

МЕТОДИ РОЗДІЛЕННЯ ТА КОНЦЕНТРУВАННЯ

ЕЛЕКТРОННІ МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені І. І. МЕЧНИКОВА
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ ТА ФАРМАЦІЇ
КАФЕДРА АНАЛІТИЧНОЇ ТА ТОКСИКОЛОГІЧНОЇ ХІМІЇ

МЕТОДИ РОЗДІЛЕННЯ ТА КОНЦЕНТРУВАННЯ

ЕЛЕКТРОННІ МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
до лабораторних занять
для студентів факультету хімії та фармації

ОДЕСА
ОНУ
2023

УДК 543.06
M545

Укладачі:

О. М. Гузенко, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії;

Т. М. Щербакова, кандидат хімічних наук, доцент, завідувачка кафедри аналітичної та токсикологічної хімії.

Рецензенти:

І. М. Радаєва, кандидат біологічних наук, доцент, доцент кафедри фармакології та технології ліків Одеського національного університету імені І. І. Мечникова;

О. М. Рахлицька, кандидат хімічних наук, доцент, доцент кафедри аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

*Рекомендовано вченою радою факультету
хімії та фармації ОНУ імені І. І. Мечникова.
Протокол № 8 від 12 травня 2023 р.*

Методи розділення та концентрування [Електронний ресурс] :
M545 електрон. метод. вказівки до лаб. занять для студ. ф-ту хімії та фармації / уклад. : О. М. Гузенко, Т. М. Щербакова. – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2023. – 58 с. – 1,4 МБ.

Методичні вказівки складено відповідно до програми курсу «Методи розділення та концентрування». Вони містять методики виконання лабораторних робіт та контрольні питання до них.

Рекомендовані для студентів природничих факультетів при підготовці до занять з навчальних дисциплін, що присвячені аналізу об'єктів різної природи з застосування методів розділення та концентрування.

УДК 543.06

ЗМІСТ

ВСТУП	5
1. ЗМІСТ НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ «МЕТОДИ РОЗДІЛЕННЯ ТА КОНЦЕНТРУВАННЯ»	6
2. ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ	12
<i>Лабораторна робота № 1</i>	
Визначення оптимального значення рН сорбції хрому(III) на силікагелі та катіоніті КУ-2-8	12
<i>Контрольні питання до лабораторної роботи № 1</i>	14
<i>Лабораторна робота № 2</i>	
Вивчення кінетики сорбції іонів плюмбуму(II) силікагелем та катіонітом КУ-2-8 в статичних умовах	14
<i>Контрольні питання до лабораторної роботи № 2</i>	16
<i>Лабораторна робота № 3</i>	
Визначення мікродомішок стануму методом співосадження та фотометрування	17
<i>Контрольні питання до лабораторної роботи № 3</i>	19
<i>Лабораторна робота № 4</i>	
Визначення мікродомішок фосфору екстракційно-фотометричним методом	19
<i>Контрольні питання до лабораторної роботи № 4</i>	21
<i>Лабораторна робота № 5</i>	
Іонообмінне розділення нікелю(II) та цинку(II) з наступним комплексометричним визначенням	22
<i>Контрольні питання до лабораторної роботи № 5</i>	24
<i>Лабораторна робота № 6</i>	
Визначення мікрокількостей купруму(II) у природних водах екстракційно-фотометричним методом з диетилдитіокарбамінатом натрію	25
<i>Контрольні питання до лабораторної роботи № 6</i>	27

<i>Лабораторна робота № 7</i>	
Калібрування мірного посуду	28
<i>Контрольні питання до лабораторної роботи № 7</i>	31
<i>Лабораторна робота № 8</i>	
Визначення повної динамічної обмінної ємності катіоніту	31
<i>Контрольні питання до лабораторної роботи № 8</i>	34
<i>Лабораторна робота № 9</i>	
Кількісне визначення нікелю(II) методом осадової хроматографії на папері	34
<i>Контрольні питання до лабораторної роботи № 9</i>	36
<i>Лабораторна робота № 10</i>	
Визначення барвників методом тонкошарової хроматографії	37
<i>Контрольні питання до лабораторної роботи № 10</i>	40
<i>Лабораторна робота № 11</i>	
Розділення галогенідів методом одомірної висхідної ТШХ	40
<i>Контрольні питання до лабораторної роботи № 11</i>	43
<i>Лабораторна робота № 12</i>	
Іонообмінне розділення міді та свинцю на катіоніті КУ-2-8 з наступним їх йодометричним визначенням	43
<i>Контрольні питання до лабораторної роботи № 12</i>	47
<i>Лабораторна робота № 13</i>	
Екстракційно-фотометричне визначення аніонних поверхнево активних речовин у розчині	48
<i>Контрольні питання до лабораторної роботи № 13</i>	50
3. ПИТАННЯ ДЛЯ ПОТОЧНОГО ТА ПЕРІОДИЧНОГО КОНТРОЛЮ	51
4. СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	56

ВСТУП

Методи розділення та концентрування займають значуще місце при встановленні хімічного складу речовин або їх сумішей, дозволяють вирішувати препаративні задачі отримання чистих розчинників та аналітів, що необхідні для приготування стандартних розчинів, що використовують для градування вимірювальних приладів тощо. Крім того, постійне зростання вимог до якості промислових матеріалів та продукції сільського господарства, розвиток науки поряд з необхідністю посилення контролю за станом навколишнього середовища, покращення діагностики захворювань людини та тварин – все це викликало появу та розробку цілого ряду прикладних завдань, які вимагають використання методів аналітичної хімії з застосуванням методів розділення та концентрування.

Таким чином, знання методів розділення та концентрування необхідні практично у всіх сферах діяльності, а дисципліна «Методи розділення та концентрування» в тому чи іншому об'ємі має місце в навчальному процесі на різних природничих факультетах закладів вищої освіти.

В даних методичних вказівках представлені методики відповідних лабораторних робіт, які пропонуються до виконання студентам факультету хімії та фармації Одеського національного університету імені І. І. Мечникова. Після кожного блоку наведено перелік контрольних запитань, робота над якими сприятиме глибшому засвоєнню навчального матеріалу.

Методичні вказівки можуть бути корисними для студентів природничих факультетів при підготовці до занять з навчальних дисциплін, що присвячені аналізу об'єктів різної природи з застосуванням методів розділення та концентрування.

1. ЗМІСТ НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ «МЕТОДИ РОЗДІЛЕННЯ ТА КОНЦЕНТРУВАННЯ»

Предмет вивчення дисципліни – вивчення основ сучасних методів розділення та концентрування мікрокількостей неорганічних та органічних речовин в різноманітних об'єктах.

Мета курсу – сформувати у здобувачів здатність проводити аналітичний контроль в хімічній, гідрометалургічній, харчовій, фармацевтичній промисловостях, нафтопереробці, службах охорони здоров'я і природи та інших галузях з використанням сучасних методів розділення, концентрування та визначення речовин.

Завдання дисципліни:

- поглиблення знань в області теоретичних основ методів вилучення, розділення, концентрування і очистки речовин, що дозволить обирати їх оптимальне поєднання в залежності від характеру об'єкта, який підлягає аналізу та вимогам аналітичного контролю;
- опанування здобувачами найбільш поширених методів розділення та концентрування – хроматографії, екстракції, сорбції, осадження та співосадження, відгонки, дистиляції, електроосадження та інших;
- набуття практичних навичок проведення розділення та концентрування компонентів у складних сумішах різними методами.

У результаті вивчення навчальної дисципліни здобувач вищої освіти повинен

знати:

- теоретичні основи методів розділення та концентрування, їх класифікації;
- основні об'єкти аналізу та методи розділення та концентрування, які використовуються при їх аналізі;
- що таке домішки, сліди, мікроелементи, чисті речовини;
- види концентрування: абсолютне, відносне, індивідуальне, групове, вилучення мікродомішків або матриці;

- основні метрологічні характеристики методів розділення та концентрування;
- помилки, які виникають при аналізі;
- сутність та умови застосування наступних методів розділення та концентрування: екстракції, соосадження, сорбції, випаровування, дистиляції, відгонки, керованої кристалізації, електровиділення, кінетичних методів;
- правила поєднання вказаних методів з методами визначення хімічних елементів та їх сполук.

вміти:

- калібрувати мірний посуд для аналізу та рН-метр;
- готувати необхідні розчини. Встановлювати потрібне значення рН;
- аналізувати методичні вказівки щодо проведення експерименту і скласти власний план його проведення;
- грамотно проводити основні операції розділення, концентрування та визначення хімічних елементів;
- обґрунтувати вибір та поєднання методів розділення та концентрування елементів з методами їх визначення;
- проводити необхідні обчислення та статистичну обробку результатів аналізу;
- користуватись довідковою та спеціалізованою літературою з аналітичної хімії.

Змістовий модуль 1

Теоретичні основи методів розділення та концентрування

Тема 1. Загальні питання. Об'єкти аналізу

Задачі аналітичного контролю, його особливості. Об'єкти аналізу: метали та сплави, мінеральна сировина, неорганічні матеріали та речовини високої чистоти, продукти харчування, природні води, повітря, органічні речовини та біологічні об'єкти. Проблеми охорони навколишнього середовища. Моніторинг. Специфіка задачі. Найбільш

поширені методи розділення, концентрування та визначення. Спеціальна література.

Чисті речовини. Характеристика ступеня чистоти. Засоби вираження чистоти речовини. Поняття про "сліди", домішки, мікроелементи. Методи виділення та контролю домішок. Роботи вітчизняних та закордонних дослідників в розвитку методів розділення та концентрування домішкових елементів. Проблеми визначення домішок. Контроль втрати мікроелементів та забруднення проби. Умови роботи з особливо чистими речовинами. Вимоги до лабораторних приміщень. Вибір реагентів, які випускаються промисловістю. Очищення реагентів та їх зберігання.

Тема 2. Метрологічні характеристики

Фактори, які визначають ефективність концентрування: вихід або ступінь вилучення. Фактор розділення або ступінь відокремлення; коефіцієнт збагачення. Абсолютне та відносне, вибіркоче та групове концентрування. Вибір та оцінка методів розділення та концентрування, поєднання концентрування з методами визначення. Помилки, які виникають в процесі розділення та концентрування.

Тема 3. Теоретичні основи методів розділення та концентрування

Сутність процесів розділення. Константи рівноваги. Коефіцієнт розподілу.

Класифікації методів розділення та концентрування. Методи, які ґрунтуються на використанні кінетичних ефектів: Діаліз. Термодифузія. Електрофорез. Седиментація.

Змістовий модуль 2

Хімічні методи розділення та концентрування

Тема 4. Екстракція

Закон розподілу. Екстракційна рівновага. Швидкість екстракції. Основні кількісні характеристики екстракції: константа розподілу, коефіцієнт розподілу, константа екстракції, Ступінь вилучення. Органічні розчинники, які використовують в екстракції. Міксотропний

ряд розчинників. Екстракційні системи: екстракція неорганічних речовин з неполярним типом зв'язку, внутрішньокмплексних сполук, іонних асоціатів. Головне правило екстракції. Засоби впливу на повноту екстракційного вилучення сполук: рН, маскування, вибір органічного розчинника, реекстракція, застосування третього розчинника. Екстракція основи, екстракція домішок.

Засоби екстракційного вилучення іонів металів з розчину. Зв'язок між коефіцієнтом розподілу, об'ємом органічного розчинника та кількістю операцій. Вибір органічного реагенту та його кількості. Використання діетилкарбамінатів, купферонатів, оксихінолінатів для групового концентрування.

