

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І. І. МЕЧНИКОВА
ФАКУЛЬТЕТ ХІМІЇ ТА ФАРМАЦІЇ

О. М. Гузенко, Т. М. Щербакова,
О. М. Рахлицька

Сорбційно-спектроскопічні та тест-методи в хімічному аналізі

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
для студентів 1 курсу факультету хімії та фармації
другого (магістерського) рівня освіти,
спеціальності 102 «Хімія»

ОДЕСА
ОНУ
2022

УДК 543:4/.5-414(076.5)

Г937

Рекомендовано навчально-методичною радою
факультету хімії та фармації ОНУ імені І. І. Мечникова.

Протокол № 2 від 19.10.2021 р.

Рецензенти:

Р. Є. Хома, доктор хімічних наук, професор кафедри аналітичної та токсикологічної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова;

Т. О. Кіосе, кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної хімії та хімічної екології Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

Гузенко О. М.

Г937

Сорбційно-спектроскопічні та тест-методи в хімічному аналізі : метод. вказівки для студентів 1 курсу ф-ту хімії та фармації другого (магістер.) рівня освіти, спец. 102 «Хімія» / О. М. Гузенко, Т. М. Щербакова, О. М. Рахлицька. – Вид. 2-ге, доповнене. – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2022. – 42 с.

Методичні вказівки складено відповідно з програмою курсу «Сорбційно-спектроскопічні та тест-методи в хімічному аналізі». Вони містять методики виконання лабораторних робіт, призначені студентам 1 курсу факультету хімії та фармації другого (магістерського) рівня освіти, спеціальності 102 «Хімія» ОНУ імені І. І. Мечникова.

Методичні вказівки можуть бути рекомендовані для самостійної роботи студентів природничих факультетів при підготовці до занять та рубіжного контролю знань з курсу «Сорбційно-спектроскопічні та тест-методи в хімічному аналізі».

УДК 543:4/.5-414(076.5)

© Гузенко О. М., Щербакова Т. М., Рахлицька О.М., 2022

© Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2022

ЗМІСТ

ВСТУП	5
<i>Лабораторна робота № 1</i>	
Сорбційно-кольорометричне визначення хрому(VI) з 1,5-дифенілкарбазидом	6
Контрольні питання до лабораторної роботи № 1	10
<i>Лабораторна робота № 2</i>	
Твердофазно-спектрофотометричне визначення мангану(VII) з використанням кармоазину	10
Контрольні питання до лабораторної роботи № 2	13
<i>Лабораторна робота № 3</i>	
Лінійно-колориметричне визначення нікелю(II) за величиною зони хроматограми	14
Контрольні питання до лабораторної роботи № 3	16
<i>Лабораторна робота № 4</i>	
Вилучення комплексу меркурію(II) з 1,5-дифенілкарбазоном носіями різної природи	17
Контрольні питання до лабораторної роботи № 4	21
<i>Лабораторна робота № 5</i>	
Визначення магнію(II) за допомогою модифікованого трилоном Б паперу	21
Контрольні питання до лабораторної роботи № 5	25
<i>Лабораторна робота № 6</i>	
Сорбційно-кольорометричне визначення хрому(VI) за допомогою модифікованого 1,5-дифенілкарбазидом паперу....	25
Контрольні питання до лабораторної роботи № 6	27
<i>Лабораторна робота № 7</i>	
Визначення хрому(VI) з 1,5-дифенілкарбазидом методом кольорометрії	27
Контрольні питання до лабораторної роботи № 7	30
<i>Лабораторна робота № 8</i>	
Модифікація силікагелю 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом	30
Контрольні питання до лабораторної роботи № 8	32

Лабораторна робота № 9

Сорбційно-кольорометричне визначення нікелю(II) модифікованим силікагелем	33
Контрольні питання до лабораторної роботи № 9	35
Перелік питань до колоквиуму № 1	36
Перелік питань до колоквиуму № 2.....	36
Перелік питань до підсумкового контролю	38
Перелік навчальної та навчально-методичної літератури	39

ВСТУП

Поряд зі створенням нових високоінформативних фізичних і фізико-хімічних методів дослідження велика увага сьогодні приділяється удосконаленню і модернізації існуючих, що вже стали традиційними – інструментальних методів аналізу.

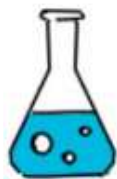
В останні роки з'явилася нова група аналітичних методів, так званих “гібридних” та “комбінованих” методів, які об'єднують дві найважливіші препаративні операції аналітичного визначення речовин – концентрування і розділення. Одними з таких методів є сорбційно-спектроскопічні, які, завдяки застосуванню найрізноманітніших органічних реагентів та твердих носіїв, одержали дуже широке розповсюдження. При цьому, найбільшою перевагою таких методів є те, що при застосуванні одного й того ж реагенту вдається одночасно підвищити чутливість і вибірковість, а також значно скоротити час проведення аналізу.

Істотний прогрес в аналітичній хімії органічних реагентів став можливий, у тому числі, завдяки появі нового покоління приладів, що вимірюють поглинання і відбиття твердих матеріалів і іммобілізованих на них органічних реагентів і комплексів, тобто аналітичних форм обумовлених елементів, а також нових матеріалів як носіїв. Усі ці фактори сприяли розвитку сорбційно-спектроскопічних методів визначення іонів неорганічних сполук із застосуванням органічних реагентів. З іншого боку, для того щоб задовольнити різні потреби промисловості в методах контролю якості матеріалів, сировини і продукції, необхідно розвивати також високочутливі та експресні методи, які легко піддаються автоматизації, так звані тест-методи. Впровадження цих методів дозволяє контролювати якість проміжних продуктів безпосередньо в технологічному режимі.

Тому *метою курсу* "Сорбційно-спектроскопічні та тест-методи в хімічному аналізі" є цілеспрямована підготовка висококваліфікованих кадрів, здатних розробляти нові тест-методики та забезпечувати професійний аналітичний контроль об'єктів навколишнього середовища, проводити клінічний експрес-аналіз за допомогою сучасних сорбційно-спектроскопічних та тест-методів аналізу.

Правила оформлення 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.

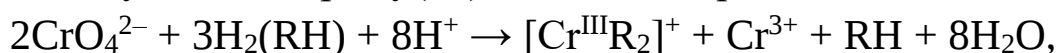


Лабораторна робота № 1

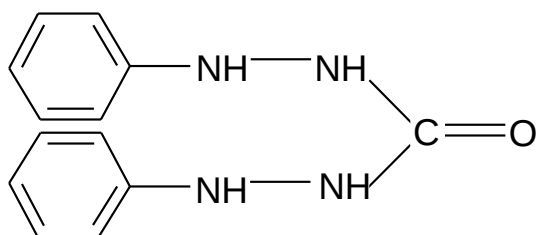
СОРБЦІЙНО-КОЛЬОРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ХРОМУ(VI) З 1,5-ДИФЕНІЛКАРБАЗИДОМ

Гранично допустима концентрація у воді водойм хрому(VI) – 0,05 мг/л, хрому(III) – 0,5 мг/л, що лімітує показник санітарно-токсикологічної шкідливості.

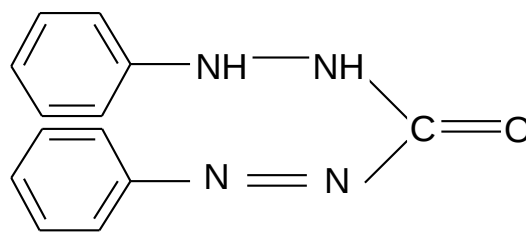
Принцип методу. Метод заснований на взаємодії хроматів і біхроматів у кислому середовищі з 1,5-дифенілкарбазидом з утворенням забарвленої у червоно-фіолетовий колір комплексної сполуки – дифенілкарбазонату хрому(III), у якій хром(VI) знаходиться у вигляді хрому(III). Відповідна реакція наведена нижче:



де $\text{H}_2(\text{RH})$ – дифенілкарбазид; RH – дифенілкарбазон.



Структурна формула
молекули 1,5-дифенілкарбазида



Структурна формула
молекули дифенілкарбазона

При визначенні хрому(VI) на результати впливає те, що хромат і біхромат може окислювати деякі речовини, що містяться у пробі в період між її узяттям та дослідженням. У подібних випадках хром визначають безпосередньо після відбору проби. Якщо води

забарвлені органічними речовинами, то за допомогою колориметричного методу знайти хром(VI) важко, навіть коли ці води мають кислу реакцію, і тому визначають тільки загальний вміст хрому.

Проведенню аналізу води на вміст хрому за допомогою 1,5-дифенілкарбазиду заважають присутні у воді високі концентрації (більш ніж 200 мг/л) меркурію(II), ванадію і молібдену(VI), феруму (більш ніж 1 мг/л). Вплив феруму можна частково усунути, додаючи ортофосфатну кислоту. У присутності великих кількостей мангану при окислюванні персульфатом, осаджується мангану диоксид. Отриманий осад відокремлюють від розчину за допомогою процедури фільтрування через скляну фільтруючу пластинку або скляну вату. При великому вмісті органічних речовин і для руйнування комплексних сполук хрому, пробу попередньо мінералізують, у цьому випадку визначають сумарний вміст хрому(VI) і хрому(III). Для санітарно-гігієнічної оцінки якості води при визначенні сумарного вмісту хрому розрахунок ведуть по найбільш токсичному хрому(VI).

