.3 мл води. Потім ампулу перевертають і нагрівають воду в ній до кипіння, при цьому повітря витискується парами води. Відкритий кінець гарячої ампули поринають у гарячій розчин речовини. Під час охолодження ампули розчин фільтрується усередину ампули через ватну пробку. Коли весь розчин перейде в ампулу, її охолоджують, відламують верхню частину і відфільтровують кристали, що випали, на мікроворонці з відсмоктуванням. Кристали, що випали, переносять до човника, який попередньо зважили, і сушать у вакуум-пістолеті Фішера до постійної ваги. Визначають вихід продукту у відсотках.

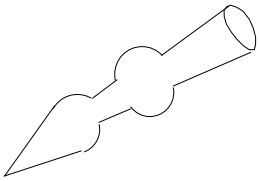
Висушування речовини у вакуум-пістолеті Фішера

Речовину для висушування переносять до човника та розміщують у внутрішній пробірці 1, що поєднана з корпусом приладу 2 шліфом 3. У колбу 4 додають рідину, температура кипіння якої не перевищує температури плавлення даної речовини. У посуд 5 з краном, що з'єднаний з вакуумним або водоструминним насосом, поміщають осушувач. Рідина у колбі 4 нагрівається до



кипіння і її пари, обігрівають пробірку 1 з човником, і тим самим прискорюють процес виведення летючих речовин. Через 20 – 30 хвилин човник з речовиною виймають та переносять в ексикатор. Після охолодження проводять зважування. Висушування речовини необхідно проводити до постійної ваги.

Мікроперегонка у трубочці Еміха

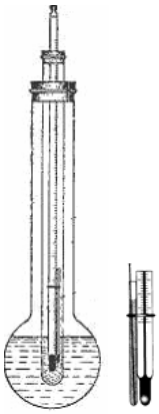


Для мікроперегонки невеликої кількості рідини використовують трубочку Еміха.

На дно трубочки вносять невелику кількість прожареного волокнистого азбесту або скловати та додають рідину, що треба перегнати, в кількості, щоб уся увібралася в азбест (0.2-0.3 мл). Трубочку нагрівають на слабкому полум'ї, витримуючи під кутом 45°. Нагрівання продовжують, доки кільце парів, що конденсуються, не досягне верхньої частини першого кулеподібного розширення. Конденсат, що зібрався в кулеподібному розширенні, відбирають капілярною піпеткою та переносять у капіляр для визначення температури кипіння за Сиволобовим.

Перевага колб з «коміром» (трубочка Еміха) полягає в тому, що пари долають дуже коротку відстань при перегонці рідини, тому можливо виконувати перегонку рідини з високою температурою кипіння.

Визначення температури кипіння за Сиволобовим



Досліджувану рідину (0.2-0.3 мл) переносять у маленьку пробірку довжиною 30 мм та діаметром 2-3 мм. У цю ж пробірку вставляють капіляр довжиною 40-50 мм, запаяний з верхнього кінця. Пробірку прикріпляють до термометра та розташовують у приборі для визначення температури кипіння.

Спочатку спостерігається слабке, а потім бурхливе виділення бульбашок газу з капіляру під час нагрівання прибору. Коли спостерігається рівномірна низка бульбашок, треба відмітити температуру, що є температурою кипіння досліджуваної рідини. При охолодженні температурі кипіння відповідає момент, коли низка бульбашок відривається, а рідина починає затягуватися до капіляру.

Точність визначення температури кипіння становить ±1-2°C.

Питання для самоконтролю

Методи очищення сполук (різного агрегатного стану) в лабораторній практиці.

Перегонка. Різновиди процесу перегонки. Засоби збільшення ефективності перегонки. Мікроперегонка.

На якому принципі засновано метод перекристалізації? Які процеси відбуваються під час процесу перекристалізації?

Вибір розчинника для перекристалізації. Яким чином стимулюють утворення кристалів? Засоби вилучення домішок і очищення до процесу перекристалізації.

Висушування речовини. Яким вимогам має відповідати осушувач для рідини та газів?

Методи ідентифікації речовини.

Техніка безпеки при виконанні роботи.

Лабораторна робота 2

Якісний елементний аналіз полімерних матеріалів

Мета роботи: познайомитися з якісними реакціями при визначенні елементів, функціональних груп при аналізі полімерних сполук.

Зміст роботи: провести розкладання зразку шляхом сплавляння проби з металічним натрієм або спалювання в колбі з киснем, провести якісні реакції (проби) на окремі елементи; визначати елементний склад зразка.

Обладнання та реактиви: тугоплавка пробірка для сплавляння з металічним натрієм, скляні пробірки для якісних реакцій, фарфорова чашка, газовий пальник, фільтрувальний папір, мідна проволока, відвідна скляна трубка; металічний натрій, соляна кислота, азотна кислота, фосфорна кислота, ферум (III) сульфат, аргентум нітрат, нітропрусид натрію, плюмбум (II) сульфід, купрум (II) оксид, розчин йоду в бензолі.

Для полімерних органічних матеріалів не існує систематичних схем аналізу. У випадку ідентифікації полімеру потрібно більше параметрів, ніж для ідентифікації низькомолекулярної органічної сполуки, що обумовлено специфічними властивостями полімерів: наявністю в складі макромолекул різної довжини, що можуть мати різні кінцеві групи, розгалуження в ланцюзі, різну стехіометричну будову ланцюга тощо.

