

Міністерство освіти і науки України

Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

Кафедра хімічного матеріалознавства

**“ЗАТВЕРДЖУЮ”**

Проректор з науково-педагогічної  
роботи

\_\_\_\_\_

“ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2018 р.

Робоча програма навчальної дисципліни

КІЛЬКІСНИЙ ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ,  
СОРБЦІЇ ТА ІОННОГО ОБМІНУ

рівень вищої освіти магістр

галузь знань 10 Природничі науки

спеціальність 102 Хімія

освітня програма освітня-професійна програма “Хімія”

вид дисципліни за вибором

факультет хімічний

2018 / 2019 навчальний рік

Програму рекомендовано до затвердження вченою радою факультету хімічного факультету

“ 31 ” серпня 2018 року, протокол № 7

РОЗРОБНИКИ ПРОГРАМИ:

Холін Ю.В., доктор хім. наук, професор кафедри хімічного матеріалознавства;  
Христенко І.В., кандидат хім. наук, доцент кафедри хімічного матеріалознавства;  
Пантелеймонов А.В., кандидат хім. наук, доцент кафедри хімічного матеріалознавства

Програму схвалено на засіданні кафедри хімічного матеріалознавства

Протокол від “31” серпня 2018 року № 1

Завідувач кафедри хімічного матеріалознавства

\_\_\_\_\_

(підпис)

Коробов О.І.

(прізвище та ініціали)

Програму погоджено методичною комісією хімічного факультету

Протокол від “ 31 ” серпня 2018 року № 1

Голова методичної комісії хімічного факультету

\_\_\_\_\_

(підпис)

Єфімов П.В.

(прізвище та ініціали)

## ВСТУП

Програма навчальної дисципліни “Кількісний фізико-хімічний аналіз комплексоутворення, сорбції та іонного обміну” складена відповідно до освітньо-професійної (освітньо-наукової) програми підготовки магістрів спеціальності (напряму) 102 хімія

### 1. Опис навчальної дисципліни

1.1. Мета викладання навчальної дисципліни: навчити студентів використовувати комплекс експериментальних методів та розрахункових засобів кількісного фізико-хімічного аналізу (КФХА) для дослідження рівноваг у системах різного типу, в першу чергу, за участю функціоналізованих матеріалів.

1.2. Основні завдання вивчення дисципліни: ознайомлення студентів із методом кількісного фізико-хімічного аналізу та його застосування для вивчення процесів у розчинах, сорбційних та іонообмінних системах.

1.3. Кількість кредитів 7

1.4. Загальна кількість годин 210

1.5. Характеристика навчальної дисципліни	
За вибором	
Денна форма навчання	Заочна (дистанційна) форма навчання
Рік підготовки	
1-й	1-й
Семестр	
2-й	2-й
Лекції	
32 год.	10 год.
Практичні, семінарські заняття	
не передбачено	не передбачено
Лабораторні заняття	
32 год.	10 год.
Самостійна робота	
146 год.	190 год.
Індивідуальні завдання	
не передбачено	

1.6. Заплановані результати навчання

**Знати та розуміти:**

- засади КФХА як сукупності експериментальних та розрахункових засобів визначення стехіометричного складу, термодинамічних та інших фізико-хімічних параметрів сполук, що утворюються при реакціях в розчинах та на поверхні сорбційних та іонообмінних матеріалів;
- узагальнення та узгодження інформації, що міститься у масивах даних КФХА.

**Вміти:**

- використовувати комплекс експериментальних методів та розрахункових засобів кількісного фізико-хімічного аналізу (КФХА) для дослідження рівноваг у системах різного типу;

- вербально та невербально представляти навчальний матеріал і результати виконання лабораторних робіт.

## **2. Тематичний план навчальної дисципліни**

### ***Розділ 1. Виклад теоретичного матеріалу***

*Тема 1. Мета і засади кількісного фізико-хімічного аналізу(КФХА).*

Історичні етапи розвитку КФХА. Значущість результатів КФХА для хімічної теорії та практики. Основні поняття КФХА. Метод сталої іонної сили. Концентраційні, змішані та термодинамічні константи рівноваги.

*Тема 2. Термодинамічні основи застосування КФХА для вивчення процесів у гетерогенних системах.*

Поняття сорбція, сорбтив, сорбат, адсорбція, ізотерма сорбції, термодинамічні характеристики адсорбційних рівноваг. Коефіцієнт розподілу.

*Тема 3. Засади планування експерименту з визначення констант рівноваги.* Характеристика експериментальних методів. Приклади вдалих і невдалих планів експерименту. Експериментальне вимірювання ізотерм адсорбції та іонного обміну.