Екстракція неорганічних сполук. Екстракційні системи (галогеніди, роданіди, нітрати). Вибір екстрагенту, підвищення селективності. Приклади використання екстракції. Екстракційно-фотометричні методи.

Екстракційні процеси: вичерпна екстракція, безперервна екстракція, протivotочна екстракція.

Тема 5. Осадження та співосадження

Порівняння осадження та співосадження. Галузі їх використання. Неорганічні осаджувачі, їх класифікація за ознакою спорідненості хімічних властивостей домішок, які треба концентрувати: гідроксиди, сульфідиди, карбонати, сульфати. Органічні осаджувачі. Критерії вибору та умови використання осаджувачів. Добуток розчинності, іонна сила та рН розчину.

Співосадження: внутрішнє та зовнішнє. Види внутрішнього співосадження: утворення хімічних сполук з співосаджувачем, утворення твердих розчинів заміщення та твердих розчинів упровадження. Адсорбція. Умови та правила адсорбції іонів. Обмінна адсорбція. Вибірковість співосадження.

Органічні співосаджувачі, їх типи. Сольові співосаджувачі (органічні катіони та аніони). Співосадження з надлишком нерозчинного органічного співосаджувача. Індиферентні співосаджувачі. Механізми співосадження на органічних носіях. Концентрування домішок з розплавленими органічними реагентами.

Групове та вибіркоче співосадження, їх умови, сполучення з методами визначення. Приклади співосадження мікроелементів з колектором в неорганічному аналізі.

Змістовий модуль 3

Фізико-хімічні методи розділення та концентрування

Тема 6. Сорбційні методи

Переваги сорбційного концентрування. Класифікація механізмів сорбції. Хемосорбція, фізична сорбція. Сили Ван-дер-Ваальса. Взаємодія між розчиною речовиною та поверхнею сорбенту. Ізотерми сорбції, їх класифікація та тлумачення. Теорія Ленгмюра. Види сорбентів.

Сорбція на аморфних кремнеземах, їх класифікація, гідратація та характеристика поверхні, механізми сорбції. Модифікація кремнеземів. Використання в аналізі. Сорбція на активованому та окисленому вугіллі, целюлозі, оксидах металів.

Сорбенти, які утворюють хелати, методи їх синтезу, галузі використання та фізико-хімічні властивості. Порівняння властивостей та будови хелатів на твердій поверхні та в розчині. Засоби модифікації сорбентів. Використання сорбції в статичних та динамічних умовах для розділення іонів металів.

Тема 7. Хроматографічні методи

Можливості хроматографічних методів, їх переваги та недоліки, галузі застосування. Класифікація хроматографічних методів: за механізмом взаємодії речовини з нерухоною фазою, за агрегатним станом рухомої фази, за технікою виконання. Основні етапи хроматографічного аналізу: колонкового та тонкошарового. Час утримання та об'єм, який утримується.

Тема 8. Флотаційні методи вилучення елементів

Техніка концентрування та фактори, які на нього впливають. Іонна флотація та флотація після осадження на колекторі. Застосування в неорганічному аналізі.

Тема 9. Електрохімічні методи розділення та концентрування

Загальна характеристика. Електровилучення. Особливості електровилучення для спектрального аналізу та атомної абсорбції. Електровилучення як частина інверсійної вольтамперометрії. Цементация.

Змістовий модуль 4

Фізичні методи розділення та концентрування

Тема 10. Загальні питання

Класифікація фізичних методів відповідно до агрегатного стану фаз. Метрологічні характеристики.

Тема 11. Методи дистиляції

Відгонка, ректифікація, молекулярна дистиляція. Випарування з розчинів мікроелементів та матриці. Відгонка після хімічних перетворень; суха та мокра мінералізація. Сублімація.

Тема 12. Методи кристалізації

Кристалізація: об'ємна та спрямована. Зонна плавка. Концентрування кристалізацією з розбавлених водних розчинів. Концентрування домішок в твердих речовинах зонною плавкою.

2. ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ

Правила оформлення протоколів лабораторних робіт

Після ознайомлення з теоретичними основами методу та правилами техніки безпеки виконання лабораторної роботи в робочий зошит записують методику експерименту, хімічні рівняння відповідної реакції, всі отримані дані експериментальних досліджень та спостережень, проведені розрахунки, побудовані графічні залежності.



Лабораторна робота № 1

Визначення оптимального значення рН сорбції хрому(III) на силікагелі та катіоніті КУ-2-8

Мета роботи: опанувати метод сорбційного концентрування іонів металів за допомогою силікагелю і катіоніту при вилученні хрому(III) у статичному режимі.

Прилади, посуд і реактиви:

1. Стандартний розчин Cr(III), 100 мкг/мл.
2. Робочий розчин Cr(III), 10 мкг/мл.
3. ПАР, 0,1 % розчин.
4. Ацетатний буферний розчин.
5. HCl, 2 н розчин.
6. NaOH, 2 н розчин.
7. Силікагель СГ-L 5/40.
8. Катіоніт КУ-2-8.
9. Хімічні стакани місткістю 50 мл.
10. Мірні колби місткістю 50 мл, 100 мл.
11. Конічні колби місткістю 100 мл.
12. Піпетки місткістю 5 мл, 10 мл.
13. Іономір універсальний.
14. Ваги аналітичні.

Порядок виконання роботи

Аналіз

В хімічні стакани місткістю 50 мл вносять по 5 мл розчину Cr(III) з концентрацією 100 мкг/мл, додають 15 мл дистильованої води та встановлюють рН 1; 3; 5; 7; 9 за допомогою розчинів HCl та NaOH на іонометрі. Розчини переносять у мірні колби місткістю 100 мл та доводять до мітки дистильованою водою з відповідним значенням рН. В 5 конічних колб поміщують по 0,1 г сорбенту і переносять до них розчини з різним рН. Вміст колб перемішують протягом 20 хв на струшувальному апараті. Сорбент відділяють від розчину фільтруванням.

Методика фотометричного визначення

В стакан місткістю 50 мл поміщують 5 мл розчину, що досліджується, додають 2 мл ацетатного буферного розчину та 5 мл 0,1 % розчину ПАР. Розчини кип'ятять протягом 5 хв. Охолоджують, переносять в мірні колби місткістю 50 мл, доводять дистильованою водою до мітки. Вимірюють оптичну густину розчину при $\lambda=540$ нм, $l=10$ мм.

Побудова градуювального графіка

В 7 стаканів місткістю 50 мл вносять 0; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 мл робочого розчину Cr(III) з концентрацією 10 мкг/мл, додають 10 мл дистильованої води. Подальше визначення ведуть згідно з методикою, що наведена вище.

Розрахунки

Значення відсотку сорбційного вилучення хрому(III) ($S_{Cr(III), \%}$) у статичному режимі розраховують за формулою:

$$S_{Cr(III), \%} = \frac{C_{поч} - C_{зал}}{C_{поч}} \cdot 100,$$

де $C_{\text{поч}}$ – значення початкової концентрації хрому(III) у розчині, мкг/мл; $C_{\text{зал}}$ – значення залишкової концентрації хрому(III) у розчині, мкг/мл.

За отриманими даними будемо графічну залежність у координатах $S_{Cr(III), \%} = f(\text{pH})$, та визначаємо оптимальне значення сорбційного вилучення хрому(III), встановлено у статичному режимі.

Контрольні питання до лабораторної роботи № 1

1. Який процес називається сорбцією? Класифікація механізмів сорбції.
2. Що таке хемосорбція, фізична сорбція?
3. На чому заснований метод сорбційного концентрування іонів металів за допомогою іонітів?
4. Як розраховують початкову та залишкову концентрації хрому(III) у розчині?
5. За допомогою якої формули розраховують значення відсотку сорбції при вилученні хрому(III) у статичному режимі?



Лабораторна робота № 2

Вивчення кінетики сорбції іонів плюмбуму(II) силікагелем та КУ-2-8 в статичних умовах

Мета роботи: опанувати метод сорбційного концентрування іонів металів за допомогою силікагелю і катіоніту, установити залежність відсотку сорбції від часу контакту фаз.

Прилади, посуд і реактиви:

1. Розчин $Pb(NO_3)_2$, 0,1 мг/мл.
2. Піридилазорезорцин (ПАР), 0,1 % розчин.
3. Амоніачний буферний розчин, рН 10.

4. NaOH, 2 н розчин.
5. HNO₃, 2 н розчин.
6. Силікагель СГ-L 5/40.
7. Катіоніт КУ-2-8.
8. Стакани місткістю 50 мл.
9. Мірні колби місткістю 25 мл.
10. Конічні колби місткістю 100 мл.
11. Піпетки місткістю 2,5 мл.
12. Іономір універсальний.
13. Ваги аналітичні.

Порядок виконання роботи

Аналіз

В 6 стаканів місткістю 50 мл вносять по 5 мл стандартного розчину Pb(NO₃)₂ з концентрацією 0,1 мг/мл, додають дистильовану воду до об'єму 20 мл та декілька крапель розчину NaOH до встановлення рН 5,0 і переносять розчини в конічні колби ємністю 100 мл, що містять 0,1 г силікагелю або катіоніту. Вміст колб перемішують протягом наступного часу: 5, 10, 15, 20, 30 хв.

Після закінчення зазначеного часу, сорбент відділяють від розчину фільтруванням. Вимірюють та записують значення рН в розчині фільтрату, переносять у мірні колби місткістю 25 мл та доводять дистильованою водою до мітки.

Методика фотометричного визначення

10 мл, отриманого на попередньому етапі розчину, переносять в мірну колбу місткістю 25 мл, додають 5 мл амоніачного буферного розчину з рН 10 та 1 мл 0,1% розчину ПАР, доводять дистильованою водою до мітки, перемішують та вимірюють оптичну густину розчину при $\lambda = 540$ нм, $l = 10$ мм, відносно води, проведеної через весь аналіз.

Побудова градууювального графіка

В мірні колби місткістю 25 мл вносять 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,25; 1,50 мл стандартного розчину $Pb(NO_3)_2$ з концентрацією 0,1 мг/мл і далі визначення ведуть згідно методики, що наведена вище.

Розрахунки

Значення сорбційного вилучення плюмбуму(II) ($S_{Pb(II), \%}$) у статичному режимі розраховують за формулою:

$$S_{Pb(II), \%} = \frac{C_{поч} - C_{зал}}{C_{поч}} \cdot 100,$$

де $C_{поч}$ – значення початкової концентрації плюмбуму(II) у розчині, мкг/мл; $C_{зал}$ – значення залишкової концентрації плюмбуму(II) у розчині, мкг/мл.

За отриманими даними будують графічну залежність у координатах $S_{Pb(II), \%} = f(\tau_{конт}, хв)$, та визначаємо оптимальне значення часу контакту фаз для ефективного вилучення плюмбуму(II), встановлене у статичному режимі.

Контрольні питання до лабораторної роботи № 2

1. Яким чином встановлюють оптимальний час контакту фаз для ефективного сорбційного вилучення елементів, що встановлюється у статичному режимі?
2. Прокоментуйте методику фотометричного визначення плюмбуму(II) за допомогою піридилазорезорцину.
3. За допомогою якої графічної залежності встановлюють оптимальне значення часу контакту фаз для ефективного вилучення плюмбуму(II)?
4. Фактори, які визначають ефективність концентрування: вихід або ступінь вилучення.
5. Які помилки можуть виникати в процесі розділення та концентрування?



Лабораторна робота № 3

Визначення мікродошток стануму методом співосадження та фотометрування

Метод заснований на виділенні і концентруванні мікрокількостей стануму на MnO_2 з наступним його визначенням фотометричним методом з фенілфлуароном.