Межа виявлення хрому описаним методом складає 0,02 мг/л. Діапазон вимірюваних кількостей хрому в пробі 1-50 мкг.

Реактиви та матеріали:

1. Сульфатна кислота, розведена 1:1.
2. Хлороводнева кислота 5–15 %-ні розчини.
3. Ортофосфатна кислота густиною 1,68-1,70 г/см³.
4. Натрію гідроксид 5 %-ний розчин.
5. Натрію хлорид 10 %-ний розчин.
6. 1,5-дифенілкарбазид (ДФК), 0,5 % розчин в ацетоні. Застосовують приготований у день експерименту.
7. Біхромат калію:

Стандартний розчин. Розчиняють 0,2829 г $K_2Cr_2O_7$, висушеного при 105 °С, у бідистильованій воді та доводять об'єм при 20 °С до 1000 мл. У 1 мл отриманого розчину міститься 1000 мкг хрому(VI).

Робочий розчин. Готують шляхом розведення стандартного розчину в мірній колбі місткістю 100 мл до одержання концентрації хрому(VI) 10 мкг/мл.

8. Сорбент – сильнокислотний катіоніт КУ-2-8 в Н-формі (діаметр зерен сорбенту $d_3 = 0,43 \div 0,50$ мм).

Методика підготовки катіоніту КУ-2-8 для проведення експерименту

Підготовка іонообмінної смоли забезпечує майже повне виключення із іонів різних домішок, які могли залишитись після синтезу мономерів, феруму тощо. Іонообмінну смолу перед її обробкою рекомендують замочувати в 10%-ному розчині NaCl для зменшення розтріскування гранул іоніту. Подальше оброблення треба проводити в динамічному режимі наступним чином.

Отримання катіоніту в Н-формі. Сорбент розміщують в сорбційній колонці, що містить скловату і промивають 5 %-ним розчином NaOH в кількості 10–15 об'ємів на 1 об'єм іоніту. Після обробки лугом, іоніт ретельно промивають 5–10 об'ємами дистильованої води і потім розчином HCl, концентрація якого підвищується з 5 % до 15 % до кінця промивання. Промивання кислотою проводиться до більш повного виключення домішок феруму. Отриманий катіоніт в Н-формі висушують на повітрі та зберігають у банках з притертою пробкою.

Методика побудови візуально-кольорометричної шкали

Іоніт однорідного фракційного складу, попередньо переведений у Н-форму, масою 0,25 г поміщують в ряд сорбційних колонок з внутрішнім діаметром 0,4 см, що містять шар скляної вати (рис. 1).

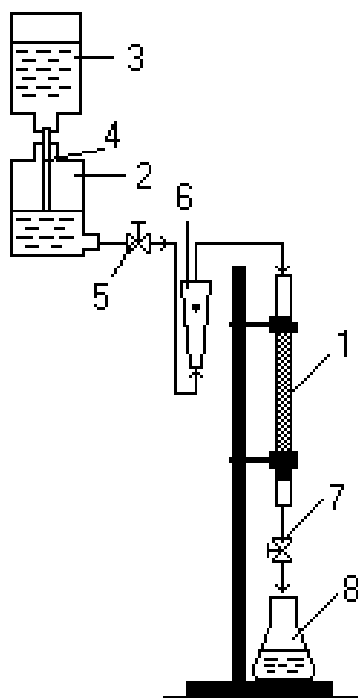


Рис. 1. Принципова схема експериментальної установки для роботи у динамічному режимі:

- 1 – сорбційна колонка;
- 2 – напірна ємність;
- 3 – резервна ємність;
- 4 – з'єднувальна трубка;
- 5 – вентиль;
- 6 – ротаметр;
- 7 – вентиль точного регулювання напору речовини;
- 8 – приймальна колба.

Через отримані шари пропускають розчини хрому(VI), що підготовлені до дослідження наступним чином: у ряд мірних колб місткістю 50 мл послідовно вносять 0,25 – 0,50 – 1,00 – 1,50 – 2,00 мл розчину хрому(VI) з концентрацією 10 мкг/мл (робочий розчин), додають 0,5 мл сульфатної кислоти (1:1) і 1 мл 0,5 % ДФК. Доводять об'єм бідистильованою водою до мітки і перемішують. Через 10÷15 хвилин розчини готові до використання.

Швидкість пропускання досліджуваного розчину через шар іоніту повинна бути постійною протягом всього експерименту і складати 6,0 мл/хв.

Методика визначення хрому(VI) у динамічному режимі

В аналізованій пробі (задачі), що містить невідому кількість іонів хрому(VI) створюють оптимальні умови для реакції комплексоутворення з ДФК, з наступним вилученням отриманої комплексної сполуки за допомогою іоніту КУ-2-8, відповідно до вище наведеної методики. За інтенсивністю забарвлення шару сорбенту в колонці визначають діапазон вмісту хрому(VI) в аналізованій пробі води за допомогою експериментально побудованої візуально-кольорометричної шкали.



Контрольні питання до лабораторної роботи № 1

1. Яким вимогам повинні відповідати тест-системи, засновані на візуальній реєстрації аналітичного сигналу?
2. Яка гранично припустима концентрація у воді водойм хрому(VI) та хрому(III)?
3. На чому заснований принцип методу сорбційно-кольорометричного визначення хрому(VI) з 1,5-дифенілкарбазидом?
4. Яким умовам треба дотримуватися при приготуванні розчину комплексної сполуки дифенілкарбазонату хрому(III)? Наведіть цю реакцію.
5. Яким чином треба проводити підготовку іонообмінної смоли до використання? Наведіть приклади.
6. На чому заснована методика побудови візуально-кольорометричної шкали для визначення хрому(VI) за допомогою 1,5-дифенілкарбазиду?

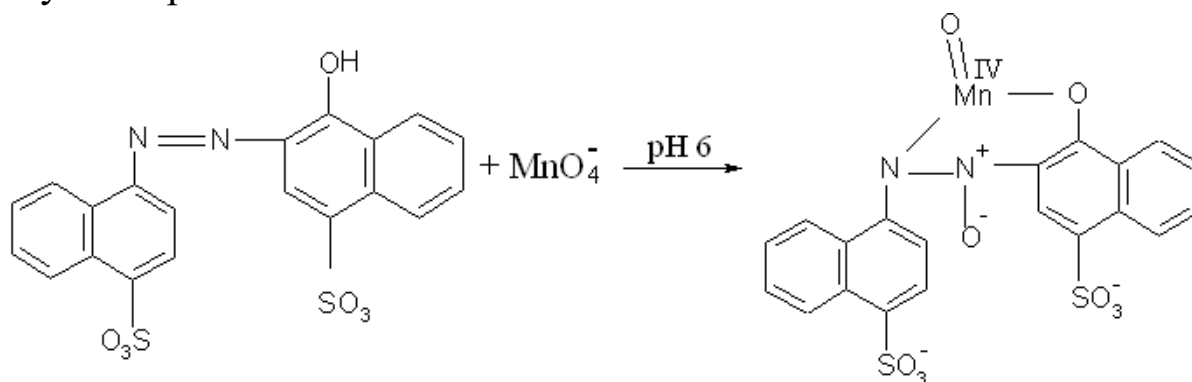


Лабораторна робота № 2 **ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ** **ВИЗНАЧЕННЯ МАНГАНУ(VII)** **З ВИКОРИСТАННЯМ КАРМОАЗИНУ**

При створенні твердофазних реагентів одним із важливіших етапів є обрання способу іммобілізації поверхні носія. Відносно слабка фіксація «фізично» закріплених реагентів на поверхні носія і, як наслідок з цього, часткове змивання їх при контакті з розчином сорбату є основним недоліком таких тест-систем. Збільшення міцності зв'язування реагенту з носієм досягають утворенням хімічних зв'язків між ними, що обумовлено хімічною іммобілізацією.

Твердофазно-спектрофотометричне визначення мангану(VII) з використанням кармоазину (КАН) засновано на використанні твердофазного реагенту «КАН – тканинний матеріал (ТМ)». Останній має ряд переваг: зниження мінімального ступеню визначення мангану; висока стійкість реагенту і утвореного комплексу протягом довгого часу; розширена можливість фіксування аналітичного сигналу.

Реакцію взаємодії іонів мангану(VII) з КАН можна описати наступним рівнянням:



Реактиви та матеріали:

1. Водний розчин КАН, $C_{\text{КАН}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Готують розчиненням 0,4580 г сухого кармоазину "ч. д. а." у дистильованій воді і доводять об'єм до 1000 мл.
2. Водний розчин мангану(VII), $C_{\text{Mn(VI)}} = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Готують розчиненням 0,7900 г KMnO_4 "ч. д. а." у дистильованій воді і доводять об'єм до 500 мл. Точну концентрацію вихідного розчину контролюють титриметричним методом.
3. Оцетово-ацетатний буферний розчин pH 6. Готують шляхом розведення 52,3 мл CH_3COOH (1 н) та 50,0 мл NaOH (1 н) у мірній колбі об'ємом 500 мл дистильованою водою.
4. Водні розчини сульфатної кислоти і лугу ($C \approx 0,1 \div 1,0$ М). Готують шляхом розведення H_2SO_4 конц і розчинення NaOH сухого.
5. Тканинний матеріал – льон ($\rho \geq 0,06$ г/см²) площею $\sim 2 \times 2$ см.
6. Прилади і обладнання: іономір універсальний ЭВ-74 (з використанням скляного і хлорсрібного електродів); спектрофотометр СФ-56 (з використанням приставки дифузного відбиття); апарат для струшування АБУ-74.