Ідентифікація полімеру проводиться як за допомогою фізичних методів, так і хімічних, які можна поділити на дві групи. При застосуванні методів першої групи відбувається руйнування макромолекул, а потім за продуктами деструкції визначають будову та склад вихідного полімеру. В методах другої групи проводять хімічні реакції, в яких зберігається структура макромолекули. При цьому утворюються похідні сполуки, за якими і встановлюють склад вихідного полімеру.

Основними етапами аналізу полімеру становлять: зовнішній огляд зразка (визначення фізичного стану, кольору, запаху, прозорості, твердості, еластичності); дослідження розчинності та вимірювання в’язкості розчину; встановлення походження (за поведінкою у полум’ї встановлюють органічне або неорганічне походження); якісний елементний аналіз та якісний функціональний аналіз; аналіз продуктів деструкції полімеру.

При якісному аналізі полімеру спочатку проводять розкладання зразку шляхом сплавляння проби з металічним натрієм або спалювання в колбі з киснем, а потім виконують проби на окремі елементи. Розкладання зразку сплавленням з металічним натрієм можна використовувати при аналізі органічних сполук та простих високомолекулярних сполук, при аналізі складних полімерних композицій використовують спалювання речовини в скляній колбі, наповненій киснем.

Звичайно до складу органічних полімерів входять, окрім карбону, гідрогену, оксигену, також нітроген, сульфур, галогени. Визначення цих елементів засновано на переводі їх в розчинні у воді сполуки з наступним застосуванням відповідних якісних реакцій.

Порядок виконання роботи

Сплавляння проби з металічним натрієм

Незначну кількість металічного натрію (розміром за горошину) переносять до сухої маленької пробірки та додають 1-2 г досліджуваної речовини. Отриману суміш нагрівають до повного розкладання, що супроводжується слабким спалахом та почорнінням речовини. Розжарений кінець пробірки опускають в фарфорову чашку з водою (5-10 мл). Пробірка розтріскується, іноді зі спалахом, що пов'язано з наявністю залишку натрію, що не вступив у реакцію.

$$\mathrm{C, H, O, N, S, Hal} \xrightarrow{\mathrm{Na},\, t^{o}} \begin{cases} \mathrm{NaHal} \\ \mathrm{NaCN} \\ \mathrm{Na_2S} \\ \mathrm{NaCNS} \end{cases}$$

Визначення нітрогену

Нітрогеновмісні речовини при сплавленні з металічним натрієм розкладаються з утворенням натрій ціаніду, який можна виявити за реакцією утворенням берлінської лазурі. Водний розчин підігрівають та відфільтровують, до 2-3 мл фільтрату додають декілька крапель розчину ферум (III) сульфату (розчин попередньо доводять до кипіння, і він містить ферум (II) сульфат). Суміш повинна мати лужну реакцію (перевіряють за індикаторним папером), потім її доводять до кипіння упродовж 30 с та швидко охолоджують і підкислюють розбавленим розчином соляної кислоти. Поява синьо-зеленого забарвлення та поступове

утворення синього осаду берлінської лазурі свідчить на присутність нітрогену у зразку:

$$2\,NaCN + FeSO_4 \rightarrow Fe(CN)_2 + Na_2SO_4$$
$$Fe(CN)_2 + 4\,NaCN \rightarrow Na_4\left[Fe(CN)_6\right]$$
$$3\,Na_4\left[Fe(CN)_6\right] + 4\,FeCl_3 \rightarrow Fe_4\left[Fe(CN)_6\right]_3 + 12\,NaCl$$

Реакцію на нітроген дають поліуретани, поліамідні, карбамідні, аміноформальдегідні та інші нітрогеновмісні смоли.

За відсутності нітрогену в зразку розчин має жовте забарвлення.

Визначення галогенів

1) Проба Бейльштейна: мідну проволоку з петлею на кінці прогрівають у полум'ї пальника до тих пір, поки вона не буде забарвлювати полум'я у зелений колір. Далі на охолоджену проволоку поміщають невелику кількість досліджуваного зразку і знову прогрівають у полум'ї пальника. Забарвлення полум'я у синій або зелений колір пов'язано з утворенням галоїдної солі купруму (II) і свідчить про наявність у складі полімеру галогенів.

$$NaHal + CuO \rightarrow CuHal + CO_2 + H_2O$$

Ця проба не є специфічною, оскільки тіосечовина та її похідні, сполуки пуринової групи та інші теж дають подібне забарвлення полум'я.

2) Незначну кількість фільтрату, отриманого при сплавленні з металічним натрієм, підкислюють 10% азотною кислотою та додають декілька крапель 5% розчину аргентум нітрату. Якщо речовина вміщує нітроген або сульфур, то перед додаванням $AgNO_3$ кислий розчин требі прокип'ятити для видалення HCN та H_2S. За наявності галогенів у досліджуваному матеріалі випадає осад – білий AgCl, світло-жовтий AgBr або жовтий AgI.

Найбільш поширені полімери, що місять атоми хлору – полівінілхлорид, перхлорвінілова смола, хлоропреновий каучук, поліхлорстіроли та ін. Полімерні сполуки, до складу молекул яких входять атоми брому та йоду, дуже рідкісні.

Визначення фосфору

Порцію фільтрату підкислюють концентрованою азотною кислотою, обережно кип'ятять для повного окислення фосфору в фосфорну кислоту та додають 1-2 мл 10% розчину молібденовокислого амонію. Утворення ярко-жовтого

осаду фосфорно-молібденовокислого комплексу ($(NH_4)_3[PO_4(MoO_3)_{12}]\cdot 2H_2O$) вказує на наявність фосфору.