*Тема 4. Визначення складу комплексів графічними методами.*

Метод насичення. Метод Остромисленського-Жоба. Метод Б'єррума.

*Тема 5. Визначення констант стійкості комплексів дослідженням допоміжних функцій.*

Метод напівцілих значень функції утворення. Метод Скетчарда. Методи, основані на лінеаризації рівняння ізотерми Ленгмюра.

*Тема 6. Кооперативні взаємодії при зв'язуванні лігандів функціоналізованими матеріалами.*

Причини кооперативних ефектів, засоби їх виявлення та кількісного врахування.

*Тема 7. Модель полідентатного зв'язування та принципи її параметричної ідентифікації.*

*Тема 8. Основи комп'ютерного визначення параметрів моделей комплексоутворення.* Визначення критерію збіжності моделі з експериментом. Призначення статистичних ваг. Методи мінімізації критеріальної функції. Боротьба з надлишковістю моделей. Аналіз адекватності моделі за допомогою глобальних і локальних критеріїв. Методи верифікації моделей.

*Тема 9. Параметрична ідентифікація моделей рівноваг.*

Параметрична ідентифікація моделей рівноваг за даними методів рН-метрії, спектрофотометрії, розчинності, розподілу між рідкими фазами, адсорбції, іонного обміну.

### ***Розділ 2. Лабораторні заняття***

*Тема 10.* Мікрометоди аналізу і дослідження речовин і матеріалів (зважування на напівмікротерезах, мікроперегонка, мікроперекрystalізація з використанням ампули, висушування речовин, визначення температури кипіння).

*Тема 11.* Якісний елементний аналіз полімерних матеріалів.

*Тема 12.* Хроматографічні методи аналізу.

*Тема 13.* Вимірювання ізотерм адсорбції

*Тема 14.* Кількісний фізико-хімічний аналіз протолітичних рівноваг гліцину за даними рН-метричного титрування.

*Тема 15.* Кількісний фізико-хімічний аналіз рівноваг у розчинах барвників за даними спектрофотометрії.

*Тема 16.* Кількісний фізико-хімічний аналіз протолітичних рівноваг за участю катіонітів.

Тема 17. Кількісний фізико-хімічний аналіз протолітичних рівноваг на поверхні аміновмісних органо-кремнеземних матеріалів.

### 3. Структура навчальної дисципліни

Назви розділів	Кількість годин											
	денна форма						заочна форма					
	усього	у тому числі					усього	у тому числі				
л		п	лаб.	інд.	с. р.	л		п	лаб.	інд.	с. р.	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
<b>Розділ 1. Виклад теоретичного матеріалу</b>												
Разом за розділом 1	122	32				90	128	10				118
<b>Розділ 2. Лабораторні заняття</b>												
Разом за розділом 2	88			32		56	82			10		72
<b>Усього годин</b>	210	32		32		146	210	10		10		190

### 4. Теми лабораторних занять

№ з/п	Назва теми	Кількість годин	
		денна	заочна
1	Мікрометоди аналізу і дослідження речовин і матеріалів.	2	1
2	Якісний елементний аналіз полімерних матеріалів.	2	1
3	Хроматографічні методи аналізу.	4	1
4	Вимірювання ізотерм сорбції.	4	2
5	Кількісний фізико-хімічний аналіз протолітичних рівноваг гліцину за даними рН-метричного титрування.	4	1
6	Кількісний фізико-хімічний аналіз рівноваг у розчинах барвників за даними спектрофотометрії.	4	2
7	Кількісний фізико-хімічний аналіз протолітичних рівноваг за участю катіонів.	6	
8	Кількісний фізико-хімічний аналіз протолітичних рівноваг на поверхні аміновмісних органо-кремнеземних матеріалів.	6	2
	Разом	32	10

### 5. Завдання для самостійної роботи

№ з/п	Види, зміст самостійної роботи	Кількість годин	
		денна	заочна
1	Мета і засади кількісного фізико-хімічного аналізу(КФХА).	7	7
2	Термодинамічні основи застосування КФХА для вивчення процесів у гетерогенних системах.	7	11
3	Засади планування експерименту з визначення констант рівноваги.	7	10
4	Визначення складу комплексів графічними методами.	15	18
5	Визначення констант стійкості комплексів дослідженням допоміжних функцій.	8	12
6	Кооперативні взаємодії при зв'язуванні лігандів функціоналізованими матеріалами.	8	12