Мета роботи: опанувати метод співосадження та фотометричне визначення стануму.

Прилади, посуд і реактиви:

1. Розчин Sn, 10 мкг/мл.
2. NaCl, 1 % розчин.
3. Желатин, 0,5 % розчин.
4. Фенілфлуарон, 0,01 % етанольний розчин.
5. Етанол.
6. HCl, 0,1 н розчин, 1:1.
7. $KMnO_4$, 1 % розчин.
8. $MnSO_4$, 1 % розчин.
9. H_2SO_4 , 1:4, конц.
10. H_2O_2 , 30 % розчин.
11. Стакани місткістю 50 мл, 250 мл.
12. Мірні колби місткістю 25 мл, 50 мл.
13. Піпетки місткістю 1 мл, 2 мл, 5 мл, 10 мл.
14. Іономір універсальний.

Порядок виконання роботи

Отриману задачу в колбі місткістю 50 мл доводять до мітки дистильованою водою. Переносять в склянку місткістю 250 мл, до розчину додають 1 мл 1 % розчину $KMnO_4$, нагрівають до кипіння та

додають 2 мл 1 % розчину $MnSO_4$. Отриманий розчин кип'ятять протягом 2 хв.

Розчин з осадом витримують 30 хвилин у теплому місці для більш повної коагуляції осаду, потім фільтрують через фільтр „синя стрічка” та промивають осад гарячою водою 7-10 разів. Фільтр обережно розгортають над воронкою, осад змивають гарячою водою у хімічний стакан, де проводилось осадження, і розчиняють у 10 мл гарячої сульфатної кислоти (1:4) з додаванням 1 мл 30 % H_2O_2 . Також розчиняють залишки осаду на фільтрі.

До отриманого розчину додають 2-3 мл H_2SO_4 (конц.) і випарують (під тягою) при слабкому нагріванні до появи білих парів SO_3 . Залишок розчиняють в 10 мл HCl (1:1) при нагріванні та охолоджують.

Методика фотометричного визначення

5 мл розчину, що аналізують, вносять у стакан місткістю 50 мл, додають 1 мл 1 % розчину $NaCl$, 2 мл етанолу, 1 мл 0,5 % розчину желатину (свіжоприготованого). Потім додають 3 мл 0,01 % етанольного розчину реагенту (фенілфлуарону) і розбавляють дистильованою водою до 20 мл, доводять рН розчину до 1 додаванням 0,1 н HCl . Переносять в колбу на 25 мл, доводять до мітки дистильованою водою з рН 1.

Час розвитку забарвлення комплексу складає 30 хвилин.

Вимірюють оптичну густину при $\lambda = 540$ нм, $l = 1$ см по відношенню до дистильованої води, що пройшла весь хід аналіз.

Побудова градувального графіка

В стакани ємністю 50 мл вносять відповідно 0; 1; 2; 3; 4; 5; 6 мл стандартного розчину Sn (10 мкг/мл) і додають усі реагенти згідно з методикою, що наведена вище.

Вміст Sn у задачі розраховують за допомогою градувального графіка, побудованого у координатах $A = f(C_{стануму}, \text{мкг/мл})$.

Розрахунки

Вміст стануму (Q , мкг) в пробі знаходять за формулою:

$$Q = C_X \cdot V = C_X \cdot 25,$$

де Q – вміст стануму в пробі води, мкг; C_X – концентрація стануму, знайдена за градувальним графіком (або за рівнянням апроксимації); V – об'єм проби води, який взяли для аналізу, мл.

Контрольні питання до лабораторної роботи № 3

1. Які особливості методики визначення мікродомішок стануму методом співосадження?
2. Прокоментуйте методику фотометричного визначення стануму за допомогою фенілфлуарону.
3. Які особливості визначення речовин з використанням прийомів осадження та співосадження?
4. Неорганічні осаджувачі, їх класифікація за ознакою спорідненості хімічних властивостей домішок, які треба концентрувати: гідроксиди, сульфідні, карбонати, сульфати.
5. Співосадження: внутрішнє та зовнішнє.



Лабораторна робота № 4

Визначення мікродомішок фосфору екстракційно-фотометричним методом

В основі методу лежить екстракційне концентрування і виділення фосфору у вигляді жовтої фосфорно-молібденової гетерополікислоти $H_3[P(Mo_3O_{10})_4]$ з наступним її фотометричним визначенням.

Фотометричному визначенню фосфору в водному розчині заважають: Cu, Ni, Cr, Sb, Bi, Sn, Si, As та ін. Для відокремлення від заважаючих іонів застосовують екстракцію $H_3[P(Mo_3O_{10})_4]$ спиртами. Щоб зменшити змішуваність спиртів із водою, використовують їх

суміш із хлороформом. Але при цьому слід підвищувати кислотність середовища, щоб повністю вилучити фосфор.

Мета роботи: вивчити метод екстракційного концентрування і визначення неметалів у вигляді гетерополікислот.

Прилади, посуд і реактиви:

1. Na_2HPO_4 , 100 мкг/мл.
2. $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, 5 % розчин.
3. HNO_3 , 1:1.
4. Бутанол.
5. Стакани місткістю 50 мл.
6. Мірні колби місткістю 25 мл.
7. Конічні колби місткістю 250 мл.
8. Піпетки місткістю 2, 5, 10 мл.
9. Екстракційна воронка.
10. Спектрофотометр КФК-2.
11. Набір кювет.

Порядок виконання роботи

Побудова градуувального графіка

В конічні колби місткістю 250 мл вносять 1; 3; 5; 7; 9; 11 мл стандартного розчину фосфату з концентрацією 100 мкг/мл, додають 10 мл 3 % розчину $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, 5 мл HNO_3 (1:1) та залишають на 5 хвилин.

Потім до розчину додають 20 мл бутанолу і екстрагують 5 хвилин.

Розчин переносять у екстракційну воронку, розділяють і фільтрують через паперовий фільтр.

Екстракт переносять в колбу місткістю 25 мл, об'єм доводять до мітки бутанолом, перемішують та вимірюють оптичну густину при $\lambda = 400$ нм, $l = 1$ см по відношенню до дистильованої води, що пройшла весь хід аналізу.

Градувальний графік будують у координатах: $A = f(C_P)$, де A – оптична густина, C – концентрація фосфору (мкг/мл).

Аналіз

Отриману задачу переносять в конічну колбу на 250 мл, та проводять аналіз за методикою, наведеною вище.

Концентрацію фосфору (мкг/мл) знаходять за допомогою градувального графіку.

Розрахунки

Вміст фосфору (Q , мкг) в пробі знаходять за формулою:

$$Q = C_X \cdot V_{\text{екстракту}} = C_X \cdot 25,$$

де Q – вміст фосфору в пробі води, мкг; C_X – концентрація фосфору, знайдена за градувальним графіком (або за рівнянням апроксимації); $V_{\text{екстракту}}$ – об'єм екстракту, який взяли для аналізу, мл.

Контрольні питання до лабораторної роботи № 4

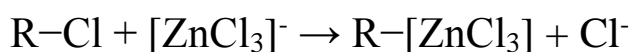
1. Які особливості методики визначення мікродомішок фосфору екстракційно-фотометричним методом?
2. Прокоментуйте методику фотометричного визначення фосфору за допомогою $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$.
3. За допомогою якої формули розраховують вміст фосфору в досліджуваній пробі?
4. Дайте визначення, що таке екстракція.
5. Основні кількісні характеристики екстракції: константа розподілу, коефіцієнт розподілу, константа екстракції, ступінь вилучення.



Лабораторна робота № 5

Іонообмінне розділення нікелю(II) та цинку(II) з наступним комплексометричним визначенням

Для розділення катіонів використовують здатність іонів цинку(II) утворювати хлоридні комплекси $[ZnCl_3]^-$. Іони Ni(II) не утворюють таких комплексів. При пропусканні через колонку з аніонітом АВ-17 в Cl-формі розчину, що містить Ni(II) та $[ZnCl_3]^-$, відбувається поглинання останніх:



Іони Ni(II) залишаються в фільтраті. Іони Zn(II) десорбуються з поверхні іоніту дистильованою водою. При цьому хлоридний комплекс руйнується і цинк переходить до елюата.

Мета роботи: освоїти методику іонообмінного розділення нікелю(II) та цинку(II) з наступним комплексометричним визначенням.

Прилади, посуд і реактиви:

1. $ZnSO_4$, 0,25 М розчин.
2. $NiSO_4$, 0,25 М розчин.
3. Аніоніт АВ-17 в Cl-формі.
4. HCl, 2 н та 4 н.
5. Диметилгліоксим, 1 % спиртовий розчин.
6. NH_4OH , конц.
7. Мурексид, суміш з KCl 1:100.
8. Еріохром чорний Т, суміш з KCl 1:100.
9. Амоніачний буферний розчин (67,5 г NH_4Cl розчиняють у 200 мл води, додають 570 мл NH_4OH конц. та доводять водою до 1 л).
10. Трилон Б, 0,05 н.
11. $K_4[Fe(CN)_6]$, 2 М.
12. Хроматографічна колонка.

13. Стакани місткістю 100 мл.
14. Мірні колби місткістю 250 мл.
15. Піпетки місткістю 10 мл, 20 мл.
16. Бюретка.
17. Колба для титрування.

Порядок виконання роботи

Підготовка іоніту

У хроматографічну колонку на шар скловати вносять вже розбухлий аніоніт, промивають його дистильованою водою, потім 100 мл 2 н HCl і знову дистильованою водою до нейтральної реакції. Таким чином отримують аніоніт у Cl-формі.

Розділення нікелю та цинку

В стакан місткістю 100 мл поміщують суміш сульфату цинку та сульфату нікелю (по 10 мл кожного). Отриманий розчин розводять 4 н HCl вдвічі та пропускають через колонку з аніонітом АВ-17 в Cl-формі зі швидкістю 1-2 краплі за секунду.

Стакан тричі промивають 2 н HCl і розчини зливають у колонку. Фільтрат, що містить іони Ni(II), збирають в мірну колбу місткістю 250 мл.

Для вимивання Ni(II) через колонку порціями по 15-20 мл пропускають 2 н HCl. Повноту вимивання Ni(II) перевіряють за реакцією з диметилгліоксимом (до 1-ї краплі фільтрату додають 1-2 краплі диметилгліоксиму та 2-3 краплі NH₄OH). Після негативної реакції на нікель(II), розчин у колбі доводять дистильованою водою до мітки.

Після елюювання нікелю(II) аніоніт промивають невеликими порціями дистильованої води. Елюат збирають в мірну колбу ємністю 250 мл.

Повноту вимивання цинку(II) перевіряють за реакцією з K₄[Fe(CN)₆], у присутності цинку випадає білий осад.

Визначення нікелю(II)

Визначення нікелю(II) проводять комплексонометричним методом з індикатором мурексид.

У колбу для титрування вносять аліквотний об'єм досліджуваної проби (20 мл), додають 3 мл NH_4OH , індикатор мурексид на кінці шпателя та титрують 0,05 н розчином трилону Б до зміни забарвлення з жовтого на фіолетовий.

Визначення цинку(II)

Визначення цинку(II) проводять комплексонометричним методом з індикатором еріохром чорним Т.

У колбу для титрування вносять аліквотний об'єм досліджуваної проби (20 мл), додають 1-2 краплі 4 н HCl , 5 мл амоніачного буферу, індикатор еріохром чорний Т на кінці шпателя і титрують 0,05 н розчином трилону Б до зміни забарвлення з червоного на синій.