Реакцію на фосфор дають полімери вінілових та алілових ефірів фосфорної кислоти, а також інші фосфорорганічні полімери.

Визначення сульфуру

1) До невеликої кількості проби фільтрату додають декілька крапель свіжо виготовленого 1% розчину нітропрусиду натрію $Na_2[Fe(CN)_5NO]$. Поява червоно-фіолетового забарвлення вказує на наявність Na_2S у розчині, отже, і на наявність сульфуру в досліджуваному полімері.

$$Na_2S + Na_2[Fe(CN)_5NO] \rightarrow Na_4[Fe(CN)_5NOS].$$

Реакцію на сульфур дають сульфофенольні (КУ-1, КУ-2 та інші), тіокарбамідні, поліалкиленсульфіди та інші смоли, що вміщують сульфідний сульфур або групу SO_3H.

2) До порції фільтрату додають декілька крапель 0.01 М розчину плюмбум (II) ацетату. Випадання чорного осаду свідчить про утворення плюмбум (II) сульфіду:

$$Na_2S + Pb(CH_3COO)_2 \rightarrow PbS\downarrow + 2CH_3COONa.$$

Визначення карбону

Змішують досліджувану речовину (0.1-0.5 г) з купрум (II) оксидом (1 г) в тугоплавкій пробірці з відвідною скляною трубкою, котру занурюють у розчин $Ba(OH)_2$. Якщо до складу досліджуваної речовини входить карбон, то внаслідок його окиснення при нагріванні утворюються вуглекислий газ, що і викликає помутніння баритової води та випадання осаду $BaCO_3$ (у випадку, якщо речовина не вміщує сульфур):

$$CO_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3\downarrow + H_2O.$$

Визначення гідрогену

Суху досліджувану речовину змішують з купрум (II) оксидом та нагрівають у пробірці. Якщо проба не вміщує кристалізаційної води, крапельки води, що конденсуються у верхній частині пробірки, є ознакою присутності гідрогену.

$$CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$$

Однак, багато речовин міцно утримують кристалізаційну воду, якої можна позбутися лише у вакуумі на P_2O_5 при високих температурах.

Визначення оксигену

Відомо багато реакцій ля визначення груп, що вміщують кисень, але вони не дають надійних результатів. Тому для визначення кисню рідко використовують якісні реакції, а його присутність встановлюють непрямо при повному кількісному елементарному аналізі (по різниці).

Попередні відомості про наявність оксигену в складі речовини можна отримати, досліджуючи вплив речовини на колір бензольного розчину йоду: фіолетовий колір – у розчинниках, що не місять оксигену, коричневий – у розчинниках, що містять оксиген. Готують 0.005% бензольний розчин йоду (фіолетовий колір) та 5-10% бензольний розчин досліджуваної речовини. Відбирають по 5 мл кожного розчину та змішують. Якщо до складу досліджуваної речовини входить оксиген, то спостерігаємо появу коричневого забарвлення розчину.

Питання для самоконтролю

Особливості аналітичної хімії полімерів. Ідентифікація полімерів.

Якісний елементний аналіз полімерів. Якісний функціональний аналіз полімерів.

Техніка безпеки при виконанні роботи.

Лабораторна робота 3. Хроматографічні методи аналізу

Мета роботи: познайомитися з методами хроматографії та набути навички визначення сполук методами колонкової хроматографії, тонкошарової хроматографії та паперової хроматографії.

Зміст роботи: розділити суміш органічних сполук за допомогою колонкової хроматографії; розділити суміш азобарвників за допомогою тонкошарової хроматографії; за допомогою методів паперової хроматографії (низхідна, висхідна та радіальної) розділити мікрокількості суміші сполук та ідентифікувати компоненти досліджуваної суміші; визначити значення R_f.

Обладнання та реактиви: хроматографічна колонка, ексикатор, кювета, хроматографічний папір, хроматографічна камера, чашка Петрі, хроматографічні пластини для ТШХ, піпетки Пастера; алюмінію оксид, карбон тетрахлорид, *п*-нітроанілин, азобензол, формамід, ацетон, петролейний ефір, вода, *н*-бутиловий спирт, оцтова кислота, 0.5 % розчин нінгидрину в метанолі, азобензол, барвник судан червоний.

Хроматографічний метод розподілення компонентів суміші застосовують в якісному і кількісному аналізі, для розділення близьких за властивостями речовин, очистки реагентів, ідентифікації хімічних препаратів, визначення питомої поверхні пористих тіл тощо.

Для розділення суміші можна використовувати відмінність у властивостях її складових частин, а саме: розчинності, швидкості молекулярної адсорбції і десорбції компонентів суміші, швидкості іонного обміну, різниці молекулярної маси, температури випаровування та ін.

Хроматографію можна визначити як фізико-хімічний спосіб розділення суміші при її русі вздовж деякої нерухомої фази. Розроблено багато варіантів хроматографічних методів, які можна класифікувати (табл. 1) за такими ознаками:

1) агрегатним станом фаз;
2) природою елементарного акту;
3) способу відносного переміщення фаз;
4) апаратним оснащенням процесу;

5) метою процесу.