7	Модель полідентатного зв'язування та принципи її параметричної ідентифікації.	8	12
8	Основи комп'ютерного визначення параметрів моделей комплексоутворення.	15	18
9	Параметрична ідентифікація моделей рівноваг.	15	18
10	Мікрометоди аналізу і дослідження речовин і матеріалів.	3	4
11	Якісний елементний аналіз полімерних матеріалів.	5	6
12	Хроматографічні методи аналізу.	6	8
13	Вимірювання ізотерм сорбції.	8	10
14	Кількісний фізико-хімічний аналіз протолітичних рівноваг гліцину за даними рН-метричного титрування.	8	10
15	Кількісний фізико-хімічний аналіз рівноваг у розчинах барвників за даними спектрофотометрії.	8	10
16	Кількісний фізико-хімічний аналіз протолітичних рівноваг за участю катіонів.	10	14
17	Кількісний фізико-хімічний аналіз протолітичних рівноваг на поверхні аміновмісних органо-кремнеземних матеріалів.	8	10
	Разом	146	190

### 6. Індивідуальні завдання

Не передбачено навчальним планом.

### 7. Методи контролю

Поточний контроль на лекціях. Складання колоквиумів з виконаних лабораторних робіт. Семестровий екзамен (письмова робота).

### 8. Схема нарахування балів

Для зарахування модуля 2 студент має набрати не менше, ніж 50% балів за кожною з тем 10-17. Для одержання допуску до підсумкового семестрового контролю студент повинен виконати всі лабораторні роботи, скласти колоквиуми і набрати не менше 30 балів.

Поточний контроль, самостійна робота									Склада- ння колок- віумів	Разом	Екзамен (письмова робота)	Сума
Розділ 1	Розділ 2											
T1-T9	T10	T11	T12	T13	T14	T15	T16	T17				
	3	3	4	5	5	5	5	5	25	60	40	100

### Шкала оцінювання

Сума балів за всі види навчальної діяльності протягом семестру	Оцінка для чотирирівневої шкали оцінювання
90 – 100	відмінно
70 – 89	добре
50 – 69	задовільно
1 – 49	незадовільно

## 9. Рекомендована література

### Основна література

1. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. – Харьков: *Фолио*, 2000. – 288 с.
2. Холін Ю.В. Кількісний фізико-хімічний аналіз комплексоутворення у гетерогенних системах. Навч. посібник для студентів хімічного факультету. – Харків: ХНУ, 2002. – 38 с.

### Допоміжна література

3. Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами: Пер. с англ. – М.: *Мир*, 1989. – 413 с.
4. Евсеев А.М., Николаева Л.С. Математическое моделирование химических равновесий. – М.: *Изд-во МГУ*, 1988. – 192 с.
5. Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорик Н.А. Химия координационных соединений. / Под. ред. Н.А. Костроминой. – М.: *Высшая школа*, 1990. – 432 с.
6. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. – М.: *Изд-во МГУ*, 1983. – 344 с.
7. Россоти Ф., Россоти Х. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах: Пер. с англ. – М.: *Мир*, 1965. – 564 с.
8. Сапрыкова З.А., Боос Г.А., Захаров А.В. Физико-химические методы исследования координационных соединений в растворах. – Казань: *Изд-во Казанского ун-та*, 1988. – 192 с.
9. Хартли Ф., Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах: Пер. с англ. – М.: *Мир*, 1983. – 360 с.
10. A.M.S. Lucho, A. Panteleimonov, Y.Kholin, Y. Gushikem. Simulation of adsorption equilibria on hybrid materials: Binding of metal chlorides with 3-*n*-propylpyridinium silsesquioxane chloride ion exchanger // *J. of Colloid and Interf. Sci.* – 2007. – V. 310. – P. 47-56.
11. Kholin Yu., Myerniy S. Energetic Heterogeneity of Sorbents: Numerical Calculation of Affinity Distributions // *Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна*. – 2004. – No 626. – Хімія. Вип. 11 (34). – С. 351-366.

## 10. Посилання на інформаційні ресурси в Інтернеті, відео-лекції, інше методичне забезпечення

1. Сайт кафедри хімічного матеріалознавства:  
<http://chemo.univer.kharkov.ua/departement/kfha.htm>

**Критерії оцінювання навчальних досягнень студентів з дисципліни  
«Кількісний фізико-хімічний аналіз комплексоутворення, сорбції та іонного обміну»**

Знання студентів оцінюється за наступними критеріями:

– «відмінно» – студент міцно засвоїв теоретичний матеріал, здатен вирішувати розрахункові завдання; впевнено володіє статистичними та хемометричним засобами обробки даних хімічного експерименту; впевнено володіє засвоєним теоретичним матеріалом при розв'язанні типових навчальних та наукових задач; здатен логічно проаналізувати одержані результати.

– «добре» – студент засвоїв теоретичний матеріал, здатен вирішувати розрахункові завдання та володіє основними статистичними та хемометричними засобами обробки результатів даних хімічного експерименту; здатен вирішувати типові навчальні задачі, але не здатен впевнено вирішувати наукові задачі та чітко аналізувати одержані результати.