Розрахунки

За результатами 3 титрувань розраховують середній об'єм титранту, що пішов на титрування. Вміст (Q , г) нікелю(II) і цинку(II) розраховують за формулами:

$$Q_{\text{Ni(II)}} = \frac{C_{\text{трБ}} \cdot V_{\text{трБ}} \cdot M_{e(\text{Ni(II)})} \cdot V_{\text{м.к.}}}{V_{\text{ал.}} \cdot 1000},$$

$$Q_{\text{Zn(II)}} = \frac{C_{\text{трБ}} \cdot V_{\text{трБ}} \cdot M_{e(\text{Zn(II)})} \cdot V_{\text{м.к.}}}{V_{\text{ал.}} \cdot 1000},$$

де $V_{\text{трБ}}$ – об'єм титранту, мл; $C_{\text{трБ}}$ – молярна концентрація трилону Б, моль/л; M_e – молярна маса еквіваленту нікелю(II) та цинку(II), г/моль; $V_{\text{ал.}}$ – об'єм аліквоти, взятої для аналізу, мл; $V_{\text{м.к.}}$ – об'єм мірної колби, мл.

Контрольні питання до лабораторної роботи № 5

1. Які властивості іонів цинку(II) та нікелю(II) використовують для їх розділення за допомогою аніоніту?

2. Наведіть схему реакції вилучення хлоридного комплексу цинку(II) за допомогою аніоніту.
3. Яким чином перевіряють повноту вимивання Ni(II) з поверхні іоніту?
4. Яким чином перевіряють повноту вимивання Zn(II) з поверхні іоніту?
5. Прокоментуйте методики комплексонометричного визначення нікелю(II) та цинку(II).
6. За допомогою яких формул розраховують вміст нікелю(II) і цинку(II), встановлених методом титрування?



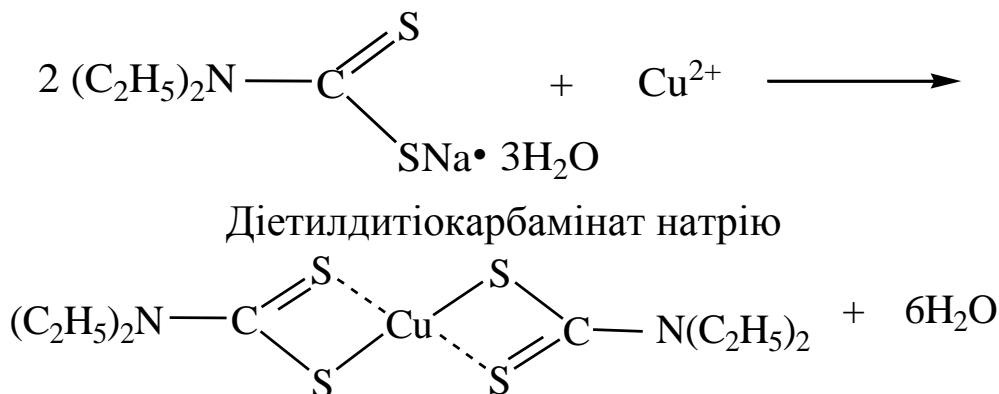
Лабораторна робота № 6

Визначення мікрокількостей купруму(II) у природних водах екстракційно-фотометричним методом з диетилдитіокарбамінатом натрію

Метод заснований на взаємодії іонів купрум(II) з диетилдитіокарбамінатом натрію (ДДКNa) у слабо амоніачному розчині з утворенням комплексної сполуки диетилдитіокарбамінату купруму(II) (ДДКСu) жовто-коричневого кольору. Для усунення заважаючого впливу феруму та твердості води додають розчин тартрату калію-натрію (сегнетова сіль).

Межа виявлення купрум(II) з ДДКNa 0,02 мг/л.

Діапазон вимірюваних кількостей купрум(II) у пробі 1-30 мкг.



Диетилдитіокарбамінат купруму (жовто-коричневий колір)

Мета роботи: освоїти методику екстракційно-фотометричного визначення купруму(II).

Прилади, посуд і реактиви:

1. Стандартний розчин купруму(II) 100 мкг/мл: на аналітичних терезах зважують 0,393 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ і переносять в мірну колбу місткістю 1 л, додають 500 мл дистильованої води та 1 мл H_2SO_4 конц. Доводять до мітки дистильованою водою та ретельно перемішують.
2. Робочий розчин купруму(II) 5 мкг/мл. Готують із стандартного розчину, використовують свіжоприготований розчин в день експерименту.
3. HCl , 1:1.
4. Тартрат калію-натрію, 50 % розчин.
5. Диетилдитіокарбамінат натрію(ДДКNa), 0,1 % розчин.
6. CHCl_3 .
7. Розчин амоніаку (1:4).
8. Конічні колби місткістю 250 мл.
9. Мірні колби місткістю 50 мл.
10. Піпетки на 2 мл, 5 мл, 10 мл, 20 мл.
11. Екстракційна воронка.
12. Спектрофотометр.
13. Набір кювет.
14. Секундомір.

Порядок виконання роботи

Побудова градуовального графіка

Готують серію розчинів купруму(II). В 6 мірних колб місткістю 50 мл відбирають відповідно 0; 1; 2; 5; 10; 15; 20 мл робочого стандартного розчину купруму(II) (5 мкг/мл), доводять дистильованою водою до 50 мл, підкислюють 1-2 краплями HCl (1:1), послідовно додають 1 мл 50 % сегнетової солі, 5 мл амоніаку (1:4), 5 мл 0,1 % ДДКNa, 10 мл CHCl_3 .

Після додавання кожного з реактивів розчини перемішують.

Переносять у екстракційну воронку, екстракцію проводять протягом 2-х хвилин.

Після розділення шарів зливають органічний шар в кювету ($l = 1$ см) та визначають оптичну густину при $\lambda=490$ нм по відношенню до дистильованої води, що пройшла весь хід аналізу: оброблюють так, як і пробу.

Градувальний графік будують у координатах: $A = f(C_{\text{Cu(II)}})$, де A – оптична густина, $C_{\text{Cu(II)}}$ – концентрація купруму(II) (мкг/мл). Розраховують рівняння прямої.

Аналіз

Відміряють 50 мл досліджуваної води, переносять у конічну колбу та проводять аналіз за методикою, наведеною вище.

Концентрацію купруму(II) (мкг/мл) знаходять за допомогою градувального графіку.

Розрахунки

Вміст купруму(II) (Q , мкг) в пробі знаходять за формулою:

$$Q = C_x \cdot V = C_x \cdot 50,$$

де Q – вміст купруму(II) в пробі води, мкг; C_x – концентрація купруму(II), знайдена за градувальним графіком (або за рівнянням апроксимації); V – об'єм проби води, який взяли для аналізу, мл.

Контрольні питання до лабораторної роботи № 6

1. Наведіть рівняння реакції визначення купруму(II) з диетилдитіокарбамінатом натрію. Який аналітичний ефект цієї реакції?
2. Які особливості проведення екстракційно-фотометричної методики визначення купруму(II) за допомогою диетилдитіокарбамінату натрію?
3. За якою формулою розраховують вміст купруму(II) у пробі, встановлений спектрофотометричним методом.
4. Сформулюйте головне правило екстракції.
5. Які фактори впливають на швидкість екстракції?



Лабораторна робота № 7

Калібрування мірного посуду

Калібрування полягає в нанесенні риски чи поділок, що обмежують певний об'єм. При цьому дозволяється певна похибка. Так, якщо дозволена погрішність піпетки складає $\pm 0,02$ мл, то похибка в аналізі складатиме 0,2 %. Хімік повинен вміти перевірити місткість мірного посуду та врахувати знайдену похибку при розрахунках.

Для перевірки зважують воду в мірному посуді, а потім за вагою води знаходять дійсний об'єм. Знаючи точну вагу будь-якої кількості води легко знайти об'єм цієї кількості. Однак, об'єм у мілілітрах числено дорівнює об'єму в грамах, тільки якщо вода зважена в порожнечі при $3,98$ °С. Щоб врахувати реальні умови зважування й досягнути одноманітності, у розрахунки вводиться поправка, величина якої залежить від температури та густини повітря (див. табл. 1). Ця поправка розрахована на ємність, що дорівнює одному літру води при температурі 20 °С. При перевірці посуду іншої ємності необхідно до знайденої ваги води додати частину поправки, що відповідає вимірюваному об'єму.

Наприклад: при перевірці піпетки ємністю 25 мл до знайденої ваги води додають $1/40$ частину поправки, тому що 25 мл складає $1/40$ частину літру.

Таблиця 1

Поправка для калібрування мірного посуду

Температура	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Поправка на 1000 мл	2,07	2,20	2,35	2,49	2,66	2,82	3,00	3,20	3,39	3,61	3,82

Мета роботи: навчитися перевіряти місткість мірного посуду.

Прилади, посуд і реактиви:

1. Мірні піпетки.
2. Бюкс з притертою кришкою.

3. Бюретка для титрування.
4. Мірні колби.
5. Термометр.
6. Ваги аналітичні.
7. Ваги технічні.

Порядок виконання роботи

Перевірка місткості мірної піпетки

Зважують на аналітичних вагах бюкс з кришкою. Потім відбирають у мірну піпетку до риски дистильовану воду, переносять її у зважений бюкс. Закривають бюкс притертою кришкою і знову зважують.

Вагу води знаходять по різниці двох зважувань.

Необхідно зробити не менш двох паралельних зважувань, при чому розходження між ними не має перевищувати 0,01 г. Зважування проводять з точністю до 0,0005 г. До отриманої ваги води додають поправку з урахуванням температури води і об'єму піпетки.

Розрахунки

Відносну похибку (Δ , %), що допущена при визначенні об'єму, розраховують за формулою:

$$\Delta = \frac{V_{\text{нін.}} - V_{\text{знайд.}}}{V_{\text{нін.}}} \cdot 100,$$

де $V_{\text{нін.}}$ – об'єм піпетки, мл; $V_{\text{знайд.}}$ – об'єм, знайдений експериментальним шляхом, мл.

Перевірка місткості бюретки для титрування

Чисту бюретку для титрування заповнюють дистильованою водою і встановлюють меніск на нульовій позначці. Потім випускають з бюретки у зважений бюкс 5 мл води і бюкс з водою зважують. Вагу води знаходять по різниці. Після цього знову заповнюють бюретку водою до нульової позначки і випускають у бюкс 10 мл води. Таким чином зважують 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50 мл води. Для кожного

об'єму необхідно зробити не менш двох паралельних зважувань з тим, щоб розбіжність між ними не перевищувала 0,01 г. Знайдені маси перераховують на об'єми, користуючись табл. 1. При цьому необхідно враховувати, яку частину літру складає вимірюваний об'єм і робити поправку на цю величину.

Наприклад:

- при інтервалі $0 \div 5$ мл ділимо табличну поправку на 200;
- $0 \div 10$ мл – на 100;
- $0 \div 15$ мл – на 1000 і помножуємо на 15 і т. д.

За отриманими значеннями будують графік поправок для бюретки. По осі ординат відкладають отриману поправку з відповідним знаком, по осі абсцис – об'єм бюретки в мл. Побудований графік дозволяє знайти поправку для будь-якого об'єму даної бюретки.

Перевірка місткості мірних колб

Колба ретельно миється, висушується і зважується на технічних вагах, а потім на аналітичних.

Після цього колбу заповнюють дистильованою водою до риски таким чином, щоб нижня межа меніску рідини знаходилась на рівні риски. Верхня частина колби ретельно протирається фільтрувальним папером для видалення зайвих крапель води.