Методика підготовки тканинного матеріалу

Підготовка поверхні ТМ. Підготовка ТМ заснована на одержанні однорідної поверхні, що забезпечує повне виключення впливу різних додаткових домішок, що могли утримуватися на поверхні ТМ (полімерні добавки, іони металів і т. д.). ТМ необхідно поетапно промити сумішшю етанол : діетиловий ефір у співвідношенні 1:1 дистильованою водою і висушити при кімнатній температурі упродовж 24 годин.

Модифікація поверхні ТМ кармоaziном. У склянку місткістю ~50 мл вносять 25 мл розчину кармоазину ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л), у якому встановлюють рН 2 за допомогою сульфатної кислоти, переносять в мірну колбу на 50 мл і доводять об'єм до мітки. Отриманий розчин переносять в сорбційну колбу, в яку поміщують квадрати ТМ (7 штук) та витримують протягом 2 годин на апараті для струшування. Забарвлені в червоний колір твердофазні реагенти «КАН–ТМ» промивають дистильованою водою і висушують при кімнатній температурі.

Побудова градуювального графіка

У ряд градуйованих стаканів місткістю 50 мл вносять по 0,5 – 1,0 – 2,0 – 4,0 – 6,0 – 7,0 мл розчину мангану(VII) ($1 \cdot 10^{-2}$ моль/л), додають дистильовану воду до об'єму ≈ 20 мл, потім встановлюють рН 6 за допомогою ацетатного буферного розчину. Розчини кількісно переносять у мірні колби об'ємом 25 мл та доводять до мітки дистильованою водою з рН 6. Отримані розчини переносять у градуйовані склянки, у які поміщають твердофазні реагенти «КАН–ТМ» і витримують на водяній бані упродовж 10 хвилин при температурі $\approx 60 \div 70$ °С. Потім тканинні зразки витягують з розчинів і висушують при кімнатній температурі.

Методика визначення мангану(VII) у воді

В аналізованій пробі задачі, що містить невідому кількість іонів мангану(VII) створюють оптимальні умови до комплексоутворення на поверхні твердофазного реагенту «КАН–Льон» відповідно до вище описаної методики.

Аналітичний сигнал оцінюють декількома способами:

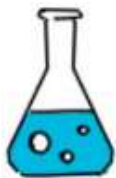
1. Візуально-колориметрично – порівнюючи забарвлення поверхні ТМ, отримане при аналізі задачі, з забарвленням ТМ у експериментально побудованій візуально-кольориметричній шкалі;
2. Шляхом реєстрування коефіцієнту дифузного відбиття (R) у діапазоні 250÷450 нм. За отриманими даними будують градувальний графік у координатах $R = f(C_{Mn(VII)})$;
3. Сканують отримані концентрати за допомогою офісного сканеру. Реєструють величини RGB, використовуючи програму XnView (Adobe Photoshop, Macromedia Fireworks і т. д.) і будують градувальний графік у координатах $RGB = f(C_{Mn(VII)})$.



Контрольні питання до лабораторної роботи № 2

1. На якому принципі засновано твердофазно-спектрофотометричне визначення мангану(VII) з використанням кармоазину (КАН) при використанні твердофазного реагенту «КАН–ТМ»?
2. Наведіть реакцію взаємодії іонів мангану(VII) з кармоaziном. Вкажіть при яких умовах вона проходить.
3. Наведіть методику приготування оцетово-ацетатного буферного розчину з рН 6?
4. На чому заснована методика підготовки тканинного матеріалу для подальшого застосування у якості носія твердофазного реагенту?
5. Яким чином проводять модифікацію поверхні тканинного матеріалу кармоaziном?

6. Якими способами можна оцінювати аналітичний сигнал, який спостерігається при визначенні у воді мангану(VII) з використанням твердофазного реагенту «КАН-ТМ».



Лабораторна робота № 3

ЛІНІЙНО-КОЛОРИМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ НІКЕЛЮ(II) ЗА ВЕЛИЧИНОЮ ЗОНИ ХРОМАТОГРАМИ

Принцип методу. Головною особливістю осадових хроматограм є рівномірний розподіл речовин у хроматографічній зоні, тобто пропорційною залежністю між довжиною (h , мм) або об'єму ($V_{\text{зони}}$, см^3) забарвлених (знебарвлених) зон хроматограм і концентрацією іонів ($C_{\text{іону}}$, мкг/мл) у досліджуваному розчині. Для кількісного визначення вмісту речовини будують графічну залежність у координатах $h = f(C_{\text{іону}})$ або $V_{\text{зони}} = f(C_{\text{іону}})$.

При виборі носія, а також його модифікатору, необхідно враховувати наступні вимоги, яким повинна відповідати тест-система: висока контрастність, інтенсивність та швидкість утворення забарвлення поверхні носія; формування чіткої зони розділу забарвлення; довжина шару носія, що змінив забарвлення, повинна збільшуватися з ростом концентрації речовини, яку визначають.

Реактиви та матеріали:

1. Нікелю хлорид $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

Стандартний розчин. Розчиняють 2,3800 г $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ у мірній колбі об'ємом 100 мл і доводять до мітки дистильованою водою при 20 °С. В отриманому розчині міститься 0,1 моль/л нікелю(II).

1. Суміш осаджувача (безводний Al_2O_3 у кислій формі) та носія (диметилгліоксим у сухому вигляді) у співвідношенні 100:1. Готують шляхом ретельного перетирання у фарфоровій ступці до утворення однорідної консистенції.
2. Сорбційні колонки з внутрішнім діаметром 5 мм та довжиною 100 мм.

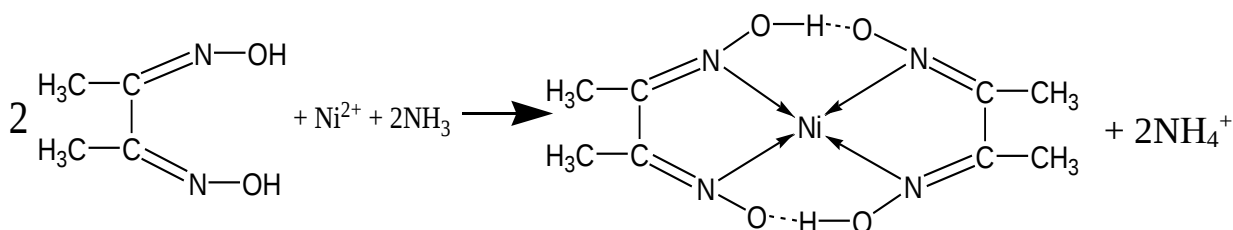
Побудова градієвального графіка

Для побудови градууювального графіку у сорбційні колонки з однаковими внутрішніми діаметрами або каліброваними по об'єму, вносять суміш осаджувача та носія на $2/3$ їхньої висоти, що відповідає 2 г суміші. Попередньо на дно хроматографічної колонки поміщують невеликий шматочок скловати. Шар сорбенту необхідно утрамбувати, шляхом постукування об тверду поверхню до припинення усадки, а потім ущільнюючи скляною паличкою до того моменту, щоб у всіх сорбційних колонках довжина шару сорбенту була однаковою.

Для визначення іонів нікелю в розчині по довжині зони хроматограми необхідно побудувати залежність зміни розмірів забарвлених зон осадових хроматограм від концентрації нікелю(II). Для цього готують серію робочих розчинів солі нікелю(II), для чого у мірні циліндри об'ємом 10 мл вносять по 1 – 3 – 5 – 7 – 9 мл стандартного розчину солі нікелю(II), та додають дистильованої води до мітки. З отриманих розчинів відбирають по 1 мл та вносять їх у сорбційні колонки, які містять сорбент. Через 3–5 хв після повного усмоктування розчинів проводять вимір висоти забарвленої зони (мм) або її об'єму ($V_{\text{зони}}$, см^3), який розраховують за формулою: $V_{\text{зони}} = \pi \cdot r^2 \cdot h$, де π – значення числа $\pi = 3,14$; r – радіус сорбційної колонки, см; h – висота сорбційної колонки, см.

Для кожної концентрації проводять три-чотири паралелі та будують градувальний графік у координатах $V_{\text{зони}} = f(C_{\text{Ni(II)}})$.

На поверхні сорбенту відбувається взаємодія іонів нікелю з диметилгліоксимом, який розподілений на поверхні Al_2O_3 , у наслідок чого утворюється комплексна сполука (диметилгліоксимат нікелю) червоного кольору.