– «задовільно» – студент в основному засвоїв теоретичний матеріал, але не в повній мірі здатен використовувати засвоєний матеріал при вирішенні розрахункових завдань; невпевнено володіє основними засобами обробки даних хімічного експерименту за допомогою комп'ютерних технологій; не здатен логічно проаналізувати одержані результати.

– «незадовільно» – студент не засвоїв теоретичний матеріал, не орієнтується у більшості основних тем курсу, не здатен розв'язати типові навчальні задачі, не володіє засобами обробки даних хімічного експерименту за допомогою комп'ютерних технологій.



**Теми робіт лабораторного практикуму**

Мікрометоди аналізу і дослідження речовин і матеріалів.

Якісний елементний аналіз полімерних матеріалів.

Хроматографічні методи аналізу.

Вимірювання ізотерм сорбції.

Кількісний фізико-хімічний аналіз протолітичних рівноваг гліцину за даними рН-метричного титрування.

Кількісний фізико-хімічний аналіз рівноваг у розчинах барвників за даними спектрофотометрії.

Кількісний фізико-хімічний аналіз протолітичних рівноваг за участю катіонів.

Кількісний фізико-хімічний аналіз протолітичних рівноваг на поверхні аміновмісних органо-кремнеземних матеріалів.

## Контрольна робота 1

## Варіант 1 (зразок)

1. Методи очищення твердих речовин. Методи ідентифікації твердих речовин. (1 бал)
2. Напишіть хімічні рівняння основних реакцій, які використовують для якісного визначення галогенідів, що входять до складу макромолекули. (1 бал)
3. Класифікація хроматографічних методів за механізмом розділення. (1 бал)
4. Через колонку, що заповнена катіонітом R-SO<sub>3</sub>H, пропустили розчин CaCl<sub>2</sub>. Елюат відтитрували 15 мл розчину NaOH з концентрацією 0.1 моль/л. Розрахуйте масу CaCl<sub>2</sub> в аналізованій пробі (г). (2 бали)
5. Розташуйте компоненти суміші в порядку зменшення їх розчинності в рухомій фазі, якщо R<sub>f</sub>(A)=0.7, R<sub>f</sub>(B)=0.4, R<sub>f</sub>(C)=0.8, R<sub>f</sub>(D)=0.5. (2 бали)
6. Вкажіть основний параметр, що характеризує розподілення сполук в газорідній хроматографії. Які вимоги пред'являють до нерухої фази в газорідній хроматографії? (2 бали)
7. Які вимоги пред'являють сорбенту в методі тонкошарової хроматографії? (1 бал)

## Контрольна робота 2

## Варіант 1 (зразок)

1. Які види потенціометрії використовують при аналізі та на чому вони засновані?

## Задача

308 г чистої невідомої органічної кислоти відтитрували потенціометричним методом розчином NaOH (0.05 моль/л). На кривій титрування спостерігається один стрибок, а на титрування до кінцевої точки витрачено 55 мл титранту. Величина рН після додавання 27.5 мл титранту 4.5 (іонна сила розчину 0.05). Визначте молекулярну масу невідомої органічної кислоти та її константу іонізації.

Локальні критерії адекватності моделі в програмі CLINP. (5 балів)

2. Поняття сорбції. Види сорбції. За рахунок яких сил відбувається адсорбція? В яких випадках протікає полімолекулярна адсорбція? Наведіть рівняння ізотерми для полімолекулярної адсорбції та поясніть фізичний зміст коефіцієнтів рівняння. (5 балів)

3. Визначення повної обмінної ємності. Як впливає температура на параметр утримання іонів?

## Задача

Запишіть реакцію іонного обміну між фосфорнокислотним катіонітом та іонами кальцію. Визначте концентрацію кислотних груп в іоніті, якщо 1 кг катіоніту очистив 1.5 л води, що вміщує іони кальцію з концентрацією 1.2 г/л. (5 балів)

## Приклад екзаменаційного завдання

1. (25 балів) В таблиці наведено дані про адсорбцію іонів  $\text{Cu}^{2+}$  на поверхні органо-кремнеземного матеріалу, модифікованого аміногрупами (об'єм розчинів становив 25 мл, стандартне відхилення вимірених концентрацій відповідало 0.2)

маса матеріалу, г	Початкова концентрація $\text{CuCl}_2$ , мкмоль/л	Рівноважна концентрація $\text{Cu}^{2+}$ у розчині, мкмоль/л
0.0521	1740	3.56
0.0517	1450	3.32
0.0518	1050	3.13
0.0495	830	3.06
0.0481	663	2.89
0.0521	265	2.72
0.0508	107	2.57
0.0512	91.3	2.37
0.0509	44.8	2.15
0.0495	38.9	1.87