Після цього колбу з водою знову зважують. По різниці знаходять масу води, а виміряв її температуру, визначають густину і розраховують істинну ємність колби.

Для приведення об'єму води до об'єму, що займає вона при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (тиск 1013 гПа), використовують значення густини (табл. 2).

Таблиця 2

Значення густини води при відповідній температурі

t, °C	$\rho(\text{H}_2\text{O})$	t, °C	$\rho(\text{H}_2\text{O})$	t, °C	$\rho(\text{H}_2\text{O})$	t, °C	$\rho(\text{H}_2\text{O})$
15	0,99793	19	0,99734	23	0,99661	27	0,99570
16	0,99780	20	0,99717	24	0,99639	28	0,99545
17	0,99765	21	0,99700	25	0,99618	29	0,99519
18	0,99751	22	0,99680	26	0,99594	30	0,99492

Розрахунки

Місткість мірних колб ($V_{\text{іст.}}$, мл) розраховують за допомогою формули:

$$V_{\text{іст.}} = \frac{m}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}},$$

де m – маса води в об'ємі колби, г; ρ – густина води при даній температурі, г/мл.

Контрольні питання до лабораторної роботи № 7

1. Яким чином перевіряють місткість мірної піпетки?
2. Яким чином перевіряють місткість мірних колб?
3. Яким чином перевіряють місткість бюреток для титрування?
4. З якої точністю проводять зважування на аналітичних та технічних вагах?
5. За допомогою яких формул розраховують місткість мірної колби?



Лабораторна робота № 8

Визначення повної динамічної обмінної ємності катіоніту

Повна обмінна ємність катіоніту визначається кількістю активних іонногенних груп, що входять до його складу. Це постійна величина, яка відповідає стану граничного насичення всіх здатних до іонного обміну активних груп. Вона виражається в мг-екв сорбованого іона на грам сухого іоніту, визначається в умовах повного заміщення рухливих іонів твердої фази іонами розчину.

Для визначення повної динамічної ємності існують два методи: статичний і динамічний.

Обмінна ємність, визначена в статичних умовах, може відрізнятися від величини, отриманої в динамічних умовах. Остання

характеризується двома показниками: ДОЕ (динамічною обмінною ємністю до проскока) і ПДОЕ (повною динамічною ємністю).

ДОЕ визначається по появі даного іона в розчині, що витікає з колонки. ПДОЕ визначається по повному припиненню вилучення даного іона з розчину. Цю різницю можна пояснити за допомогою графіку.

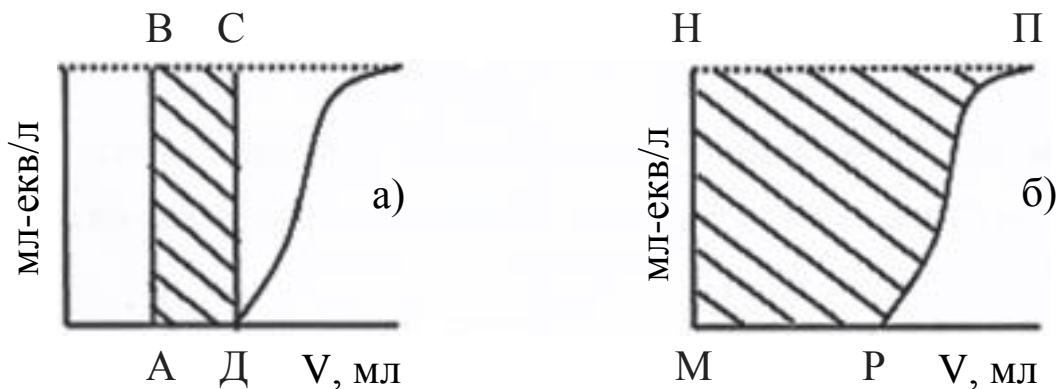


Рис. 1. Визначення ДОЕ (а) і ПДОЕ (б) графічним методом

ДОЕ визначається площею прямокутника АВСД (рис. 1а), основою якого є об'єм (в л) розчину, що витікає з колонки до настання проскока, а висотою – початкова концентрація іона, який обмінюється в мг-екв/л.

ПДОЕ виражається площею над вихідною хроматографічною кривою (рис. 1б) – МНПР.

Мета роботи: освоїти методику визначення повної обмінної ємності катіоніту.

Прилади, посуд і реактиви:

1. Робочий розчин $MgSO_4$ 0,05 н.
2. Робочий розчин Трилону Б 0,05 н.
3. Індикатор – еріохром чорний Т (ЕХЧТ).
4. Амоніачний буферний розчин, 1:1.
5. Катіоніт КУ-2-8 в Н-формі.
6. Технічні терези.
7. Стакан місткістю 50 мл.
8. Скловата.

9. Мірні циліндри місткістю 25 мл, 10 мл.
10. Мірні колби місткістю 25 мл.
11. Піпетка Мора місткістю 25 мл.
12. Хроматографічна колонка.
13. Бюретка для титрування.
14. Воронка.
15. Секундомір.

Порядок виконання роботи

Заздалегідь переведений в Н-форму і висушений катіоніт (5 г) зважують на технічних терезах, поміщають в стакан і заливають 20 мл дистильованої води для набухання на 5-10 хв.

Потім в хроматографічну колонку вносять шматочок скловати, переносять катіоніт разом з водою і пропускають через колонку 0,05 н розчин $MgSO_4$ зі швидкістю 1 крапля/сек. Розчин, який витікає з колонки, збирають в мірні колби порціями по 25 мл.

Першу порцію розчину, що дорівнює об'єму води, залитої для замочування іоніту, відкидають.

Перші порції фільтрату, коли концентрація іонів Mg^{2+} ще мала, титрують з мікробюретки, наступні порції зі звичайної бюретки для титрування.

В колбу для титрування приливають послідовно порції розчину, що витікають з колонки (25 мл), додають 5 мл амоніачного буфера та індикатор ЕХЧТ на кінчику шпателя. Титрують трилоном Б до переходу забарвлення з винно-червоного в синє.

Пропускання розчину $MgSO_4$ через колонку продовжують до тих пір, поки концентрація витікаючого з колонки розчину не стане дорівнювати початковій концентрації розчину.

Для кожної порції розраховують вміст магнію(II) в фільтраті (Q_i , мг-екв/л) в об'ємі 25 мл:

$$Q_i = C_{\text{тр Б}} \cdot V_{\text{тр Б}}$$

де $C_{\text{тр Б}}$ – концентрація трилону Б, н; $V_{\text{тр Б}}$ – об'єм трилону Б, витрачений на титрування, мл.

За отриманими даними знаходять різницю між початковою концентрацією Mg^{2+} (до пропускання через колонку) $Q_{\text{поч.}} = 25$ мг-екв (25 мл) і концентрацією Mg^{2+} в кожній порції фільтрату ($Q_{\text{поч.}} - Q_i$).

Розраховують суму отриманих різниць і ділять на наважку іоніту (m_n , г):

$$\text{ПДОЕ} = \Sigma (Q_{\text{поч.}} - Q_i) / m_n, \text{ мг-екв/л.}$$

За даними досліду будують вихідну хроматограму, відкладаючи по осі абсцис об'єм фільтрату в мл (по 25 мл), по осі ординат - кількість іонів магнію в мг-екв / 25 мл.

Контрольні питання до лабораторної роботи № 8

1. Що обумовлює повну обмінну ємність катіоніту?
2. Які методи застосовують для визначення повної динамічної ємності?
3. Що таке динамічна обмінна ємність? За допомогою якої графічної залежності можна її визначити?
4. За допомогою якої формули розраховують повну динамічну обмінну ємність сорбенту?
5. Класифікація хроматографічних методів: за механізмом взаємодії речовини з нерухомою фазою, за агрегатним станом рухомої фази, за технікою виконання.



Лабораторна робота № 9

Кількісне визначення нікелю(II) методом осадової хроматографії на папері

Якщо фільтрувальний папір просочити осаджувачем, а потім на висушений папір нанести краплю розчину, що містить іон, який утворює з осаджувачем нерозчинний осад, то в місці нанесення краплі розчину утворюється забарвлена або не забарвлена пляма осаду. У

випадку, якщо у краплі розчину міститься надлишок іона, то цей надлишок залишається на папері.

При промиванні цієї плями чистим розчинником надлишкові іони захоплюються їм, переносяться по паперу і реагують з новими порціями осаджувача.

При цьому за рухомим по паперу розчинником утворюється забарвлений слід осаду у вигляді піку. Спостереження показують, що висота піку пов'язана з кількістю іона в розчині. Цю властивість може бути покладено в основу кількісного визначення іонів у розчині методом осадової хроматографії на папері. З метою отримання надійних результатів кількісне визначення проводять шляхом порівняння висот піків, отриманих для досліджуваного розчину, з висотами піків, отриманих для стандартних розчинів при цих же умовах.

Мета роботи: освоїти методику кількісного визначення нікелю(II) методом осадової хроматографії на папері.

Прилади, посуд і реактиви:

1. Фільтрувальний папір або папір для хроматографії. Смуга шириною 7 см і довжиною 14 см.
2. Тримач для паперу.
3. Шприц.
4. Стакан місткістю 500 мл.
5. Чашка Петрі.
6. Вимірювальна лінійка.
7. Спиртовий розчин диметилгліоксіма (0,12 %).
8. Водний розчин гліцерину (12 %).
9. Стандартний розчин нікелю (0,4005 г $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ розчиняють у 100 мл 0,1 н розчину хлороводної кислоти). Вміст нікелю в 1 мл цього розчину дорівнює 1 мг. З цього розчину готують необхідні робочі розчини відповідним розведенням.

Порядок виконання роботи

Смужку паперу просочують розчином діметілглюксіма і висушують на повітрі.

Готують робочі розчини нікелю в пробірках на 10 мл концентрацією нікелю 100; 200; 300; 500; 700; 900 мкг/мл.

Отримують розчин задачі. На край смужки паперу на відстані 1,5 см від одного з її кінців наносять шприцом краплю досліджуваного розчину. На одній лінії, на відстані 1 см від першої краплі наносять другу (з вмістом нікелю 100 мкг/мл), потім третю (вміст нікелю 200 мкг/мл) і т. д. Після цього папір висушують на повітрі.

У склянку (хімічний стакан) місткістю 500 мл наливають 30 мл проявляючого розчину – 12 % розчину гліцерину у воді. Смужку паперу встановлюють в склянці так, щоб той край паперу, на якому нанесені краплі розчину, занурився в проявляючий розчин, при чому плями від крапель повинні знаходитися **ВИЩЕ** рівня проявника. Стакан залишають на 20 - 25 хв.

Проявляючий розчин піднімається по капілярах паперу і захоплює іони нікелю, які не прореагували, внаслідок чого забарвлені зони розтягуються і приймають пікоподібну форму.

Через 20 ÷ 25 хв хроматограму виймають із стакана, висушують і лінійкою вимірюють висоту плям від центру до кінця піку. Будують графік залежності висоти піка від концентрації нікелю. За графіком знаходять вміст нікелю в досліджуваному розчині.

Контрольні питання до лабораторної роботи № 9

1. Яку властивість іонів, що визначають методом осадової хроматографії на папері, можна покласти в основу їх кількісного визначення у розчині?
2. Які етапи підготовки паперу треба виконати при виконанні методики кількісного визначення нікелю методом осадової хроматографії?

3. Яка графічна залежність дозволяє визначити кількісний вміст іонів у розчині, встановлений методом осадової хроматографії на папері?
4. Який параметр використовують в тонкошаровій хроматографії (ТШХ) для характеристики сорбційних властивостей системи сорбат-сорбент-елюент?
5. Які способи ідентифікації сполук застосовують в ТШХ?