Таблиця 1. Класифікація хроматографічних методів

Методи хроматографії	Рухома фаза	Нерухома фаза	Форма проведення	Механізм розділення
Газова: газоадсорбційна газорідинна	газ	адсорбент рідина	колонка колонка	адсорбційний розподільний
Рідинна: адсорбційно-рідинна рідинно-рідинна іонообмінна	рідина рідина рідина	адсорбент рідина адсорбент	колонка колонка колонка	адсорбційний розподільний іонообмінний
Гель-хроматографія	рідина	рідина	колонка	за розміром молекул
Хроматографія в тонкому шарі	рідина рідина	адсорбент рідина	тонкий шар тонкий шар	адсорбційний розподільний
Хроматографія на папері	рідина	рідина	папір	розподільний

Адсорбційно-рідинна хроматографія

В колонковій хроматографії рухома фаза та аналізована проба рухаються уздовж нерухомої фази, якою заповнено колонку зверху донизу. Під час контакту рухомої фази та аналітів з нерухомою фазою відбувається багаторазовий перехід речовин з однієї фази в іншу. Цей процес обумовлений фізико-хімічними властивостями рухомої та нерухомої фаз та кінетичними параметрами молекулярної адсорбції і десорбції компонентів аналізованої суміші.

В тонкошаровій хроматографії (ТШХ) порошкоподібний твердий сорбент наносять тонким шаром на пластину, а рідка рухома фаза просувається в площині цього шару у вигляді двомірної плями. Просунення розчинника уздовж пластини забезпечується капілярними силами. При цьому розчинник рухається уздовж шару сорбенту і з різною швидкістю переносить компоненти суміші, що призводить до їх розділення в просторі.

Існують декілька варіантів ТШХ, що відрізняються способами подачі розчинника. Найбільш поширене використання має ТШХ з висхідним

елююванням, коли фронт проявника переміщується знизу верх. ТШХ з низхідним елююванням використовують для аналізу проб, компоненти яких дуже повільно рухаються уздовж шару. Проявник у цьому випадку подають на пластину зверху. У випадку ТШХ з радіальним елююванням пробу наносять у центр пластини, а подача розчинника здійснюється за допомогою гніта, розташованого у центрі пластини.

В якості носія для сорбентів використовують скло, алюмінієву фольгу або поліефірні плівки, а в якості сорбентів – силікагель, алюміній оксид, крохмаль, рідкі іоніти та інші матеріали, що володіють високою адсорбційною активністю. Вибір розчинника обумовлено природою сорбенту, властивостями аналітів та їх здатністю взаємодіяти з рухомою та нерухомою фазами.

Паперова хроматографія заснована на відмінності в швидкості переміщення компонентів аналізованої суміші по паперу в потоці розчинника. Папір може виступати як нерухома фаза або інертний носій нерухомої фази (тобто нерухомою фазою може виступати вода, адсорбована на поверхні паперу або розчинник, яким оброблено папір). Просування рідкої рухомої фази відбувається в площині паперу під впливом капілярних сил. Якщо коефіцієнти розподілу компонентів суміші між рухомою та нерухомою фазами, що не змішуються, різні, то просування зон цих компонентів на папері відбувається з різними швидкостями, внаслідок чого й досягається розділення суміші.

В паперовій хроматографії важливе значення має вибір складу рухомої та нерухомої фаз. Фази не повинні змішуватися одна з одною. Хроматографічний папір повинен бути хімічно чистим, однорідним за щільністю, структурою та орієнтацією волокон. Аналіти повинні розчинятися в нерухомій фазі краще, ніж у рухомій, інакше вони будуть рухатися разом з фронтом розчинника, а якщо розчинність буде дуже мала, то речовина залишиться на початковій лінії. Важливою характеристикою в паперовій хроматографії, так само як і в тонкошарової хроматографії, є коефіцієнт R_f.

Розрізняють: низхідну хроматографію (рух розчинника здійснюється за рахунок гравітаційних сил – зверху вниз), висхідну (рух розчинника знизу верх), радіальну (рух починається з місця нанесення каплі досліджуваного розчина). У

випадку, коли компоненти мають забарвлення, на хроматограмі можна спостерігати окремі кольорові плями.

Порядок виконання роботи

Розділення суміші органічних сполук за допомогою колонкової хроматографії

Нерухома фаза: алюміній оксид.

Рухома фаза: карбон тетрахлорид.

Колонку з висотою 20 см та діаметром 1-1.5 см заповнюють мокрим засобом (у вигляді суспензії) 15 г алюміній оксид в 35 мл CCl_4 таким чином, щоб адсорбент утворював стовпчик рівномірної щільності. Потім по паличці, не змучуючи верхній шар адсорбенту, додають суміш органічних речовин (*n*-нітроаналін та азобензол (1:1) у CCl_4). Після вбирання всього об'єму розчину, що хроматографується, верхню частину колонки обмивають невеликою кількістю чистого розчинника. Важливо не допускати часткового висушування адсорбенту, що призведе до відходження адсорбенту від стінок колонки, і як наслідок, порушення розподілу адсорбційних смуг. Потім приступають до прояву хроматограми, пропускаючи через стовпчик адсорбенту чистий розчинник. Прояв хроматограми є закінченим, коли найбільш рухлива адсорбційна смуга досягає нижнього кінця хроматограми.

Можна виділити індивідуальні речовини.

1) Якщо додати CCl_4, то азобензол переходе з колонки у приймач. Далі колонку промивають діетиловим ефіром і збирають фракцію *n*-нітроаналіну в інший приймач. Розчини випаровують на водяній бані та отримують чисті речовини.