- 1.1) Розрахуйте величини адсорбції  $\text{Cu}^{2+}$  (моль/г) на поверхні матеріалу.  
 1.2) Побудуйте ізотерму адсорбції. Опишіть отриману залежність відповідною моделлю. Визначте коефіцієнти рівняння.  
 1.3) Розрахуйте теоретичне значення адсорбції.  
 1.4) Розрахуйте локальні критерії адекватності – зважені залишки  $\zeta_k$  ( $\zeta_k = w_k^{1/2}(a^{розп} - a^{експер})$ ). Побудуйте графік залежності  $\zeta_k$  від  $a^{розп}$ . Зробіть висновок щодо адекватності знайденої моделі.  
 1.5) Перевірте гіпотезу про адекватність моделі на основі порівняння  $\chi_{експер}^2$  ( $\chi_{експер}^2 = \sum_{k=1}^N \zeta_k^2$ ) з відповідним значенням критичної статистики (для 5% довірчої ймовірності).

2. (5 балів) В таблиці наведені дані про адсорбцію азоту на поверхні  $\text{TiO}_2$  при 75 К:

P, Па	0.609	1.164	1.698	2.186	2.753	2.982
a, моль/кг	0.367	0.417	0.467	0.512	0.567	0.589

Визначте питому поверхню сорбенту, якщо тиск насиченої пари азоту при даній температурі становить  $P_s = 78300$  Па, площа, що займає одна молекула азоту відповідає  $S_0 = 0.16$  нм<sup>2</sup>.

3. (10 балів) В таблиці наведено дані потенціометричного титрування органічної двохосновної кислоти (12 мл з концентрацією 0.002 моль/л) розчином лугу з концентрацією 0.015 моль/л (при  $I = 0.1$ ; температурі 25°C). Визначте константи протонізації даної кислоти.

Об'єм доданого титранту, мл	Значення рН	Об'єм доданого титранту, мл	Значення рН
0.5	3.78	1.42	4.75
0.65	3.99	1.49	4.79
0.78	4.08	1.56	4.81
0.84	4.17	1.688	4.89
0.89	4.26	1.76	4.98
0.95	4.41	1.88	5.19
1.15	4.49	1.96	5.32
1.27	4.56	2.05	5.42
1.34	4.62		

## Лабораторна робота 1.

### Мікрометоди аналізу і дослідження речовин і матеріалів

**Мета роботи:** засвоїти експериментальні навички зважування на мікроаналітичних терезах, мікроперегонки, мікроперекристиалізації з використанням ампули, висушування речовин, визначення температури кипіння.

**Зміст роботи:** здійснити зважування наважок масою до 10 мг на мікроаналітичних терезах ВЛМ-1г, очистити рідину за допомогою мікроперегонки в трубці Емміха, визначити температуру кипіння добутої рідини; очистити тверду речовину мікроперекристиалізацією з використанням ампули, 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, речовина для зважування, легкоплавкі пробірки, човники, газова горілка, мікроборонка, вакуум-пістолет Фішера, трубка Емміха, ексикатор, прилад для визначення температури кипіння, речовина для очищення (вода, ізопропанол, ацетанілід, бензойна кислота).

Фізико-хімічні властивості речовини значною мірою залежать від ступеня її хімічної чистоти. Тому дослідження властивостей отриманої речовини починають з висушування (видалення вологи) та очищення. В залежності від агрегатного стану та вмісту речовини використовують певний метод очищення.

Для очищення та розділення низькомолекулярних сполук використовують фільтрування та центрифугування, випаровування та концентрування, перекристиалізацію, перегонку, сублімацію (возгонку), екстракцію, метод зонної плавки, хроматографію. Іноді для розділення сумішей використовують хімічні реакції (іонний обмін), відмінність у швидкості руху в електричному полі (електрофорез) та комплексні методи. Звичайні методи очищення дозволяють досягати до 99.95% вмісту основної речовини.

Критеріями очищення сполуки виступають незмінність фізичних констант (температури плавлення та кипіння, щільності, показника заломлення, у випадку високомолекулярних сполук – температури розм'якшення, склування, тощо).

При роботі з невеликою кількістю речовини використовують мікрометоди очищення, що базуються на загальних засадах, але мають особливості в апаратному оформленні.