Лабораторна робота № 10

Визначення барвників методом тонкошарової хроматографії

Однією з важливих характеристик ТШХ – системи є рухливість (R_f), яка характеризується відношенням:

$$R_f = V_B / V_P,$$

де V_B - швидкість руху центра зони речовини в шарі; V_P – швидкість руху фронту розчинника.

Безпосереднє вимірювання V_B та V_P досить складне, але оскільки

$$V_B = S_B / t,$$

$$V_P = S_P / t,$$

де S_B – відстань, пройдена центром зони речовини за час t ; S_P – відстань, пройдена за цей же час фронтом розчинника, то рухливість R_f може бути визначена відношенням:

$$S_B / t : S_P / t = S_B / S_P$$

Величина R_f залежить від властивостей сорбенту, товщини шару, способу нанесення визначуваної речовини на пластинку, степені насичення камери розчинником, температури і вологості, а також ряду факторів. Величина R_f є характеристикою даної речовини в даних умовах експерименту.

R_f в ТШХ використовують для ідентифікації компонентів хроматографічної суміші, які розділювали.

Застосовуючи метод ТШХ для аналізу неорганічних солей, потрібно враховувати, що найменша зміна вологості сорбенту дуже сильно і різнобічно змінює швидкість переміщення конкретних іонів. При зміні вологості сорбенту порядок переміщення окремих іонів в систематичному ході аналізу зберігається, однак величина R_f сильно змінюється і практично неможливо одержати її постійне значення.

Ефективність розділення в ТШХ можна характеризувати числом теоретичних тарілок (N), яке визначається як

$$N = 16(n/m)^2,$$

де n – відстань від лінії старту на пластинці до нижньої границі плями;
 m – відстань між нижньою і верхньою границями плями на пластинці.

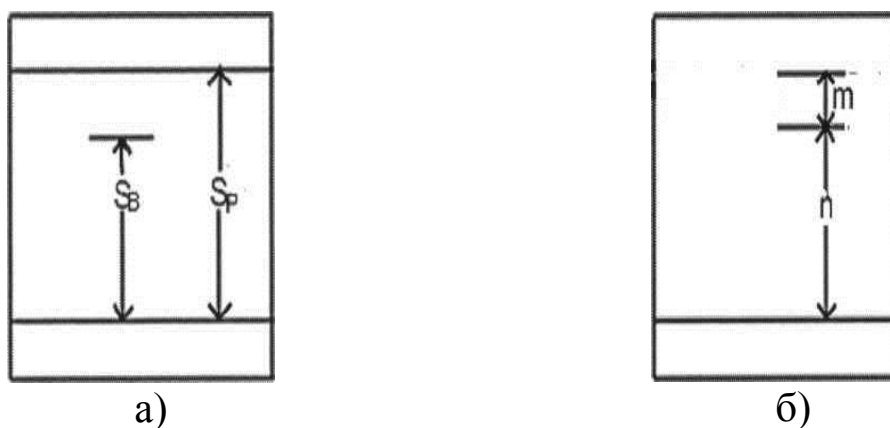


Рис. 1. а) визначення величини R_f при хроматографуванні в тонкому шарі сорбенту

б) визначення теоретичних тарілок (N) при хроматографуванні в тонкому шарі сорбенту

В залежності від методу і характеру розділення ефективність розділення в ТШХ складає 400-3000 теоретичних тарілок, а в ВЕТШХ може досягти 50000.

Мета роботи: засвоєння практичних навиків нанесення проби на тонкий шар сорбенту; визначення R_f еозину і родаміну С; розрахунок числа теоретичних тарілок N .

Прилади, посуд і реактиви:

1. Диметилсульфоксид.
2. Ізопропанол.
3. Оцтова кислота.

4. Розчини досліджуваних барвників: еозин (0,5 % водний розчин), родамін С (0,05 % водний розчин).
5. Пластинки для ТШХ «Silufol».
6. Мірний циліндр з притертою пробкою місткістю 50 мл.
7. Мікропіпетка місткістю 0,1 мл або спеціально виготовлені капіляри.
8. Камера для хроматографування.

Умови хроматографування

- Сорбент – силікагель, закріплений шар.
- Рухома фаза (розчинник): диметилсульфоксид – ізопропанол – оцтова кислота (15 : 32,5 : 2,5).
- Висхідна хроматографія.
- Виявлення – за власним забарвленням досліджуваних барвників.

Порядок виконання роботи

Стартову лінію наносять простим олівцем на відстані $1,5 \div 2$ см від нижнього краю пластини. На лінії старту позначають точки нанесення досліджуваних зразків, повторюючи їх не менше 3-х разів. Віддаль між окремими пробами не менше 1 см. На віддалі 10 см від лінії старту назначають лінію фронту розчинника.

Проби наносять легко дотикаючись піпеткою, щоб не порушити цілісність шару сорбенту. Необхідний об'єм проби наносять декілька разів в одну точку так, щоб пляма мала мінімальний розмір. Після того, як всі проби нанесені на сорбент, пластинку переносять в камеру для хроматографування.

Елюент заливають в камеру за 30 хв до початку хроматографування. Рівень елюенту в камері приблизно 0,5 см. Він мусить бути нижче лінії старту на пластинці. Після того, як елюент підніметься на 10 см, пластинку виймають з камери і залишають на повітрі для видалення елюенту. Далі визначають характеристики даної ТШХ- системи.

Результати роботи заносять в таблицю:

Назва речовини	R_f	N
Еозин		
Родамін С		

Контрольні питання до лабораторної роботи № 10

1. Від яких факторів залежить величина R_f ?
2. Які умови хроматографування треба враховувати при проведенні аналізу методом тонкошарової хроматографії?
3. Яку характеристику використовують в ТШХ для якісної ідентифікації речовин?
4. Які варіанти ТШХ застосовуються в залежності від мети хроматографічного процесу?
5. Які функції може виконувати сорбент в ТШХ? Які сорбенти найчастіше використовують в адсорбційному варіанті ТШХ?



Лабораторна робота № 11

Розділення галогенідів методом одомірної висхідної ТШХ

В ТШХ нерухома тверда фаза представляє собою тонкий шар сорбенту, який нанесено на підкладку. Розділення обумовлено переносом компонентів рухомої фази уздовж нерухомої фази з неоднаковими швидкостями згідно з коефіцієнтами розподілу компонентів, які розділяють. Ці компоненти на пластинці утворюють окремі зони (плями). Для виявлення зон локалізації безбарвних сполук пластинки обробляють реагентами, які дають кольорові реакції з досліджуваними речовинами. Найбільш розповсюджений спосіб обробки – обприскування пластинки з пульверизатора. Положення зон на хроматограмі характеризується величинами R_f .

Найбільш надійним способом якісної індикації є метод «свідків», коли крім досліджуваної суміші на стартову лінію наносять проби індивідуальних речовин.

Якщо значення R_f досліджуваних речовин і «свідків» співпадають, то можна ототожнювати виявлену речовину з відомою, яка взята за «свідка».

Мета роботи: засвоєння практичних навиків нанесення проби на тонкий шар сорбенту, знайомство з технікою елюювання, визначення R_f фторидів, хлоридів, бромідів, йодидів.

Прилади, посуд і реактиви:

1. Ацетон.
2. Бутанол-н.
3. Амоніак конц.
4. Розчин досліджуваної суміші галогенід-іонів.
5. Фторид натрію, 1 М.
6. Хлорид натрію, 1 М.
7. Бромід натрію, 1 М.
8. Йодид калію, 1 М.
9. Розчин бромкрезоловий пурпурний 0,1 % в етанолі.
10. Пластинки «Silufol».
11. Мірний циліндр з притертою пробкою місткістю 50 мл.
12. Мікропіпетка місткістю 0,1 мл або спеціально виготовлені капіляри.
13. Камера для хроматографування.

Умови хроматографування

- Сорбент – силікагель, закріплений шар.
- Елюент: ацетон – н-бутанол – амоніак – дист. вода (32,5 : 10 : 5 : 2,5).
- Висхідне елюювання.
- Виявлення – 0,1 % розчином бромкрезолового пурпурного в етанолі з 1 краплею амоніаку.
- «Свідок» – 1 М розчини фториду натрію, хлориду натрію, броміду натрію, йодиду калію.

Порядок виконання роботи

Стартову лінію наносять простим олівцем на відстані $1,5 \div 2$ см від вузької сторони пластини. На лінії старту наносять досліджувану суміш і розчини «свідків» по 0,005 мл, не менше як у 3-4 повтореннях. Відстань між окремими пробами не менше 1 см. На віддалі 10 см від лінії старту назначають лінію фронту розчинника.

Проби наносять, легко дотикаючись піпеткою, щоб не порушити цілісність шару сорбенту. Необхідний об'єм проби наносять декілька разів в одну точку так, щоб пляма мала мінімальний розмір. Після того, як всі проби нанесені на сорбент, пластинку переносять в камеру для хроматографування.

Елюент заливають в камеру за 30 хв до початку хроматографування. Рівень елюенту в камері приблизно 0,5 см. Він мусить бути нижче лінії старту на пластинці. Після того, як елюент підніметься на 10 см, пластинку виймають з камери і залишають на повітрі для видалення елюенту.

Аніони в даній системі рухаються по пластинці у формі амонійних солей, катіони лужних металів залишаються на старті. Для виявлення плям хроматограму обприскують пульверизатором з бромкрезоловим пурпурним. Обприскувати необхідно достатньо дрібними краплинами і можливо меншою кількістю реагенту, щоб уникнути порушення шару сорбенту.

Амонійні солі дають жовті плями, а іони лужних металів – яскраво-сині (на старті). Поява характерного забарвлення плям підтверджує наявність аніонів в досліджуваній суміші.

Вимірюють довжину, пройдену плямою (l) і фронтом розчинника (L).

Визначають значення R_f , яке розраховують за формулою:

$$R_f = l / L,$$

де l – відстань, пройдена центром зони речовини в шарі за час t ; L – відстань, пройдена за цей же час фронтом розчинника.

Значення R_f можна вважати однозначним, якщо одержані R_f для сполук досліджуваної суміші і «свідка» співпадають між собою в границях помилки вимірювання.

R_f аніонів зменшуються в ряду: $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$.

Контрольні питання до лабораторної роботи № 11

1. Якими принципами керуються при виборі елюенту в методі тонкошарової хроматографії?
2. Яку характеристику використовують в ТШХ для якісної ідентифікації речовин?
3. Які способи використовують для проявлення тонкошарових хроматограм?
4. Яким чином готують хроматографічну камеру для виконання експерименту?
5. Якими принципами керуються при виборі елюенту?



Лабораторна робота № 12

**Іонообмінне розділення купруму та
плюмбуму на катіоніті КУ-2-8
з наступним їх йодометричним
визначенням**

Катіоніт КУ-2-8

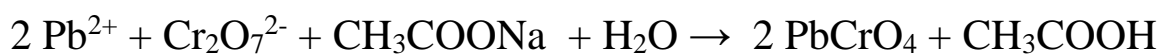
Катіоніт КУ-2-8 відноситься до монофункціональних сильнокислотних катіонітів полімеризаційного типу. Має вигляд гранул світло-жовтого кольору розміром $0,25 \div 2,00$ мм. Його обмінна ємкість за $NaOH$ і $CaCl_2$ дорівнює $4,5 \div 5,0$ мг-екв/л. Катіоніт має високу хімічну стійкість до кислот, лугів і окисників, стійкий при високій температурі ($120-130$ °С). Використовується катіоніт в Н-формі, регенерується розчинами хлороводневої або сірчаної кислоти.