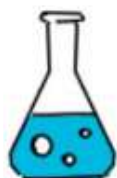
Методика визначення нікелю(II) у воді

Для визначення іонів нікелю в розчині з невідомою концентрацією нікелю(II), готують три-чотири колонки, як зазначено вище, та вносять у них по 0,2 мл досліджуваних розчинів. Через 3-5 хв проводять вимір зон внутрішніх хроматограм. Отримані значення h усереднюють, розраховують $V_{зони}$ та за допомогою градуювального графіку знаходять точну концентрацію нікелю(II) у пробі води, що аналізували.



Контрольні питання до лабораторної роботи № 3

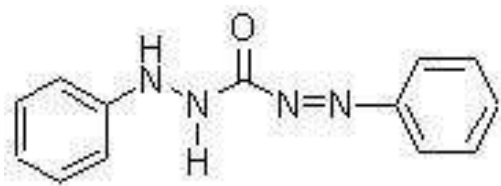
1. На чому заснований принцип методу лінійно-колориметричного визначення речовин?
2. Яким чином визначають вміст іонів у воді за допомогою осадових хроматограм?
3. Яким вимогам повинен відповідати модифікатор твердого носія при його застосуванні у тест-системах?
4. Які етапи необхідно виконати при підготовці градуювального графіку для лінійно-колориметричного визначення речовин з застосуванням сорбційних мікроколонок?
5. Яка реакція лежить в основі взаємодії іонів нікелю(II) з диметилглюксимом? Наведіть її.
6. За допомогою якої графічної залежності знаходять вміст нікелю(II) у аналізованій пробі води?



Лабораторна робота № 4

ВИЛУЧЕННЯ КОМПЛЕКСУ МЕРКУРІЮ(II) З 1,5-ДИФЕНІЛКАРБАЗОНОМ НОСІЯМИ РІЗНОЇ ПРИРОДИ

1,5-дифенілкарбазон (2-фенілгідразид фенілазомурашиної кислоти) або інакше кажучи “дифенілкарбазон” (ДФКон) має хромофорні властивості, що обумовлено наявністю азогрупи у його структурі.

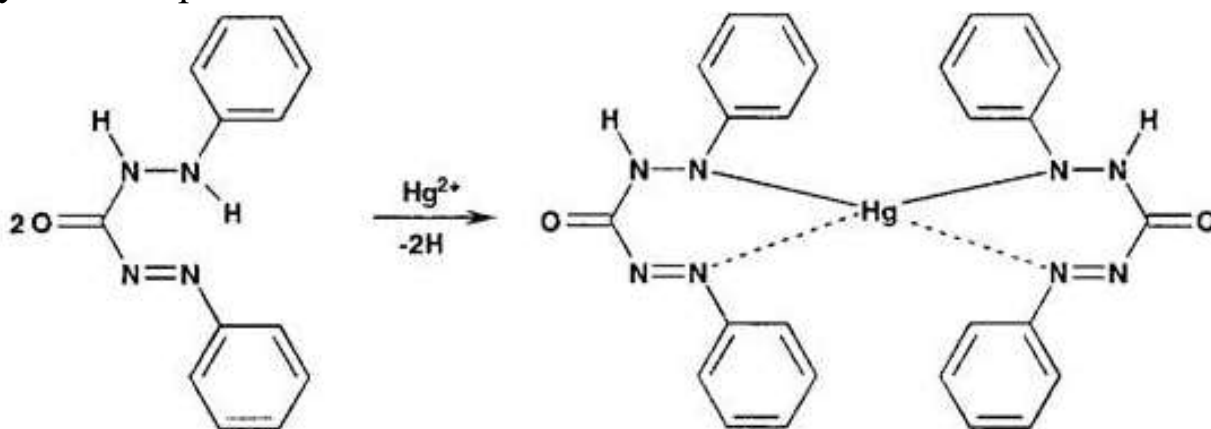


ДФКон являє собою оранжевий кристалічний порошок, розчинний у хлороформі, бензолі і при нагріванні у спирті, але у воді не розчиняється.

Температура плавлення $156 \div 158$ °С. В лабораторній практиці ДФКон застосовується при визначенні наступних елементів: Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} тощо.

Реакція взаємодії меркурію(II) з ДФКон призводить до формування координаційного вузла, що супроводжується батохромним зсувом максимуму поглинання, у результаті чого утворюється забарвлена у фіолетовий колір комплексна сполука ($\text{Me:L} = 1:2$, $\lambda_{\text{макс}} = 520$ нм), згідно з реакцією, наведеною нижче.

Метою даної роботи є дослідження впливу природи сорбенту на ефективність вилучення комплексу Hg^{2+} з ДФКон у статичних умовах сорбції.



Дифенілкарбазон

Реактиви та матеріали:

1. Меркурію(II) нітрат:

Основний стандартний розчин меркурію(II) готують розчиненням 0,3250 г $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ у бідистильованій воді з додаванням HNO_3 і доводять об'єм при 20 °С до 100 мл, в якому міститься $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л меркурію(II). Перед подальшим використанням розчин стандартизують за допомогою роданіду амонію, згідно з методикою, наведеною нижче.

Робочий розчин меркурію(II) готують розведенням основного стандартного розчину меркурію(II) до концентрації $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

2. 1,5-дифенілкарбазон:

Основний стандартний розчин ДФКон готують розчиненням 0,1201 г ДФКон сухого (х. ч.) в етанолі і доводять об'єм при 20 °С до 50 мл, в якому міститься $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л ДФКон.

Робочий розчин ДФКон готують розведенням стандартного розчину ДФКон до концентрації $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

3. *Стандартний розчин NH_4SCN (0,1 н)* готують розчиненням відповідного фіксаналу у мірній колбі місткістю 1000 мл.

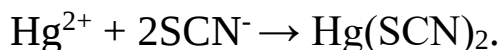
4. *Розчин феруму(III)* готують розчиненням солі $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ до отримання 20 % розчину.

5. *Сорбенти:* силікагель марки L5/40, крохмаль, соснова дерев'яна тирса.

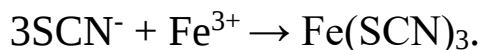
6. *Прилади:* аналітичні ваги ВЛР-200; фотоколориметр КФК-2, апарат для струшування АБУ-74; центрифуга МРВ-340.

Методика встановлення титру розчину меркурію(II) з роданідом амонію

Метод заснований на використанні реакції:



При надлишку SCN^- – іонів у розчині протікає наступна реакція:



Для встановлення титру розчину меркурію(II) нітрат за допомогою мірної піпетки відбирають у конічну колбу 5 мл розчину

для аналізу, додають 1 мл розчину солі феруму(III) (20 %) і титрують розчином NH_4SCN (0,1 н). Титрування закінчують тоді, коли з'являється незникаючий червоний колір розчину, що обумовлено утворенням комплексної сполуки феруму(II) роданід.

Титрування проводять 3 рази і зі збіжних результатів знаходять середнє значення об'єму розчину NH_4SCN , що пішов на титрування. Концентрацію меркурію(II) ($C_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2}$, моль/л) розраховують за формулою:

$$C_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2} = \frac{C_{\text{NH}_4\text{SCN}} \cdot V_{\text{NH}_4\text{SCN}}}{V_{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2}},$$

де $C_{\text{NH}_4\text{SCN}}$ – концентрація амонію роданіду, моль/л; $V_{\text{NH}_4\text{SCN}}$ – об'єм розчину амонію роданіду, який пішов на титрування, мл; V_{HgNO_3} – об'єм аліквоти амонію роданіду, взятий для аналізу, мл.

Методика вилучення комплексу меркурію(II) з 1,5-дифенілкарбазоном носіями різної природи

В ряд мірних колб місткістю 50 мл вносять по 2 мл робочого розчину меркурію(II) ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л), потім до кожної колби додають по 4,0 мл робочого розчину ДФКон ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Доводять об'єм бідистильованою водою до мітки, ретельно перемішують та залишають на 10÷15 хвилин.

Вимірюють величину оптичної густини ($A_{\text{поч}}$) за допомогою спектрофотокolorиметра КФК-2 при $\lambda = 540$ нм, та товщині поглинаючого шару $l = 2$ см. В якості холостого розчину використовують бідистильовану воду.

На аналітичних вагах зважують наважки сорбентів (крохмалю, силікагелю, дерев'яної тирси) по 0,1 г. Потім вносять наважки у конічні колби для струшування, додають отримані раніше розчини комплексу меркурію(II) з ДФКон та ставлять на апарат для струшування на 10 хвилин. При досліджуванні кожного носія, готують три паралельні проби. Для відділення розчину від сорбенту

використовують центрифугування протягом 10 хвилин. Вимірюють оптичну густину отриманих фільтратів при вище вказаних умовах. Розраховують процент сорбції (S) за нижче наведеною формулою та роблять висновки щодо більш ефективного сорбенту для вилучення комплексу меркурію(II) з ДФКон:

$$S = \frac{C_{\text{поч.}} - C_{\text{зал.}}}{C_{\text{поч.}}} \cdot 100,$$

де S – процент сорбції комплексу поверхнею сорбенту, %; $C_{\text{поч.}}$ – початкова концентрація комплексу, моль/л; $C_{\text{зал.}}$ – залишкова концентрація комплексу, моль/л.