#### 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 також 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 додати або відсипати, 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:

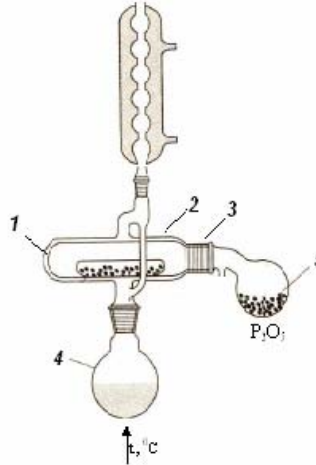
Нижній лімб (мг)		Сума (мг)
зовнішній диск	4	
внутрішній диск	20	420
Верхній лімб (мг)	6	6
Вейтограф	17	0.17
Усього	426.17 мг або 0.42617 г	426.17 мг

### *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 ущільнюють. 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 розчиняється 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 зтягується 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 гарячий 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.

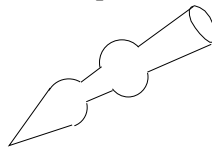
### *Висушування речовини у вакуум-пістолеті Фішера*



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 ексікатор. Після охолодження проводять зважування. Висушування речовини необхідно проводити до постійної ваги.

### *Мікроперегонка у трубці Емміха*

Для мікроперегонки невеликої кількості рідини використовують трубочку Емміха.



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 Емміха) полягає в тому, що пари долають дуже коротку відстань при перегонці рідини, тому можливо виконувати перегонку рідини з високою температурою кипіння. Важливо також, що рідина при перегонці не розмазується по поверхні.

### *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 прикріплюють 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 температури кипіння відповідає момент, коли низка бульбашок відривається, а рідина починає затягуватися до капіляру.

Точність визначення температури кипіння становить  $\pm 1-2^{\circ}\text{C}$ .

## Лабораторна робота 2

### Якісний елементний аналіз полімерних матеріалів

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

Для полімерних органічних матеріалів, як і для низькомолекулярних органічних сполук, не існує систематичних схем аналізу. При аналізі полімерних сполук проводять попередні орієнтовні опити (вивчають поведінку в полум'ї, наявність запаху, розчинність та ін.), що дозволяють вибрати подальший напрямок дослідження. Основної метою аналізу є визначення основних елементів, функціональних груп, типа структури.

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.

Треба враховувати, що для ідентифікації полімеру потрібно більше параметрів, ніж для ідентифікації низькомолекулярної органічної сполуки, що обумовлено специфічними властивостями полімерів: наявністю в складі полімеру макромолекул різної довжини, що можуть мати різні кінцеві групи, розгалуження в ланцюзі, різна стехіометрична будова ланцюга тощо.

Основними етапами аналізу полімеру становлять є 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.

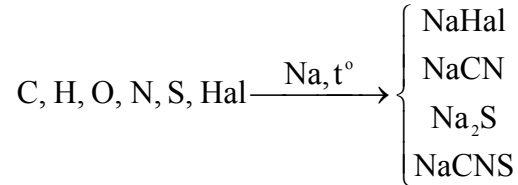
При якісному аналізі полімеру спочатку проводять розкладання зразку шляхом сплавляння проби з металічним натрієм або спалювання в колбі з киснем, а потім виконують проби на окремі елементи.

Розкладання зразку сплавлянням 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, водню, кисню, також нітроген, сульфур, галогени. Визначення цих елементів засновано на переводі їх в розчинні у воді сполуки з наступним застосуванням відповідних якісних реакцій.

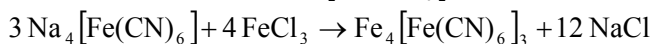
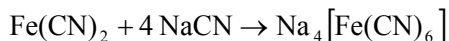
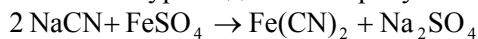
### Сплавляння проби з металічним натрієм

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.



### 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:



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 проволочку 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 проволочку помішають 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.



Ця проба не є специфічною, оскільки деякі органічні сполуки, що не вміщують галогени, здатні утворювати летючі сполуки купруму (тіосечовина та її похідні, сполуки пуринової групи та інші) та давати 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  $\text{AgNO}_3$  кислий розчин треба прокип'ятити для видалення  $\text{HCN}$  та  $\text{H}_2\text{S}$ . За наявності галогенів у досліджуваному матеріалі випадає осад – білий  $\text{AgCl}$ , світло-жовтий  $\text{AgBr}$  або жовтий  $\text{AgI}$ .

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

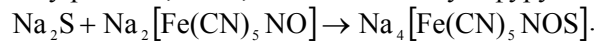
### Визначення фосфору

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 вказує на наявність фосфору.

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

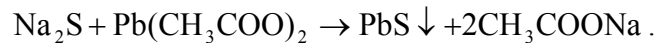
### Визначення сульфору

1) До невеликої кількості проби фільтрату додають декілька крапель свіжо виготовленого 1% розчину нітропрусида натрію  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ . Поява червоно-фіолетового забарвлення вказує на наявність  $\text{Na}_2\text{S}$  у розчині, отже, і на наявність сульфур у досліджуваному полімері.