Використовується для розділення елементів, очищення цукрових сиропів, у пробопідготовці.

Розділення катіонів Cu^{2+} і Pb^{2+} на катіоніті КУ-2-8 в Н-формі засновано на їх селективній взаємодії з винною кислотою і гідроксидом амонію. При додаванні винної кислоти до розчину, що містить іони Cu^{2+} і Pb^{2+} , утворюються комплексні аніони: $[\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_4]^{2-}$ і $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_4]^{2-}$. При додаванні NH_4OH тартратний комплекс купруму переходить в міцніший амоніачний $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ з протилежним знаком, а тартратні комплексні аніони плюмбуму не змінюються.

При пропусканні через катіоніт в Н-формі розчину, що містить: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ і $[\text{Pb}(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_4]^{2-}$ - перші поглинаються іонітом, другі проходять у фільтрат. Потім іони Cu^{2+} з катіоніту десорбуються 2 н розчином хлороводневої кислоти.

Визначення плюмбуму проводять йодометричним методом після його попереднього осадження у вигляді хромату в присутності CH_3COONa :



і розчинення осаду PbCrO_4 в хлоридній суміші.

Мета роботи: освоїти методику розділення купруму та плюмбуму на катіоніті з наступним йодометричним визначенням.

Прилади, посуд і реактиви:

1. Катіоніт КУ-2-8.
2. Купрум азотнокислий, 0,05 М.
3. Плюмбум азотнокислий, 0,2 М.
4. Винна кислота кристалічна.
5. Гідроксид амонію, конц.
 - а. Промивний розчин: готують розчиненням 6 г винної кислоти і 20 мл конц. NH_4OH в 180 мл води.
6. Хлороводнева кислота, 2 н.
7. Оцтова кислота, 2 н.
8. Ацетат натрію, 2 н.

9. Хлоридна суміш: до 1 л насиченого при 20 ° С розчину хлориду натрію додають 150 мл води та 100 мл конц. HCl.
10. Діхромат калію, 10 %.
11. Йодид калію, 10 %.
12. Тіосульфат натрію, 0,1 н.
13. Крохмаль, 1 %.
14. Гексаціаноферрат (II) калію, 2 М.
15. Метилловий оранжевий, 1 %.
16. Хроматографічна колонка.
17. Склянки місткістю 200 мл, 500 мл.
18. Скляна воронка.
19. Бюретка для титрування.
20. Мірні колби місткістю 250 мл.
21. Піпетки Мора місткістю 20-25 мл.
22. Фільтр «синя смуга».

Порядок виконання роботи

Підготовка іоніту

В хроматографічну колонку, на шар скловати переносять вже набряклий катіоніт, промивають катіоніт дистильованою водою. Пропускають 100 мл 2 н розчину HCl. Промивають дистильованою водою до нейтральної реакції по метиловому оранжевому, при цьому катіоніт переходить в Н-форму.

Розділення плюмбуму(II) і купруму(II)

В склянку на 200 мл наливають по 5-20 мл розчинів $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ і $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, додають 5 г винної кислоти і перемішують до повного розчинення. Потім приливають 20 мл NH_4OH конц.

Отриманий розчин доводять дистильованою водою до об'єму 150 мл і пропускають через колонку, заповнену катіонітом КУ-2-8 в Н-формі зі швидкістю 1-2 краплі в секунду.

Потім, для елюювання комплексних іонів плюмбуму(II), через колонку пропускають 200 мл промивного розчину окремими порціями

по 10-15 мл. Кожну наступну порцію додають, тільки після того, як пройде попередня. Промивним розчином ополіскують склянку, в якій був аналізований розчин, і переносять його в колонку. Фільтрат, що містить комплексні аніони плюмбуму(II), збирають в склянку місткістю 500 мл, повноту вимивання перевіряють реакцією з $K_2Cr_2O_7$ (відбирають пробу розчину з колонки, додають 1 краплю CH_3COONa і 2 краплі $K_2Cr_2O_7$; в присутності Pb^{2+} випадає жовтий осад).

Після вимивання плюмбуму(II) через катіоніт пропускають 20 мл дистильованої води.

Для елюювання купруму(II), через колонку, окремими порціями по 10-15 мл пропускають 2 н розчин HCl , елюат збирають в мірну колбу місткістю 250 мл. Після пропускання 100 мл розчину HCl потрібно перевірити чи залишився купрум(II) у фазі сорбенту (у присутності купрум(II), при додаванні до елюату $K_4[Fe(CN)_6]$ випадає бурий осад).

Визначення купруму(II)

В колбу для титрування відбирають аліквотний об'єм елюату 20-25 мл, додають до нього 10 мл йодиду калію і 5 мл 2 н H_2SO_4 , накривають годинниковим склом, дають постояти в темному місці 5 хв.

Після цього розчин титрують тіосульфатом натрію до блідо-жовтого забарвлення. Додають 1-2 мл крохмалю і титрують до переходу з синього забарвлення в кремове-біле (при визначенні купрум(II)) або до переходу забарвлення з синього в зелене (при визначенні плюмбум(II)).

Визначення плюмбуму(II)

Розчин в склянці упарюють до 100-150 мл, додають 20 мл розчину CH_3COONa і 10 мл розчину CH_3COOH , нагрівають до кипіння. Приливають 20 мл розчину $K_2Cr_2O_7$, кип'ятять 1 годину на водяній бані. Осад фільтрують через щільний фільтр та промивають гарячою водою, підкисленою CH_3COOH , до знебарвлення фільтрату. Осад

PbCrO₄ розчиняють на фільтрі в 150 мл гарячого розчину хлоридної суміші, що додається порціями по 5-10 мл.

Фільтрат збирають в мірну колбу місткістю 250 мл, охолоджують, доводять до мітки хлоридною сумішшю.

Проводять йодометричне визначення аналогічно визначенню купруму(II).

Розрахунки

За результатами 3 титрувань розраховують середній об'єм титранту, що пішов на титрування. Вміст (Q , г) плюмбуму(II) і купруму(II) розраховують за формулами:

$$Q_{Pb^{2+}} = \frac{C_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3} \cdot M_{e(Pb^{2+})} \cdot V_{м.к.}}{V_{ал.} \cdot 1000},$$

$$Q_{Cu^{2+}} = \frac{C_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3} \cdot M_{e(Cu^{2+})} \cdot V_{м.к.}}{V_{ал.} \cdot 1000},$$

де $V_{Na_2S_2O_3}$ – об'єм титранту, мл; $C_{Na_2S_2O_3}$ – молярна концентрація тіосульфату натрію, моль/л; M_e – молярна маса еквіваленту плюмбум(II) та купрум(II), г/моль; $V_{ал.}$ – об'єм аліквоти, взятої для аналізу, мл; $V_{м.к.}$ – об'єм мірної колби, мл.

Контрольні питання до лабораторної роботи № 12

1. Охарактеризуйте катіоніт КУ-2-8.
2. Яким чином проводять регенерацію катіоніту?
3. Який принцип покладений в основу розділення катіонів Cu^{2+} і Pb^{2+} на катіоніті КУ-2-8 в Н-формі?
4. Як визначають плюмбум після його попереднього осадження у вигляді хромату?
5. За допомогою якого реагенту проводять перевірку повноти вимивання плюмбуму(II) з сорбенту?
6. За допомогою якого реагенту проводять перевірку повноти вимивання купруму(II) з сорбенту?



Лабораторна робота № 13

Екстракційно-фотометричне визначення аніонних поверхнево активних речовин у розчині

До аніонних поверхнево активних речовин (АПАР) відносяться: додецилсульфат натрію, лаурилсульфат натрію, тетрадецилсульфат натрію, додециловий ефір сірчаної кислоти.

Основні галузі застосування АПАР: як компонент при змочуванні поверхні, диспергатор, пом'якшувач в текстильній промисловості (для шовку), емульгатор і солюбілізатор при емульсійній полімеризації синтетичного каучуку, піноутворювач, основа миючих композицій у косметиці тощо.

Додецилсульфат натрію – технічний продукт містить 98,5 % ДДСNa. Властивості: білий порошок, розчинний у воді, метанолі, бутанолі, хлороформі, не розчинний у бензолі, ефірах, діоксані (до 40 ° C), стійкий у розведених розчинах мінеральних кислот і лугів, у жорсткій воді. Аніонна ПАР, критична концентрація міцелоутворення (ККМ) 8,11 ммоль/л, поверхневий натяг при ККМ 28 мН/м, гідрофільно-ліпофільний баланс 42,0; біорозкладання 95 %.

Одержують сульфуванням додеканола з наступною нейтралізацією додецилсірчаної кислоти розчином NaOH.

Токсичність: ЛД = 2,7 г/кг; поріг подразнюючої дії на шкіру 12 %; ГДК = 20 мг/л.

Мета роботи: вивчити метод екстракційно-фотометричного визначення АПАР в розчині.

Прилади, посуд і реактиви:

1. Стандартний розчин додецилсульфату натрію (ДДС) - $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Готують розчиненням наважки («чда») 0,0288 г у дистильованій воді і доводять об'єм до 100 мл.

1. Робочий розчин ДДС – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Готують розведенням 10 мл стандартного розчину ПАР в 100 мл дистильованої води.
2. Розчин метиленового блакитного (МБ) 0,015 %, який містить 1,2 % сірчаної кислоти і 5 % сульфату натрію.
Колбу місткістю 500 мл наповнюємо до половини дистильованою водою і приливаємо 6,38 мл $H_2SO_{4\text{конц}}$, насипаємо 25 г $Na_2SO_{4\text{безводного}}$, розчиняємо сульфат, насипаємо 0,075 г метиленового синього, розчиняємо і доводимо дистильованою водою до мітки.
3. Тетраборатний буфер (0,05 М $Na_2B_4O_7$ і 0,1 М NaOH 1:1).
4. Тетраборат натрію 0,05 М (0,1 н).
5. Гідроксид натрію 0,1 М.
6. Хлорид натрію 1 М.
7. Сульфат натрію 5 % розчин.
8. Сірчана кислота 1,2 % розчин.
9. Хлороформ.
10. Аналітичні терези ВЛА-200.
11. Технічні терези.
12. КФК-2.
13. Екстракційна воронка.
14. Мірні колби місткістю 50 мл, 500 мл.
15. Конічні колби місткістю 200 мл.
16. Мірний циліндр місткістю 25 мл, 15 мл.
17. Піпетка місткістю 10, 5, 2, 1 мл.

Порядок виконання роботи

Аналіз

В мірну колбу місткістю 50 мл вносимо розчин, що досліджується, 20 мл тетраборатного буферу, 5 мл 0,015 % розчину метиленового блакитного та 5 мл 1 М хлориду натрію, доводять дистильованою водою до мітки.

Розчин переносять в конічну колбу і приливають 12 мл хлороформу, екстрагують 2 хвилини. Органічну від водневої фази

відокремлюють за допомогою екстракційної воронки. Органічний шар збираємо в мірний циліндр, доводимо хлороформом до мітки 15 мл.

Вимірюють оптичну густину при $\lambda = 670$ нм, $l = 1$ см по відношенню до дистильованої води, що пройшла весь хід аналізу.

Концентрацію ДДС (моль/мл) знаходять за допомогою градуювального графіку.

Побудова градуювального графіка

В мірні колби місткістю 50 мл вносять 0,5; 1; 2; 3; 4 мл робочого розчину ДДС з концентрацією $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л та проводять всі операції, згідно з наведеною вище методикою.