Методика побудови візуально-кольорометричної шкали

В ряд мірних колб місткістю 50 мл вносять 0,50 – 0,75 – 1,00 – 1,25 – 1,50 – 1,75 – 2,00 – 2,50 – 3,00 – 3,50 мл *робочого розчину Б* меркурію(II) ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л), потім до кожної колби додають аліквотні об'єми *робочого розчину Б* дифенілкарбазону ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) відповідно: 1,0 – 1,5 – 2,0 – 2,5 – 3,0 – 3,5 – 4,0 – 5,0 – 6,0 – 7,0 мл. Доводять об'єм бідистильованою водою до мітки ретельно перемішують та залишають на 10–15 хвилин.

Вимірюють величину оптичної густини за допомогою спектрофотометра СФ-46 при $\lambda = 520$ нм та товщині поглинаючого шару $l = 2$ см. В якості холостого розчину використовують бідистильовану воду. Будують графічну залежність у координатах $A = fC_{\text{Hg(II)}}$, за допомогою якої розраховують $C_{\text{поч.}}$ та $C_{\text{зал.}}$.

Отримані розчини вносять у конічні колби з обраним носієм та діють за методикою, наведеною вище.

Візуально-кольорометричну шкалу використовують для встановлення концентрації Hg(II) в аналізованій пробі води.



Контрольні питання до лабораторної роботи № 4

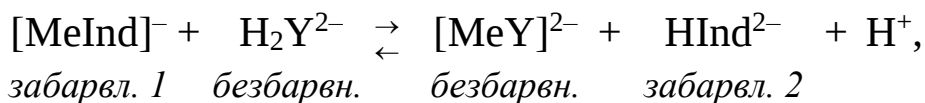
1. Дайте загальну характеристику 1,5-дифенілкарбазону. Наведіть відповідну структурну формулу.
2. Які умови проведення реакції взаємодії меркурію(II) з 1,5-дифенілкарбазоном? Наведіть її.
3. Наведіть методику за якою встановлюють титр розчину меркурію(II) з використанням роданіду амонію. Приведіть відповідну реакцію.
4. За допомогою якої формули розраховують точну концентрацію меркурію(II) при встановленні титру розчину меркурію(II) за роданідом амонію?
5. Наведіть методику вилучення комплексу меркурію(II) з 1,5-дифенілкарбазоном поверхнею сорбентів різної природи.
6. На якому принципі заснований вибір найбільш ефективного сорбенту для вилучення комплексу меркурію(II) з 1,5-дифенілкарбазоном?



Лабораторна робота № 5 ВИЗНАЧЕННЯ МАГНІЮ(II) ЗА ДОПОМОГОЮ МОДИФІКОВАНОГО ТРИЛОНОМ Б ПАПЕРУ

В основі методики лежить використання папера, модифікованого трилоном Б з його подальшим використанням для визначення іонів магнію(II) у воді.

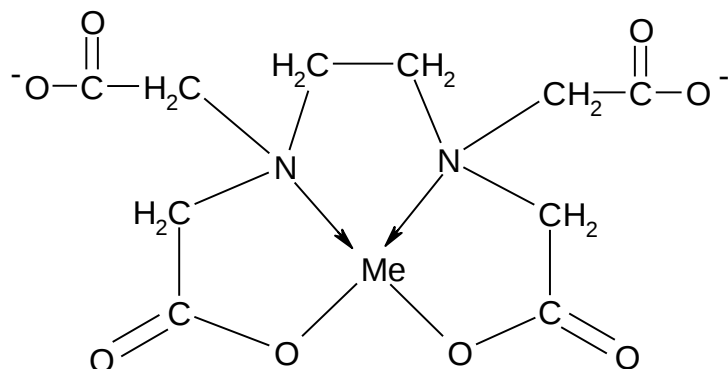
Схематично реакцію взаємодії трилону Б з іонами металів можна представити наступним чином:



де $[\text{MeInd}]^-$ – комплексна сполука іону металу з індикатором; H_2Y^{2-} – умовна позначка трилону Б; $[\text{MeY}]^{2-}$ – комплексна сполука іону металу з трилоном Б; HInd^{2-} – індикатор.

Багато іонів металів здатні заміщати атоми водню карбоксильних груп трилону Б за кислотно-основним механізмом, одночасно утворюючи координаційний зв'язок з азотом аміногрупи за донорно-акцепторним механізмом. Внаслідок цього утворюються досить стійкі сполуки, що містять декілька п'ятичленних циклів.

Будову комплексу з іонами металів можна схематично представити таким чином:



Важливо те, що з різними металами у відповідних умовах утворюються стійкі та безбарвні комплексні сполуки зі сталою стехіометрією, у яких відношення металу до ліганду дорівнює 1:1. Враховуючи це, за допомогою Трилону Б можна проводити кількісне визначення іонів металів у воді.

Для реєстрації моменту завершення реакції використовують так звані *металохромні індикатори*.

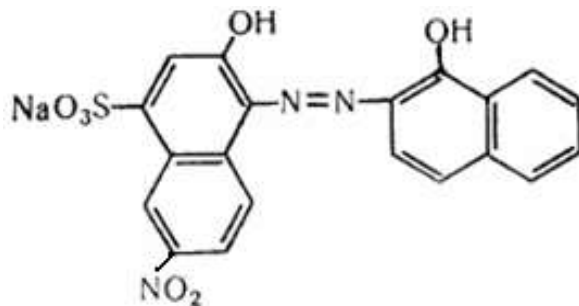
У групі металохромних індикаторів розрізняють універсальні індикатори, які взаємодіють з багатьма іонами металів (еріохром чорний Т, ксиленоловий оранжевий, мурексид тощо) і специфічні, які реагують з іонами тільки даного металу.

Металохромні індикатори у водних розчинах нестійкі, тому їх застосовують у вигляді суміші з інертним "наповнювачем", наприклад, з натрію хлоридом або калію хлоридом у співвідношенні 1:100 або 1:200. Суміш ретельно перетирають у ступці, та вносять у розчин перед титруванням приблизно 20÷30 мг.

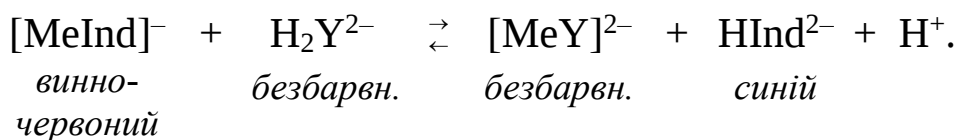
Еріохром чорний Т (ЕХЧ-Т), як і більшість металохромних індикаторів, виявляє кислотно-основні властивості і, залежно від рН середовища, може існувати у трьох по-різному забарвлених формах:

при $\text{pH} < 7$ реагент винно-червоний, при $\text{pH} 7 \div 11$ – синій, а при $\text{pH} 11,5$ – помаранчево-жовтий. У слабколужному середовищі ($\text{pH} 7 \div 11$) він взаємодіє з іонами магнію, кальцію, цинку, кадмію тощо, утворюючи забарвлені у винно-червоний колір комплексні сполуки.

Хімічна формула еріохрому чорного Т:



Механізм зміни забарвлення ЕХЧ-Т можна умовно зобразити наступним чином:



Така реакція можлива за умови, якщо константа стійкості комплексу $[\text{MeInd}]^-$ менша за константу стійкості комплексної сполуки $[\text{MeY}]^{2-}$. Аналогічні реакції відбуваються і з іншими металохромними індикаторами, наприклад, мурексидом.

При додаванні ЕДТА іони металу утворюють з ним більш стійкі комплексні сполуки, ніж з індикатором, і в точці стехіометричності розчин набуває синього кольору, який має еріохром чорний Т при $\text{pH} 7 \div 11$.

Реактиви та матеріали:

1. Водний розчин трилону Б, $C_{\text{Тр Б}} = 0,1$ моль/л.
2. Водний розчин магнію(II), $C_{\text{Mg(II)}} = 0,1$ мг/мл.
3. Амоніачний буферний розчин $\text{pH} 9-10$.
4. Індикатор Еріохром чорний Т (суха суміш з NaCl 1:100).
5. Фільтрувальний папір.

Методика модифікації папера

У склянку місткістю ~100 мл вносять 50 мл розчину трилону Б (0,1 моль/л) та поміщують 5 квадратів паперу (розміром 5×5 см) та витримують протягом 1 години.

Модифіковані квадрати (МК) висушують при кімнатній температурі та розрізають на квадрати розміром 1×1 см.

Побудова градувального графіка

У ряд мірних колб місткістю 50 мл вносять по 1,0 – 2,0 – 3,0 – 4,0 – 5,0 мл розчину магнію(II) (0,1 мг/мл) та доводять до мітки дистильованою водою, перемішують.

Отримані розчини переносять у колби для титрування, у кожен додають по 5-7 мл амоніачного буферу та 1-2 шпателя індикатору Еріохром чорний Т та перемішують. Розчини забарвлюються у винно-червоний колір.

Послідовно до кожної колби вносять модифіковані квадрати (розміром 1×1 см) до зміни забарвлення розчину на синій колір при постійному перемішуванні. Підраховують кількість витрачених модифікованих квадратів для кожної колби.