2) По закінченні прояву хроматограми розчинник повинен повністю увібратися в адсорбент, після чого його просушують до стану, при якому, виходячи з колонки він зберігає форму стовпчика. Під час виштовхування адсорбент розділяють на частини, що відповідають адсорбованим речовинам, потім проводять елюювання CCl_4 для виділення кожної речовини. Потім розчини випаровують на водяній бані та отримують чисті речовини.

Тонкошарова хроматографія. Хроматографічне розділення речовин у тонкому шарі алюміній оксиду

Нерухома фаза: алюміній оксид.

Рухома фаза: карбон тетрахлорид.

На скляну пластинку з рівномірно нанесеним шаром алюміній оксиду на відстані 1.5-2 см від нижнього краю пластинки наносять проби азобарвників, розчинених у бензолі. Крапки азобарвників повинні знаходитись на одній прямій (для зручності лінію старту намічають, приклавши до шару адсорбенту нитку) на відстані 1.5-2 см один від одного. Кожен з барвників необхідно наносити окремою піпеткою Пастера, не порушуючи шару адсорбенту.

Підготовлену пластину розташовують у похилому положенні в кюветі з CCl_4, при цьому розчинник не повинен торкатися лінії старту. Кювету переносять в ексикатор для запобігання випаровування розчинника. Після того як розчинник підніметься майже до верху пластини, її виймають з ексикатора. Далі вимірюють довжину пробігу плям і фронту розчинника і визначають їх відношення R_f:

$$R_f = x / x_f,$$

де x – зміщення зони компонента, x_f – зміщення фронту розчинника.

Низхідна хроматографія на папері

Нерухома фаза: формамід та ацетон у співвідношенні 1:3.

Рухома фаза: петролейний естер, насичений формамідом (злити шар петролейного естеру після відстоювання).

Смужки паперового паперу насичують нерухомою фазою, ацетон випаровується, формамід рівномірно розподіляється вздовж паперу. Смужку, просочену нерухомою фазою, висушують фільтрувальним папером.

За допомогою піпетки Пастера (або капіляру) на лінію старту наносять краплю досліджуваного розчину так, щоб пляма була не більше 0.5 см в діаметрі. Потім розміщують смужку в кюветі з розчином рухомої фази. Хроматографічна камера являє собою герметичну склянку, у верхній частині якої закріплена кювета. Смужка паперу, спущена верхнім кінцем у кювету, вільно звисає донизу. В камері необхідно підтримувати постійну температуру та, за необхідності, створювати атмосферу інертного газу. Атмосфера камери знаходиться у рівновазі з розчином рухомої фази, тому папір не висихає. Розчин із кювети, убираючись у папір, змиває пляму. Подальший рух вниз викликає дроблення плями на окремі фракції, які рухаються з різною швидкістю, відповідно до коефіцієнтів розподілу компонентів

між двома фазами. Компоненти, кращі розчинні у нерухомій фазі, утримуються в її верхній частині, а компоненти, більш розчинні в рухомій фазі, зміщуються вниз.

Хроматограма являє собою смужку паперу, на якій зверху вниз розташовані плями неправильної форми. Деякі плями можуть бути безбарвними, тому після висушування хроматограми її обприскують відповідними реагентами, які утворюють з компонентами досліджуваної суміші кольорові сполуки, або проявляють хроматограму в ультрафіолетовому світлі. Якщо необхідно ідентифікувати наявність якоїсь речовини в складній суміші, її також наносять на лінію старту у вигляді початкової плями та повторюють експеримент подібно дослідженню з сумішшю. Потім вимірюють відстань, пройдену плямою за певний проміжок часу, та порівнюють положення цієї плями з розташуванням плям на хроматограмі суміші. В результаті можна визначити, чи присутня у досліджуваній суміші дана речовина. Для ідентифікації речовин можна використовувати співвідношення R_f.

Якщо метод не дає повного поділу, застосовують двовимірну паперову хроматографію. У цьому випадку початкову пробу наносять на лінію старту та проводять хроматогрофування в одному напрямку, як описано раніше. Розчинник випаровують і повертають смужку паперу на 90^0. Далі проводять хроматогрофування іншим складом рухомої фази. Таким чином, плями, отримані при першому прояві, стають вихідними і знову хроматографуються, а потім виявляються реактивом, що дає кольорові реакції з аналізованим речовинами.

Висхідна хроматографія на папері

Нерухома фаза: вода, що входить до складу паперу.

Рухома фаза: н-бутанол, вода, оцтова кислота (4:5:1).

Папір розташовують у хроматографічну камеру таким чином, щоб лінія старту знаходилася на відстані 1 см від рухомої фази. Через 4 години хроматограму виймають, відмічають фронт розчинника, сушать, проявляють 0,5 % розчином нінгідрину в метанолі. Для прискорення процесу проявлення, папір можна обережно прогріти над електроплиткою. Плями, що утворюються мають лілове забарвлення. На підставі добутих даних розраховують R_f.

Радіальна хроматографія на папері

Нерухома фаза: вода, що входить до складу паперу.

Рухома фаза: н-бутанол, вода, оцтова кислота (4:5:1).