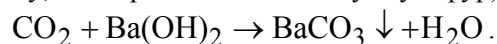
Реакцію на сульфур дають сульфофенольні (КУ-1, КУ-2 та інші), тіокарбамідні, поліалкіленсульфіди та інші смоли, що вміщують сульфідний сульфур або групу  $\text{SO}_3\text{H}$ .

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



#### *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  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . 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  $\text{BaCO}_3$  (у випадку, якщо речовина не вміщує сульфур):



#### *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. Однак, багато речовин міцно утримують кристалізаційну воду, якої можна позбутися лише у вакуумі на  $\text{P}_2\text{O}_5$  при високих температурах.

#### *Визначення кисню*

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 кисню в складі речовини можна отримати, досліджуючи вплив речовини на колір бензолного розчину йоду: фіолетовий колір – у розчинниках, що не містять кисню, коричневий – у розчинниках, що містять кисень. Готують 0.005% бензолний розчин йоду (фіолетовий колір) та 5-10% бензолний розчин досліджуваної речовини. Відбирають по 5 мл кожного розчину та змішують. Якщо до складу досліджуваної речовини входить кисень, то спостерігаємо появу коричневого забарвлення розчину.

### **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, *n*-нітроанілін, азобензол, формамід, ацетон, петролейний ефір, вода, *n*-бутиловий спирт, оцтова кислота, 0.5 % розчин нінгідрину 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.

#### Класифікація хроматографічних методів

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

#### *Адсорбційно-рідинна хроматографія*

У випадку колонкової 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 порошкоподібний твердий сорбент наносять тонким шаром на пластину, а рідка рухома фаза просувається в площині цього шару у вигляді двомірної плями. Просування 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.

Хроматографія на папері застосовується для розділу суміші речовин. 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 тонкошаровій хроматографії, є коефіцієнт  $R_f$ .

Розрізняють: низхідну хроматографію (рух розчинника здійснюється за рахунок гравітаційних сил – зверху вниз), висхідну (рух розчинника знизу вверх), радіальну (рух починається з місця нанесення краплі досліджуваного розчину). 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 відокремлення 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 переходить 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 елювання  $CCl_4$  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 ексікатор для запобігання випаровування розчинника. Після того як розчинник підніметься майже до верху пластини, її виймають з ексікатора і злегка постукують, при цьому адсорбент, не змочений розчинником, обсапється. 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.

*Нисхідна 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 хроматографування в одному напрямку, як описано раніше. Розчинник випаровують і повертають смужку паперу на  $90^\circ$ . Далі проводять хроматографування 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 аналізованими 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 гнота повинна бути ледве більше висоти нижньої чашки Петрі. Кінець гнота 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.

### **Лабораторна робота 4. Побудова ізотерми адсорбції**

Мета роботи: побудувати ізотерму адсорбції метилового оранжевого з водного розчину на поверхні силікагелю; виміряти залежність функції Гуревича-Кубелки-Мунка силікагелю з адсорбованим барвником від довжини хвилі світла, що поглинається.

Обладнання та реактиви: аналітичні терези, спектрофотометр КФК-3, спектрофотометр з приставкою для вимірювання дифузного відбиття Specol 1, рН-метр-мілівольтметр рН-673, скляний електрод, хлорсрібний електрод, сольовий місток, термостат, бюкси, стаканчики, стандартні буферні розчини, бідистильована вода, 0.01%-ий розчин метилового оранжевого, соляна кислота (0.1 М), натрій гідроксид (0.1 М), силікагель L5/40.

#### **Порядок виконання роботи**

Спочатку вимірюють спектр поглинання розчину барвника метилового оранжевого в інтервалі від 400 до 700 нм відносно дистильованої води і будують залежність світлопоглинання

(А) розчину барвника від довжини хвилі. Визначають довжину хвилі ( $\lambda_{\max}$ ), що відповідає максимуму поглинання.

Готують розчини з концентраціями барвника (с) від 0.1 ммоль/л до 0.001 ммоль/л в присутності 5 мл буферного розчину (рН = 1.68) при загальному об'ємі розчину 25.0 мл. Вимірюють світлопоглинання приготуваних розчинів при довжині хвилі  $\lambda_{\max}$  і будують залежність А від концентрації барвника у розчині. Методом найменших квадратів розраховують параметри градувальної залежності  $A = a + b \cdot c$ , де а, b – параметри, що визначаються.