За отриманими даними будують графічну залежність у координатах «Кількість МК – концентрація магнію(II)».

Методика визначення магнію(II) у воді

Аналізовану пробу задачі, об'ємом 5 мл, що містить невідому кількість іонів магнію(II) поміщують у мірну колбу місткістю 50 мл та доводять до мітки дистильованою водою, перемішують.

Подальший аналіз проби проводять за методикою, наведеною вище.



Контрольні питання до лабораторної роботи № 5

1. Дайте загальну характеристику трилону Б. Наведіть відповідну структурну формулу.
2. Які умови проведення реакції взаємодії магнію(II) з трилоном Б? Наведіть її.
3. Охарактеризуйте металохромні індикатори, які використовують у методі комплексонометрії. Наведіть приклади таких індикаторів.
4. З яких етапів складається методика модифікації папера трилоном Б.
5. На якому принципі засноване титрування за допомогою модифікованого папера?
6. За допомогою якої графічної залежності встановлюють точну концентрацію магнію(II) при його визначенні модифікованим Трилоном Б паперу?



Лабораторна робота № 6

СОРБЦІЙНО-КОЛЬОРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ХРОМУ(VI) ЗА ДОПОМОГОЮ МОДИФІКОВАНОГО 1,5-ДИФЕНІЛКАРБАЗИДОМ ПАПЕРА

Гранично допустима концентрація у воді водойм хрому(VI) – 0,05 мг/л, хрому(III) – 0,5 мг/л, що лімітує показник санітарно-токсикологічної шкідливості.

Принцип методу та особливості визначенні хрому(VI) за допомогою 1,5-дифенілкарбазиду детально описані у лабораторній роботі № 1.

Реактиви та матеріали:

1. Сульфатна кислота, розведена 1:1.
2. 1,5-дифенілкарбазид (ДФК), 0,5 % розчин в ацетоні. Застосовують приготований у день експерименту.

3. Біхромат калію:

Стандартний розчин. Розчиняють 0,2829 г $K_2Cr_2O_7$, висушеного при 105 °С, у бідистильованій воді та доводять об'єм при 20 °С до 100 мл. У 1 мл отриманого розчину міститься 1000 мкг хрому(VI).

Робочий розчин. Готують шляхом розведення стандартного розчину в мірній колбі місткістю 100 мл до одержання концентрації хрому(VI) 100 мкг/мл.

4. Хроматографічний папір.

Методика модифікування папера 1,5-дифенілкарбазидом

Модифікування папера 1,5-дифенілкарбазидом проводять наступним чином. Хроматографічний папір занурюють у 0,5 % розчин ДФК та витримують у ньому протягом 25-30 хвилин.

Потім висушують на повітрі, ділять на шматки розміром 1,0×2,0 см та зберігають у банках з притертою пробкою.

Методика побудови візуально-кольорометричної шкали

У ряд мірних колб місткістю 50 мл поміщають 1,0 – 2,0 – 5,0 – 10,0 – 20,0 – 50,0 мл робочого розчину хрому(VI) з концентрацією 100 мкг/мл. До кожної колби додають по 5 мл H_2SO_4 (1:1). Доводять бідистильованою водою до мітки та ретельно перемішують.

Отриманими розчинами оброблюють окремі шматки модифікованого папера, в наслідок чого його поверхня забарвлюється у різні відтінки червоно-фіолетового кольору.

Методика визначення хрому(VI)

В аналізовану пробу (задачі), що містить невідому кількість іонів хрому(VI) додають 5 мл H_2SO_4 (1:1) та дистильовану воду до мітки. Ретельно перемішують та оброблюють отриманим розчином поверхню модифікованого ДФК паперу.

Вміст (мкг) хрому(VI) у аналізованій пробі води знаходять за допомогою візуально-кольорометричної шкали.



Контрольні питання до лабораторної роботи № 6

1. За допомогою яких органічних реагентів можна визначити Cr(VI) у води? Наведіть приклади відповідних реакцій.
2. Які умови проведення реакції взаємодії Cr(VI) з 1,5-дифенілкарбазидом? Наведіть її.
3. Охарактеризуйте активні групи поверхні паперу, які приймають участь у поглинанні речовин з водних розчинів.
4. З яких етапів складається методика модифікації паперу 1,5-дифенілкарбазидом.
5. На якому принципі засноване визначення Cr(VI) за допомогою модифікованого папера?
6. Яким чином можна встановлювати вміст металів у воді з використанням модифікованих носіїв різної природи?



Лабораторна робота № 7 ВИЗНАЧЕННЯ ХРОМУ(VI) З 1,5-ДИФЕНІЛКАРБАЗИДОМ МЕТОДОМ КОЛЬОРОМЕТРІЇ

Принцип методу. В основі методу кольориметрії лежить формула загального кольоророзрізнення або різновідтінковості аналізованих зразків (ΔE). Побудова тест-шкал для візуального визначення речовин з використанням залежності (1) від вмісту досліджуваного мікроелемента дозволяє уникнути помилок і кількісно описати не тільки інтенсивність, але і зміну кольору в тест-методиці. При сприйнятті людиною кольору розчину або забарвленої поверхні реактивного папера (сорбенту) рекомендується створювати тест-шкали з $\Delta E \geq 10$.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta a)^2 + (\Delta b)^2 + (\Delta L)^2}, \quad (1)$$

де Δa і Δb – колірні координати зразка; ΔL – колірне розходження по світлоті, чисельні значення яких знаходять за допомогою розрахунків за формулами:

$$\Delta a = a - a_0, \quad (2)$$

$$\Delta b = b - b_0, \quad (3)$$

$$\Delta L = L_0 - L, \quad (4)$$

де L , a , b , L_0 , a_0 , b_0 – координати кольору досліджуваного зразка і зразка порівняння, відповідно.

Крім того, внесок кольорометричних параметрів (КП) у загальний ефект кольоросприйняття вносять такі величини, як колірне розходження за насиченості (ΔS) і колірне розходження за колірним тоном (ΔT), розрахунок яких проводять за наступними формулами:

$$\Delta S = S - S_0, \quad (5)$$

$$\Delta T = (\Delta E^2 - \Delta L^2 - \Delta S^2)^{1/2}, \quad (6)$$

де S і S_0 – координати насиченості досліджуваного зразка і зразка порівняння, відповідно.

Реактиви та матеріали:

1. Сульфатна кислота, розведена 1:1.
2. Ортофосфатна кислота густиною 1,68-1,70 г/см³.
3. 1,5-дифенілкарбазид (ДФК), 0,5 % розчин в ацетоні. Застосовують приготовлений у день експерименту.
4. Біхромат калію:

Стандартний розчин. Розчиняють 0,2829 г $K_2Cr_2O_7$, висушеного при 105 °С, у бідистильованій воді та доводять об'єм при 20 °С до 1000 мл. У 1 мл отриманого розчину міститься 1000 мкг хрому(VI).

Робочий розчин. Готують шляхом розведення стандартного розчину в мірній колбі місткістю 100 мл до одержання концентрації хрому(VI) 10 мкг/мл.

Методика приготування розчину комплексу хрому(VI) з 1,5-дифенілкарбазидом

Метод заснований на взаємодії хроматів і біхроматів у кислому середовищі з 1,5–дифенілкарбазидом з утворенням забарвленої у червоно-фіолетовий колір комплексної сполуки – дифенілкарбазонату хрому(III), у якій хром(VI) знаходиться у вигляді хрому(III). Відповідна реакція наведена вище (лаб. роб. № 1).

Побудова градувального графіка

У ряд мірних колб місткістю 25 мл поміщають 0 – 1,0 – 2,0 – 3,0 – 4,0 – 5,0 – 6,0 мл робочого розчину хрому(VI) з концентрацією 10 мкг/мл. До кожної колби додають по 0,5 мл H_2SO_4 (1:1), 0,3 мл H_3PO_4 і по 1,0 мл 0,5 % розчину ДФК. Доводять бідистильованою водою до мітки та ретельно перемішують. Через 5–10 хвилин розчини аналізують за допомогою СФ-56, використовуючи кювети з товщиною оптичного шару $l = 3$ см стосовно бідистильованої води, що пройшла через весь хід аналізу.

Отримані дані обробляють за формулами (1-6), будують графічну залежність у координатах $C_{\text{Cr(VI)}} = f(\text{КП})$ та отримують ряд значущості КП, з якого визначають найбільш значущий КП. З використанням останнього визначають вміст хрому(VI) у аналізованій пробі води.

Методика визначення хрому(VI) методом кольорометрії

В аналізованій пробі (задачі), що містить невідому кількість іонів хрому(VI), створюють оптимальні умови для реакції комплексоутворення з ДФК, відповідно до вищенаведеної методики. Вміст хрому(VI) у аналізованій пробі (мкг) знаходять за допомогою градувального графіку.