Із хроматографічного паперу вирізають окружність діаметром на 1 – 1.5 см більше ніж діаметр чашки Петрі. З центра кола за допомогою циркуля проводять окружність радіусом 1.5 – 2 см, на яку за допомогою капілярів наносять мітки. Потім у центрі кола роблять отвір, у якій вставляють гніт – скручену смужку фільтрувального паперу. Довжина ґнота повинна бути ледве більше висоти нижньої чашки Петрі. Кінець гноту опускають у нижню чашку Петрі, в якій знаходиться рухома фаза. Зверху хроматограму накривають другою чашкою Петрі. Витримують 10-20 хвилин. Після закінчення хроматографування хроматограму сушать, потім проявляють розчином нінгідрину; для того, щоб прискорити проявлення, папір нагрівають у струмі гарячого повітря. На основі отриманих даних розраховують R_f.

Для збільшення довжини пробігу плями треба повторити хроматографування 2-3 рази, після кожного разу висушуючи хроматограму.

Питання для самоконтролю

Класифікація методів хроматографії.

Загальна характеристика хроматографічних методів аналізу.

Різновиди хроматографії (газова, рідинна, іонообмінна, тонкошарова, паперова, осадова, комплексоутворювальна).

Основні вузли приладів для хроматографічного аналізу.

Використання хроматографії в якісному та кількісному видах аналізу.

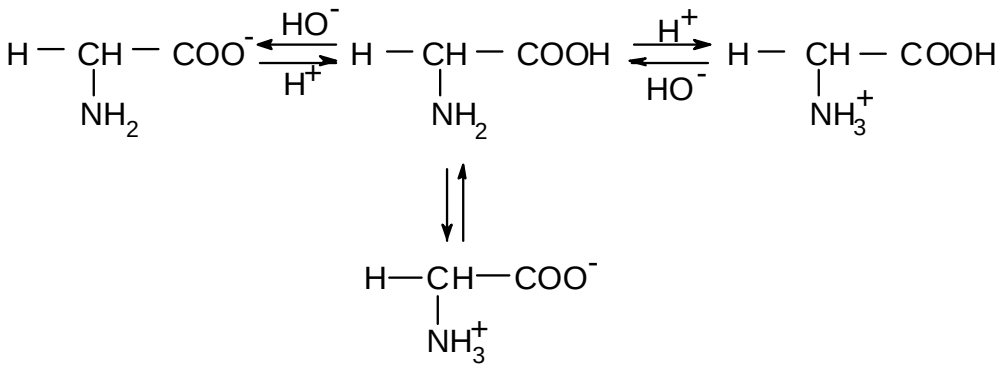
Області застосування, переваги та недоліки різних методів хроматографії.

Лабораторна робота 4. Кількісний фізико-хімічний аналіз протолітичних рівноваг гліцину у водних розчинах за даними pH-метричного титрування

Мета роботи: визначити константи іонізації гліцину у водному розчині за даними pH-потенціометричного титрування.

Обладнання та реактиви: іономер (И-160МИ), скляний електрод з водневою функцією, хлор-срібний електрод, сольовий місток, магнітна мішалка; розчин гліцину з концентрацією 0.1 моль/л, калій біфталат, натрій гідроксид, соляна кислота (0.01 моль/л), розчин індикатора фенолфталеїну.

Гліцин (α-аміноцтова кислота, $H–CH(NH_2)–COOH$) відноситься до класу α-амінокислот. Гліцин є амфотерною сполукою, що обумовлено наявністю в молекулі як основної, так і кислотної груп. В залежності від pH розчину амінокислоти можуть існувати у вигляді катіонів, аніонів або цвіттер-іонів:



Порядок виконання роботи

Перед початком титрування за калій біфталатом ($KHC_8H_4O_4$, KHP). визначають точну концентрацію розчину титранту (натрій гідроксиду). Біфталат-іон взаємодіє з гідроксидом-іонами відповідно до рівняння

$OH^- + HP^- = H_2O + P^{2-}$

Точка еквівалентності при титруванні розчину калій біфталату розчином натрій гідроксиду знаходиться в лужній області, і для її індикації можна використовувати індикатор фенолфталеїн.

До 10 мл 0.1 моль/л розчину гліцину додають 10 мл 0.01 моль/л розчину соляної кислоти та 10 мл 0.25 моль/л розчину KCl (фоновий електроліт).

Отриманий розчин титрують розчином NaOH з точно відомою концентрацією до pH ~9, неперервне перемішуючи розчин.

Для визначення pH вимірюють електрорушійну силу (ЕРС) гальванічного кола з перенесенням, що складається зі скляного електрода з водневою функцією, хлор-срібного електрода порівняння і сольового містка, заповненого насиченим розчином KCl в агар-агарі. Фіксують значення ЕРС після кожного додавання титранту.

Градуювання кола проводять за стандартними буферним розчинами з pH 1.68, 3.56, 4.01, 6.86 і 9.18.

За програмою CLINP 2.1 розраховують константи протолітичних рівноваг гліцину у розчині та оцінюють адекватність моделі.

Питання для самоконтролю

Гальванічні кола.

Вимірювання pH розчинів. pH-метричне титрування.

Обробка результатів pH-метричного титрування за програмою CLINP 2.1.

Додаток 1.

Програма CLINP 2.1 для обробки даних кількісного фізико-хімічного аналізу

Загальна характеристика програми

Призначення: розрахунок констант стійкості й факторів інтенсивності (наприклад, молярних коефіцієнтів поглинання) реагентів у рівноважних системах за залежностями «склад – властивість». Програма CLINP 2.1 (автори Ю. В. Холін, Д. С. Коняєв, С. О. Мєрний), реалізована мовою Visual C++ 5.0, являє собою надбудову до табличного процесора Microsoft Excel версій 5.0 і вище.