Градувальний графік будують у координатах: $A = f(C_{\text{ДДС}})$, де A – оптична густина, $C_{\text{ДДС}}$ – концентрація ДДС (моль/л).

Розрахунки

Вміст ДДС (Q , г) в пробі знаходять за формулою:

$$Q = C_x \cdot V_{\text{м.к.}} \cdot M_{\text{ДДС}} = C_x \cdot 50 \cdot M_{\text{ДДС}},$$

де Q – вміст ДДС в пробі води, г; C_x – концентрація ДДС, знайдена за градувальним графіком (або за допомогою рівняння апроксимації), моль/л; $V_{\text{м.к.}}$ – об'єм мірної колби, мл; $M_{\text{ДДС}}$ – молярна маса ДДС, г/моль.

Контрольні питання до лабораторної роботи № 13

1. Наведіть приклади аніонних поверхнево активних речовин.
2. Дайте загальну характеристику додецилсульфату натрію.
3. Які особливості методики екстракційно-фотометричного визначення аніонних поверхнево активних речовин у розчині?
4. Які задачі аналітичного контролю об'єктів різної природи методами розділення та концентрування?
5. Які фактори визначають ефективність концентрування?

3. ПИТАННЯ ДЛЯ ПОТОЧНОГО ТА ПЕРІОДИЧНОГО КОНТРОЛЮ

Питання за змістовим модулем 1

Теоретичні основи методів розділення та концентрування

1. Які задачі аналітичного контролю об'єктів різної природи методами розділення та концентрування (МРК)?
2. Дайте визначення поняттю „моніторинг„.
3. Охарактеризуйте поняття „чиста речовина„. Умови роботи з особливо чистими речовинами.
4. Способи очищення речовин.
5. Фактори, які визначають ефективність концентрування: вихід або ступінь вилучення. Фактор розділення або ступінь відокремлення; коефіцієнт збагачення.
6. Класифікації методів розділення та концентрування. Абсолютне та відносне, вибіркове та групове концентрування.
7. Вибір та оцінка МРК, поєднання концентрування з методами визначення.
8. Які помилки можуть виникати в процесі розділення та концентрування?
9. Константи рівноваги. Коефіцієнт розподілу.
10. Охарактеризуйте методи, які ґрунтуються на використанні кінетичних ефектів: діаліз, термодифузія, електрофорез, седиментація.

Питання за змістовим модулем 2

Хімічні методи розділення та концентрування

1. Екстракція. Закон розподілу. Екстракційна рівновага. Швидкість екстракції.
2. Основні кількісні характеристики екстракції: константа розподілу, коефіцієнт розподілу, константа екстракції, ступінь вилучення.

3. Органічні розчинники, які використовують в екстракції. Міксотропний ряд розчинників.
4. Екстракційні системи: екстракція неорганічних речовин з неполярним типом зв'язку, внутрішньокомплексних сполук, іонних асоціатів.
5. Головне правило екстракції. Засоби впливу на повноту екстракційного вилучення сполук: рН, маскування, вибір органічного розчинника, реекстракція, застосування третього розчинника.
6. Засоби екстракційного вилучення іонів металів з розчину.
7. Вибір органічного реагенту та його кількості. Використання діетилкарбамінатів, купферонатів, оксихінолінатів для групового концентрування.
8. Екстракція неорганічних сполук. Екстракційні системи /галогеніди, роданіди, нітрати/.
9. Вибір екстрагенту, підвищення селективності. Приклади використання екстракції.
10. Екстракційно-фотометричні методи.
11. Екстракційні процеси: вичерпна екстракція, безперервна екстракція, протivotочна екстракція.
12. Осадження та співосадження. Порівняння осадження та співосадження. Галузі їх використання.
13. Неорганічні осаджувачі, їх класифікація за ознакою спорідненості хімічних властивостей домішок, які треба концентрувати: гідроксиди, сульфідиди, карбонати, сульфати.
14. Органічні осаджувачі. Критерії вибору та умови використання осаджувачів. Добуток розчинності, іонна сила та рН розчину.
15. Співосадження: внутрішнє та зовнішнє. Види внутрішнього співосадження: утворення хімічних сполук з співосаджувачем, утворення твердих розчинів заміщення та твердих розчинів упровадження. Адсорбція. Умови та правила адсорбції іонів. Обмінна адсорбція. Вибірковість співосадження.
16. Органічні співосаджувачі, їх типи. Сольові співосаджувачі / органічні катіони та аніони.

17. Механізми співосадження на органічних носіях.
18. Групове та вибіркоче співосадження, їх умови, сполучення з методами визначення.
19. Приклади співосадження мікроелементів з колектором в неорганічному аналізі.

Питання за змістовим модулем 3
Фізико-хімічні методи розділення та концентрування

6. Який процес називається сорбцією? Класифікація механізмів сорбції. Класифікація сорбційних методів.
7. Що таке хемосорбція, фізична сорбція? Завдяки яких сил здійснюється фізична сорбція?
8. Переваги сорбційного концентрування. Адсорбент і адсорбат. Вимоги до сорбентів.
9. Важливіші характеристики сорбції. Стадії процесу сорбції.
10. Властивості розчиненої речовини та розчинника.
11. Ізотерми сорбції, їх класифікація та тлумачення.
12. Рівняння Фрейндліха, Ленгмюра та його аналіз.
13. Сорбція на аморфних кремнеземах.
14. Сорбція на селікагелі. Механізми сорбції на селікагелі. Модифікація селікагелю.
15. Сорбція на активованому вугіллі. Приклади сорбції на активованому вугіллі.
16. Сорбція на оксидах металів.
17. Сорбція на хелатоутворюючих сорбентах.
18. Методи сорбційно-спектрофотометричного визначення металів. Недоліки та переваги методів.
19. Основні етапи аналізу за допомогою твердофазних молекулярно-спектрофотометричних методів.
20. Приклади застосування сорбентів.
21. Класифікація хроматографічних методів: за механізмом взаємодії речовини з нерухоною фазою, за агрегатним станом рухомої фази, за технікою виконання.

22. Основні етапи хроматографічного аналізу: колонкового та тонкошарового.
23. Час утримання та об'єм, який утримується.
24. Який параметр використовують в тонкошаровій хроматографії (ТШХ) для характеристики сорбційних властивостей системи сорбат-сорбент-елюент?
25. Як характеризують ефективність розділення в ТШХ?
26. Які функції може виконувати сорбент в ТШХ? Які сорбенти найчастіше використовують в адсорбційному варіанті ТШХ?
27. Що таке підкладка? Які матеріали використовуються для виготовлення підкладки?
28. Дайте характеристику закріпленого шару сорбенту. Чим він відрізняється від незакріпленого? Які зв'язуючі речовини переважно використовуються?
29. Які переваги пластинок з тонким шаром сорбенту, виготовлених машинним способом в порівнянні з пластинками ручного виготовлення?
30. Якими принципами керуються при виборі елюенту?
31. Які варіанти ТШХ застосовуються в залежності від мети хроматографічного процесу?
32. В яких випадках для виявлення зони локалізації того чи іншого компоненту необхідні спеціальні заходи? Які властивості речовин при цьому використовують?
33. Яку характеристику використовують в ТШХ для якісної ідентифікації речовин?
34. Який із способів вважають найбільш надійним, а в якому випадку його не можна застосовувати?
35. Яке обладнання потрібне, якщо для виявлення речовини використовують хімічну модифікацію?
36. Флотаційні методи вилучення елементів. Техніка концентрування та фактори, які впливають на флотаційне вилучення елементів.
37. Іонна флотація та флотація після осадження на колекторі. Застосування в неорганічному аналізі.

38. Електрохімічні методи розділення та концентрування. Загальна характеристика.
39. Електровилучення. Особливості електровилучення для спектрального аналізу та атомної абсорбції.
40. Електровилучення як частина інверсійної вольтамперометрії. Цементация.

Питання за змістовим модулем 4
Фізичні методи розділення та концентрування

1. Класифікація фізичних методів відповідно до агрегатного стану фаз.
2. Метрологічні характеристики.
3. Методи дистиляції. Відгонка, ректифікація, молекулярна дистиляція.
4. Випарування з розчинів мікроелементів та матриці.
5. Відгонка після хімічних перетворень; суха та мокра мінералізація.
6. Сублімація.
7. Методи кристалізації. Кристалізація: об'ємна та спрямована.
8. Зонна плавка.
9. Концентрування кристалізацією з розбавлених водних розчинів.
10. Концентрування домішок в твердих речовинах зонною плавкою.

4. СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

Навчально-методичне забезпечення

1. Робоча програма навчальної дисципліни «Методи розділення та концентрування». URL: <http://chempharm.onu.edu.ua/studentu>
2. Силабус навчальної дисципліни «Методи розділення та концентрування». URL: <http://chempharm.onu.edu.ua/studentu>
3. Навчально-методичні матеріали для лекцій. URL: <http://fcfmoodle.onu.edu.ua>
4. Мультимедійні презентації до лекцій. URL: <http://fcfmoodle.onu.edu.ua>
5. Аналітична хімія. Кількісний аналіз : практикум для студентів ф-ту хімії та фармації першого (бакалаврського) рівня освіти спеціальності 102 «Хімія», 014 «Середня освіта (Хімія)». / О. М. Чеботарьов та ін. Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2020. 80 с.
6. Чеботарьов О. М., Гузенко О. М., Снігур Д. В. Сучасні методи пробопідготовки речовин та матеріалів до аналізу : методичні вказівки. Одеса : Видавництво «Друк-Південь», 2020. 40 с.
7. Аналітична хімія. Якісний та кількісний аналіз : навчальний посібник. / Т. М. Щербакова та ін. Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2022. 292 с. ISBN 978-617-689-456-8

Основна

1. Антал І. П., Базель Я. Р., Кормош Ж. О. Методи розділення та концентрування речовин в аналізі. Луцьк : Східноєвропейський нац.ун-т ім. Лесі Українки, 2015. 300 с.
2. Врублевська Т.Я., Ридчук П.В. Пробопідготовка в аналізі об'єктів довкілля : навч.-метод. посіб. для студ. Хім. Факультету. Львів : Видавн. Центр Львівського національного університету імені Івана Франка, 2017. 382 с.
3. Кичкирук О. Ю., Шляніна А. В., Кусяк Н. В. Аналітична хімія : навчальний посібник. Житомир : Вид-во ЖДУ імені Івана Франка, 2022. 242 с.

Електронні інформаційні ресурси

1. Навчальна платформа факультету хімії та фармації ОНУ імені І. І. Мечникова. URL: <http://fcfmoodle.onu.edu.ua>
2. Навчальні та методичні матеріали факультету хімії та фармації. URL: <http://lib.onu.edu.ua/himicheskij-fakultet/>
3. Національна бібліотека імені В. І. Вернадського. URL: <http://www.nbu.gov.ua/>
4. Електронна бібліотека КПІ ім. Ігоря Сікорського. URL: <https://ela.kpi.ua>

Навчальне видання

МЕТОДИ РОЗДІЛЕННЯ ТА КОНЦЕНТРУВАННЯ

ЕЛЕКТРОННІ МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
до лабораторних занять
для студентів факультету хімії та фармації

Електронне практичне видання

Укладачі:

Гузенко Олена Михайлівна
Щербакова Тетяна Михайлівна

В авторській редакції

Затвердж. авт. 19.12.2023. Шрифт Times New Roman.
Системні вимоги: операційна система сумісна з програмним
забезпеченням для читання файлів формату PDF.
Обсяг 1,4 МБ. Зам. № 2721.

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.
65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12, Україна
Тел.: (048) 723 28 39, e-mail: druk@onu.edu.ua