Контрольні питання до лабораторної роботи № 7

1. На чому заснований метод кольорометрії?
2. Перелічить, яким вимогам повинні відповідати органічні (неорганічні) реагенти для їх застосування у тест-методах аналізу речовин?
3. За допомогою якої формули розраховують чисельне значення загального кольоророзрізнення або різновідтінковості аналізованих зразків (ΔE)?
4. Яким чином готують стандартні та робочі розчини біхромату калію?
5. У який колір забарвлена комплексна сполука, що утворюється при взаємодії хрому(VI) з 1,5-дифенілкарбазидом? Наведіть відповідну реакцію.
6. Яким чином визначають найбільш значущий кольорометричний параметр? Пояснить за допомогою відповідної графічної залежності.



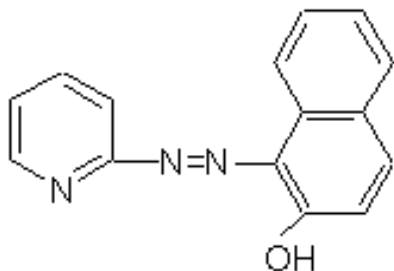
Лабораторна робота № 8

МОДИФІКАЦІЯ СИЛКАГЕЛЮ 1-(2-ПРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛОМ

Важливе значення в аналітичній практиці мають методи концентрування і розділення іонів металів. Серед твердих матриць найбільший інтерес викликають модифіковані високодисперсні кремнеземи, що обумовлено їх специфічними властивостями: високою швидкістю встановлення гетерогенної рівноваги, термодинамічною і хімічною стійкістю, селективністю вилучення іонів металів завдяки присутності комплексоутворюючих груп. Використання таких сорбентів дозволяє поєднувати операції концентрування і розділення досліджуваних речовин з їх наступним детектуванням безпосередньо у фазі сорбенту високочутливими

спектроскопічними методами. Це дає можливість на кілька порядків знизити границю визначення досліджуваних компонентів, підвищити експресність і відкриває можливість для розробки візуально-кольорометричних тестів.

У даній роботі, як приклад, розглянутий варіант модифікації силікагелю (SiO_2) 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом (**ПАН**).



Структурна формула
1-(2-пиридилазо)-2-нафтолу

Принцип методу. З метою закріплення ПАН на поверхні силікагелю (СГ), використовується суміш розчинників – етиловий спирт та бідистильована вода у співвідношенні 1:4. Рівновага в системі встановлюється протягом 4 годин.

Отриманий у такий спосіб сорбент зберігає свої аналітичні властивості тривалий час. Розташування й орієнтація молекул реагенту на поверхні СГ дозволяє утворювати комплекси з іонами металів складу 1:2. При $\text{pH} \leq 4$ комплекси такого складу з ПАН у розчині утворюють Ni(II) , Co(II, III) , Cu(II) .

Реактиви та матеріали:

1. Бідистильована вода.
2. Спиртовий розчин ПАН, 0,1 %. У мірну колбу об'ємом 50 мл вносять 0,05 г ПАН і доводять до мітки 96 % розчином спирту.
3. Суміш етилового спирту і дистильованої води у співвідношенні 1:4.
4. Силікагель марки L5/40.
5. Апарат для струшування АБУ-74.
6. Мірна колба об'ємом 100 мл; сорбційна колба об'ємом 100 мл; паперовий фільтр; скляна воронка.

Методика виконання роботи

У сорбційну (конічну) колбу вносять 50 мл розчину ПАН 0,1 %, додають 5 г сорбенту, а потім 5 мл водно-спиртової суміші. Герметично закривають отриману суміш і поміщують в апарат для струшування на 4 години. У процесі модифікації СГ забарвлюється в жовтогарячий колір.

Модифікований сорбент переносять на паперовий фільтр і висушують на повітрі ≈ 24 години. Висушений сорбент зберігають у темних банках із притертою кришкою.



Контрольні питання до лабораторної роботи № 8

1. З якою метою використовують різноманітні прийоми модифікації поверхні сорбентів?
2. Чим обумовлено інтерес щодо використання модифікованих високодисперсних кремнеземів у практиці тест-методів аналізу?
3. Наведіть структурну формулу 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолу.
4. У чому складаються особливості закріплення 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолу на поверхні силікагелю? Вкажіть, при яких саме умовах відбувається модифікування поверхні сорбенту.
5. Які іони здатні утворювати комплексні сполуки з 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом у розчині складу 1:2 при $\text{pH} \leq 4$. Наведіть ймовірні хімічні реакції.
6. Опишіть, які етапи треба виконати при модифікуванні поверхні силікагелю 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом.



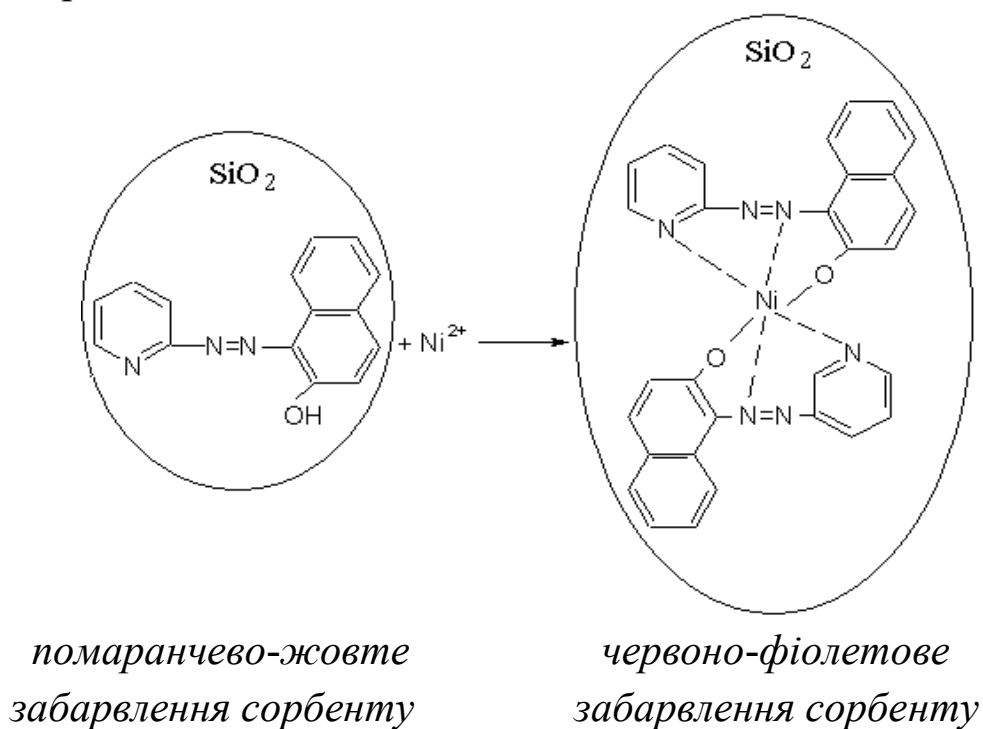
Лабораторна робота № 9

СОРБЦІЙНО-КОЛОРИМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ НІКЕЛЮ(II) МОДИФІКОВАНИМ СИЛІКАГЕЛЕМ

Гранично допустима концентрація нікелю(II) у питній воді складає 0,1 мг/мл.

Принцип методу

Метод заснований на взаємодії іонів нікелю(II) з 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом (ПАН), нанесеним на поверхню силікагелю, з утворенням комплексної сполуки ($\text{Me}:\text{R} = 1:2$), забарвленого в червоно-фіолетовий колір. Оптимальне значення рН для сорбції складає 4.



Кількість сорбованого нікелю(II) визначають шляхом реєстрування величини дифузного відбиття (R) методом твердофазної спектроскопії. Отримані чисельні значення R використовують при розрахунку функції Гуревича-Кубелки-Мунка за допомогою рівняння Гуревича-Кубелки-Мунка:

$$F = ((1-R)^2 / 2R = \beta / S,$$

де F – функція Гуревича-Кубелки-Мунка; R – величина дифузного відбиття; β – коефіцієнт світлопоглинання; S – коефіцієнт розсіювання світла.

Реактиви та матеріали:

1. Нітрат нікелю $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

- Стандартний розчин. Розчиняють 0,2907 г $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ у дистильованій воді з рН 4 і доводять об'єм при 20 °С до 100 мл. В отриманому розчині міститься 1000 мкг/мл нікелю(II).
- Робочий розчин. У мірну колбу об'ємом 100 мл вносять 1 мл стандартного розчину нікелю(II) і доводять до мітки дистильованою водою з рН 4. В отриманому розчині міститься 10 мкг/мл нікелю(II).

2. Силікагель, який модифікований ПАН (лаб. робота № 8), 5 г.

3. Мірна колба об'ємом 100 мл; мірні циліндри місткістю 10 мл – 7 од.; мірні піпетки об'ємом 1, 5, 10 мл; скляні воронки – 7 од.; паперові фільтри – 8 од.

Побудова градуювального графіка

В ряд мірних циліндрів місткістю 10 мл вносять 0 – 0,5 – 2,0 – 4,0 – 6,0 – 8,0 мл робочого розчину нікелю(II) (10 мкг/мл) і доводять об'єм до мітки дистильованою водою з рН 4. У кожен циліндр вносять по 0,5 г силікагелю, попередньо модифікованого ПАН. Циліндри герметично закривають і поміщають на апарат для струшування на 10 хвилин. У процесі сорбції реалізується реакція (1), в результаті чого поверхня сорбенту забарвлюється в червоно-фіолетовий колір. Через 10 хвилин відокремлюють отриманий концентрат від розчину сорбату фільтруванням, висушують у сушильній шафі впродовж 15 хвилин при температурі 40÷50 °С.