Дані для обробки: залежності величин властивості рівноважної системи від її початкового складу (залежності склад-властивість). Властивості: результати вимірювань методами спектрофотометрії, розчинності, розподілу між фазами, потенціометрії з іоноселективними електродами й дані інших методів, у яких вимірювану властивість *A* можна представити як лінійну комбінацію рівноважних концентрацій реагентів.

Результати:

- логарифми констант рівноваги реакцій у розчинах, екстракційних або сорбційних системах;
- дисперсії-коваріації, множинні, загальні й часткові коефіцієнти кореляції розрахованих параметрів;
- фактори інтенсивності комплексів (наприклад, молярні коефіцієнти поглинання);
- локальні критерії адекватності моделі – зважені нев'язки;
- глобальні характеристики адекватності моделі (залишкова дисперсія, статистика χ^2, коефіцієнт асиметрії, ексцес розподілу, середнє значення й середнє значення модулів зважених нев'язок);
- перехресна оцінка достовірності (cross-validation);
- діагностика погано визначених (ill-posed) надлишкових хімічних моделей;
- рівноважні концентрації реагентів у всіх експериментальних точках;
- переважаючі компоненти.

Підхід:

- оцінювання параметрів на основі робастних *M*-оцінок Хьюбера, нечутливих до засмічення даних;
- модифіковані алгоритми методів Ньютона й Гауса-Ньютона, що забезпечують швидку глобальну сходимість ітерацій;
- вбудовані засоби аналізу даних (крос-оцінювання достовірності, сингулярний розклад матриці Якобі, виявлення переважаючих компонентів й ін.);
- підготовка даних за допомогою засобів Microsoft Excel.

Інсталяція: розпакувати файл clinp.zip в обраний каталог. У цьому каталозі з'являться файли clinp.exe, clinp.xla, readme.txt, mfc42.dll, msvcrt.dll, qnw32.dll, а також підкаталоги Help_Eng й Examples.

Файл Help_Eng.html у підкаталозі Help_Eng – головний файл Help англійською мовою.

Підкаталог Examples містить приклади, описані в керівництві користувача. Користувач повинен один раз запустити програму CLINP.EXE, потім відкрити Microsoft Excel і завантажити надбудову CLINP.XLA. Далі необхідно вивчити керівництво користувача, заповнити своїми даними файл Template.xls у підкаталозі Examples, зберегти його під іншим ім'ям і нажати клавіші CTRL+R для виконання розрахунків.

Дані для програми CLINP 2.1. Модель рівноваг

Вхідна інформація, що задається користувачем, поділяється на обов'язкову й додаткову. Перша необхідна при обробці будь-яких даних, необхідність у залученні додаткової інформації залежить від особливостей досліджуваної системи й експериментального методу.

ОБОВ'ЯЗКОВА ІНФОРМАЦІЯ:

- параметри, що керують перебігом розрахунків;
- стехіометрична матриця;
- логарифми відомих констант рівноваги;
- шукані параметри і їхній зв'язок з логарифмами констант стійкості хімічних форм;

- величини вимірюваних властивостей рівноважної системи для всіх вивчених сумішей і всіх аналітичних позицій (аналітичною позицією називаємо канал виміру характеристики рівноважної системи, наприклад, довжину хвилі при багатохвильовій спектрофотометрії);
- загальні (аналітичні) концентрації компонентів, відомі за умовами змішування реагентів;
- відомі фактори інтенсивності реагентів;
- статистичні ваги, призначені відповідно до рівня випадкових похибок вихідних даних.

ДОДАТКОВА ІНФОРМАЦІЯ:

- рівноважні концентрації (активності) незалежних компонентів (замість загальних (аналітичних) концентрацій, якщо для всіх вивчених сумішей, крім властивості *A*, відомі рівноважні концентрації (активності) одного або декількох незалежних компонентів).
- ознаки приналежності реагентів до однієї з фаз (при обробці даних з сорбції/екстракції);
- відношення маси (при вивченні сорбції) або об'єму (при дослідженні екстракційних рівноваг) фази II до об'єму рідкої фази (фази I) (при обробці даних з сорбції/екстракції) у всіх експериментальних точках.

Блоки вхідної інформації про систему, що моделюється, параметри, що регулюють перебіг розрахунків, і виведення результатів формуються за шаблоном на окремих листах файлу Microsoft Excel (розширення xls). Обов'язкова інформація розміщена на листах Parameters, Stoichiometry, Logarithms of Constants, Transformation, Measured Properties, Total Concentrations, Weights, Intensity Factors, а додаткова – на листах Phase Pointers і Volume Ratios.

Додаток 2

Виміри методом ***потенціометрії***, залежно від способу градуювання потенціометричного ланцюга, надають інформацію про логарифми активностей або рівноважних концентрацій деякого реагенту *X*. Якщо отримані відомості про lg [*X*], у програму як величина властивості *A* передаються величини $10^{\lg [X]}$.