Зважують 5-6 точних наважок силікагелю L5/40 (Chemapol) (приблизна маса 100 мг) і переносять їх у бюкси. До бюксів додають точні об'єми (від 1 мл до 5 мл) розчину з масовою часткою барвника 0.01%, 5 мл буферного розчину з рН 1.68 та дистильовану воду до загального об'єму 25.0 мл. Суміші перемішують і через 30 хв., 60 хв. і через 7 діб вимірюють світлопоглинання розчинів над сорбентом. Для цього з кожного бюкса відбирають аліквоти по 3 мл і на спектрофотометрі КФК-3 вимірюють світлопоглинання розчинів при  $\lambda_{\max}$  відносно дистильованій воді. Виходячи із значення світлопоглинання та параметрів градувальної залежності розраховують залишкові концентрації барвників у розчинах над сорбентом.

Потім силікагель відділяють від розчинів фільтруванням і висушують у термостаті при 80-100°C упродовж 2 год. та на приладі Specol-1 вимірюють дифузне відбиття (R) зразків в інтервалі довжин хвиль 400-800 нм з кроком 20 нм. З величин дифузного відбиття розраховують значення функції Гуревича-Кубелки-Мунка (F)

$$F = \frac{(1-R)}{R^2},$$

що є аналогом світлопоглинання для твердих зразків.

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. Визначають, яке з рівнянь ізотерм адсорбції (Генрі, Ленгмюра, Фрейндліха) краще відтворює експериментальні дані.

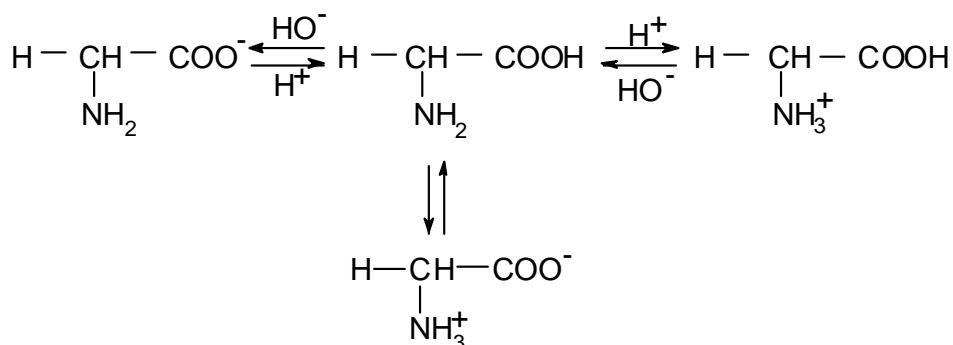
### Лабораторна робота 5.

#### Кількісний фізико-хімічний аналіз протолітичних рівноваг гліцину у водних розчинах за даними рН-метричного титрування

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

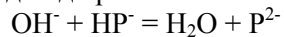
Обладнання та реактиви: вольтметр Ф 4372 (~2 ГΩ), рН-метр-мілівольтметр рН-673, скляний електрод з водневою функцією, хлор-срібний електрод, сольовий місток, магнітна мішалка; розчин гліцину з концентрацією 0.1 моль/л, калій біфталат, натрій гідроксид, соляна кислота (0.01 моль/л), розчин індикатора фенолфталеїну.

Гліцин ( $\alpha$ -амінооцтова кислота,  $\text{H}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ ) відноситься до класу  $\alpha$ -амінокислот. Гліцин є амфотерною сполукою, що обумовлено наявністю в молекулі як основної, так і кислотної груп. Залежності від рН розчину амінокислоти можуть існувати у вигляді катіонів, аніонів або цвіттер-іонів:



### Порядок виконання роботи

Перед початком титрування за калій біфталатом визначають точну концентрацію розчину титранту (натрій гідроксиду) ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ , КНР). Біфталат-іон взаємодіє з гідроксидом-іонами відповідно до рівняння



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 КСІ (фоновий електроліт). Отриманий розчин титрують розчином NaOH з точно відомою концентрацією до рН ~9, неперервно перемішуючи розчин.

Для визначення рН 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 КСІ в агар-агарі. Фіксують значення ЕРС після кожного додавання титранту.

Градування кола проводять за стандартними буферним розчинами з рН 1.68, 3.56, 4.01, 6.86 і 9.18. Такий спосіб градування активності іонів  $\text{H}^+$  у розчинах ( $a_{\text{H}}$ ). Користуючись оцінками коефіцієнтів активності іонів  $\text{H}^+$  у розчинах КСІ ( $\gamma_{\text{H}}$ ), розраховують рівноважні концентрації іонів  $\text{H}^+$ :

$$[\text{H}^+] = a_{\text{H}} / \gamma_{\text{H}}$$

які далі при розрахунках використовують як значення характеристик рівноважної системи ( $A$ ).

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