Якщо експериментально отримані оцінки активностей $a(X)$ (наприклад, $a(H^+) = 10^{-pH}$ у pH-метричних дослідженнях), треба, використовуючи γ_X – коефіцієнти активності *X* у досліджуваних розчинах, розрахувати значення $[X] = a(X) / \gamma_X$ і передати їх програмі CLINP 2.1 як вимірювані властивості рівноважних систем. Перерахунок необхідний, якщо виконувалися pH-метричні вимірювання при pH < 3.5 або pH > 10.5, коли внеском рівноважних концентрацій $[H^+]$ або $[OH^-]$ у загальні концентрації $t(H^+)$ – величини порядку 10^{-3}–10^{-1} при дослідженні рівноваг у розчинах – знехтувати не можна. Необхідні значення коефіцієнтів активностей для температури 298 К можна розрахувати за формулою

$$\lg \gamma_{\text{H}} = \frac{-0.5\sqrt{I}}{1+3.29 \cdot a \cdot \sqrt{I}} - b \cdot I \quad , \qquad (13)$$

де *I* – іонна сила розчину, моль/л, коефіцієнти *a* і *b* для різних фонових електролітів, запозичені із книги [Комарь Н.П. Хімічна метрологія. Т. 1. Гомогенні іоні рівноваги. – Харків: *Вища школа*, 1983. – 208 с.], наведені в табл. 1.

Таблиця 1. Коефіцієнти рівняння (13)

Електроліт	*a*	*b*
NaCl	4.20	0.22
KCl	6.10	0. 113
KNO_3	8.02	0. 092
$NaCl_4$	9.30	0.16

Перерахунок оцінок активностей у рівноважні концентрації забезпечує розрахунок концентраційних констант рівноваги; якщо перерахунок активностей у концентрації не виконувався, визначені за програмою CLINP 2.1 константи рівноваги реакцій, у яких беруть участь іони H^+, будуть змішаними.

Лабораторна робота 5. Побудова ізотерми адсорбції

Мета роботи: дослідити адсорбцію метилового оранжевого на поверхні силікагелю; побудувати ізотерму адсорбції барвника на поверхні сорбенту.

Обладнання та реактиви: аналітичні терези, спектрофотометр КФК-3, спектрофотометр з приставкою для вимірювання дифузного відбиття Specol 1, іономір лабораторний И–160МИ, скляний електрод, хлорсрібний електрод, термостат, бюкси, стаканчики, стандартні буферні розчини, дистильована вода, 0.01%-ий розчин метилового оранжевого, соляна кислота (0.1 М), натрій гідроксид (0.1 М), силікагель L5/40.

Фізична адсорбція обумовлена міжмолекулярними взаємодіями між поверхнею та адсорбованою молекулою, є оборотним процесом, а підвищення температури сприяє зменшенню адсорбції. У випадку хемосорбції відбувається хімічна взаємодія між адсорбентом та сорбатом. Вона звичайно є необоротною і локалізованою (частинки сорбату не переміщуються по поверхні адсорбенту). Збільшення температури сприяє протіканню хемосорбції. Відомо чимало рівнянь, що описують ізотерми адсорбції, зокрема, рівняння Генрі, Ленгмюра, Фрейндліха.

Порядок виконання роботи

Дослідити спектр поглинання розчину барвника метилового оранжевого в інтервалі від 400 до 700 нм (відносно дистильованої води). Визначити довжину хвилі ($\lambda_{мах}$), що відповідає максимуму поглинання.

Приготувати розчини з концентраціями барвника (с) від 0.1 ммоль/л до 0.001 ммоль/л в присутності 5 мл буферного розчину (pH =1.68) при загальному об’ємі розчина 30.0 мл.

Виміряти світлопоглинання приготовлених розчинів *A* при довжині хвилі $\lambda_{мах}$ і побудувати градуювальник графік (*A* від концентрації барвника у розчині). Методом найменших квадратів розрахувати параметри градуювальної залежності $A = a + b \cdot c$, де a, b – параметри, що визначаються .

Зважити 6 точних наважок силікагелю L5/40 (Chemapol) (100 мг). До бюксів з наважками додати 25.0 мл розчину барвника в інтервалі концентрацій 0.1 ммоль/л

– 0.001 ммоль/л (використовувати розчини, що були приготовлені для побудови градуювального графіку). Суспензії витримують на протязі 30 хв., 60 хв., 48 годин та вимірюють світлопоглинання розчинів над сорбентом при фіксованій довжині хвилі. З кожного бюкса відбирають аліквоти по 3 мл і на спектрофотометрі вимірюють світлопоглинання розчинів при $\lambda_{мах}$ відносно дистильованої води. Виходячи із значення світлопоглинання та параметрів градуювальної залежності розраховують залишкові концентрації барвників у розчинах над сорбентом.

Сорбент відділяють від розчинів фільтруванням і висушують у термостаті при 80-100°С упродовж 2 год. Вимірюють спектри дифузного відбиття (R) зразків в інтервалі довжин хвиль 400-800 нм.

За даними вимірювання світлопоглинання визначають рівноважні концентрації сорбату ([с], моль/л) у розчинах. Адсорбцію барвника c^s (моль/г) розраховують за формулою

$$c^s = \frac{(c^0 - [c]) \cdot V}{m},$$

де c^0 – початкова молярна концентрація барвника у розчині, V – об′єм розчину, л, m – маса наважки сорбенту, г, і знаходять ізотерму адсорбції – залежність c^s від [с]; ізотерму адсорбції подають у виді таблиці та графічно.

Питання для самоконтролю

Поняття сорбція, сорбтив, сорбат, адсорбція, ізотерма сорбції. Коефіцієнт розподілу.

Види адсорбції.

Кількісні характеристики адсорбції. Термодинамічні характеристики адсорбційних рівноваг. Ізотерма адсорбції (рівняння ізотерм).

Спектрофотометрія дифузного відбиття.