Побудову градувального графіку виконують двома способами:

- Реєструють спектри дифузного відбиття на спектрофотометрі СФ-56 (у якості зразка-порівняння використовують модифікований силікагель) і будують градувальний графік у координатах $F(R) = f(C_{Ni(II)})$.
- Сканують отримані концентрати за допомогою офісного сканера. Реєструють величини RGB, використовуючи програми XnView (Adobe Photoshop, Macromedia Fireworks і т. д.) і будують градувальний графік у координатах $RGB = f(C_{Ni(II)})$.

Методика визначення нікелю(II) у воді

Пробу води об'ємом 500 мл випаровують до 100 мл і відбирають 10 мл розчину для подальшого дослідження. Хід аналізу проби води проводять за методикою наведеною вище. Концентрацію Ni(II) в пробі знаходять по градувальному графіку.



Контрольні питання до лабораторної роботи № 9

1. Яка гранично допустима концентрація нікелю(II) у питній воді?
2. На якому принципі заснований метод взаємодії іонів нікелю(II) з ПАН, який нанесений на поверхню силікагелю?
3. Яка реакція лежить в основі сорбційно-колориметричного методу визначення нікелю(II) модифікованим силікагелем? Наведіть її та вкажіть, який аналітичний ефект спостерігається в процесі даної реакції.
4. Яким чином визначають кількість сорбованого нікелю(II) на модифікованої 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом поверхні силікагелю?
5. За допомогою якої формули розраховують функцію Гуревича-Кубелки-Мунка?
6. Якими способами можна проводити побудову градувального графіку при визначенні речовин після їх концентрування, якщо у системі відбувається зміна забарвлення носія?

ПЕРЕЛІК ПИТАНЬ ДО КОЛОКВІУМУ № 1

1. Класифікація тест-методів у залежності від принципів, покладених в основу, і від техніки визначення: колориметрія розчинів за стандартними шкалами; колориметрія з застосуванням реактивного паперу; лінійно-колористичний метод, заснований на застосуванні індикаторних трубок.
2. Вимоги щодо реакцій, які використовуються у тест-методах аналізу для визначення органічних і неорганічних речовин.
3. Варіанти тест-засобів для аналізу "на місці".
4. Off-line та on-line концентрування речовин (особливості та принцип вибору режиму концентрування).
5. Основні переваги і недоліки тест-методів, області застосування.
6. Характеристика матеріалів, що використовуються в тест-методах: реактивні індикаторні папери, силікагелі, оксиди та гідроксиди металів, волокнисті наповнені матеріали, пінополіуретани тощо.
7. Сорбційно-спектроскопічні методи (ССМ) визначення елементів з використанням іонообмінників (загальна характеристика методів ССМ та іонообмінників).
8. Особливості та характеристика динамічного та статичного режиму концентрування речовин.
9. Вибір оптимальних умов для сорбційно-спектроскопічних методів.
10. Приклади практичного застосування тест-методів аналізу об'єктів різної природи.

ПЕРЕЛІК ПИТАНЬ ДО КОЛОКВІУМУ № 2

1. Метод твердофазної фотометрії. Характеристика методу.
2. Способи закріплення відповідних іонів на твердій поверхні, переваги методу твердофазної фотометрії, порівняльна характеристика зі спектрофотометрією в розчині.
3. Області застосування методу твердофазної фотометрії. Шляхи підвищення чутливості і селективності визначення методом твердофазної фотометрії.
4. Метод кольориметрії. Характеристика методу.
5. Термінологія методу кольориметрії. Розподіл кольору по Оствальду.
6. Основні принципи кольориметричних досліджень систем з використанням міжнародних кольориметричних систем XYZ та RGB. Кольориметричні рівняння з використанням координат кольору.
7. Основні етапи кольориметричного аналізу проби.
8. Кольориметричні характеристики аналізованого зразка: світлота, насиченість, жовтизна, колірний тон та інші.
9. Кольориметричні сканер-технології.
10. Приклади використання методів твердофазної фотометрії та кольориметрії при аналізі об'єктів різної природи.

ПЕРЕЛІК ПИТАНЬ ДО ПІДСУМКОВОГО КОНТРОЛЮ

1. Сорбційні методи розділення і концентрування речовин, їх основні характеристики.
2. Класифікація сорбентів, що використовуються в сорбційному концентруванні і розділенні речовин за типом матриць, геометричній структури і функціональній поверхні.
3. Порівняльна характеристика неорганічних, органічних і модифікованих сорбентів. Їх переваги і недоліки.
4. Способи модифікування сорбентів та їх використання в аналітичній хімії й інших областях.
5. Сорбційно-спектроскопічні методи аналізу, їх переваги і недоліки. Приклади використання.
6. Способи визначення мікрокількостей металів за допомогою органополімерних сорбентів методом твердофазної спектрометрії.
7. Адсорбція органічних і неорганічних речовин з води. Адсорбційні сили і вибірковість адсорбції органічних і неорганічних молекул з водного розчину.
8. Гібридні і комбіновані методи аналізу, порівняльна характеристика.
9. Адсорбційна колонна хроматографія. Класифікація методів колонної хроматографії. Приведіть приклади визначення речовин цим методом.
10. Класифікація методів сорбційного вилучення за способом виконання аналізу.
11. Характеристика розподільної хроматографії, її використання в аналізі.
12. Адсорбенти і розчинники, що використовуються в хроматографії, їх властивості.
13. Вимоги до тест-систем для визначення органічних і неорганічних речовин.
14. Вимоги до візуально-кольорометричних і сорбційно-спектроскопічних методів визначення речовин у різних середовищах.
15. Теорія методу кольорометрії. Її використання в тест-методах аналізу речовин.

ПЕРЕЛІК НАВЧАЛЬНОЇ ТА НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Чеботарьов О. М., Гузенко О. М., Снігур Д. В. Сорбційно-спектроскопічні та тест-методи в хімічному аналізі : навчально-наочний посібник студентам факультету хімії та фармації другого (магістерського) рівня освіти, спеціальності 102 «Хімія». Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2021. 100 с.
2. Чеботарьов О. М., Снігур Д. В. Кольорометрія в дослідженні кислотно-основних рівноваг у розчинах поліфункціональних органічних сполук : монографія. Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2020. 122 с.
3. Тест-методи хімічного аналізу з візуальною та сканерною індикацією в екологічному моніторингу у природних водойм Кіровоградщини. *Вісник Дніпропетровського університету. Біологія. Екологія*, 2008. Вип. 16, т. 1. С. 15–19.
4. Решетняк О. О., Нікітіна Н. О. Хроматографічні та тестові методи аналізу: навчальний посібник: у 2 ч. Ч. 1. Тестові методи аналізу. Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2012. 92 с.
5. Широбоков В. П., Дзюблик І. В., Вороненко С. Г. та ін. Застосування швидких тестів у лабораторній діагностиці інфекційних хвороб. *Український хіміотерапевтичний журнал*, 2004. № 1-2 (19). С. 69-82.

Електронні інформаційні ресурси

1. Навчальна платформа факультету хімії та фармації ОНУ імені І. І. Мечникова <http://fcfmoodle.onu.edu.ua>
2. Учбові та методичні матеріали факультету хімії та фармації. URL : <http://lib.onu.edu.ua/himicheskij-fakultet/>
3. Основні підручники, практикуми та довідники з хімії. URL : <http://chemistry-chemists.com/Uchebniki.html>
4. Український виробник різноманітних хімічних товарів і реагентів спеціального застосування. <https://www.yochem.com.ua>
5. ООО «ХИМЛАБОРРЕАКТИВ» <https://shop.hlr.ua/ekspress-metody/>

6. ООО «Анкар-Агро». Експрес-тести на антибіотики.
<https://ankaragro.com.ua>
7. Інтернет-супермаркет Єврофермер. <https://evrofermer.com.ua>
8. ТОВ «ВСМ «Україна». <https://bcmukraine.com.ua>
9. Компанія Umax.pro <https://www.umax.pro>
10. ООО «Норма». <https://norma.kiev.ua>
11. Медичне та лабораторне обладнання. Компанія SveLen.
<https://svelen.com.ua>
12. Тестові системи фірми LaMotte. <https://lamotte.com>

Навчальне видання

Гузенко Олена Михайлівна
Щербакова Тетяна Михайлівна
Рахлицька Олена Михайлівна

Сорбційно-спектроскопічні та тест-методи в хімічному аналізі

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
для студентів 1 курсу факультету хімії та фармації
другого (магістерського) рівня освіти,
спеціальності 102 «Хімія»

В авторській редакції

Підп. до друку 27.04.2021. Формат 60х84/16.
Ум. друк. арк. 2,39. Тираж 13 пр.
Зам. № 2460.

Видавець і виготовлювач
Одеський національний університет
імені І.І. Мечникова

Україна, 65982, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12
Тел.: (048)723 28 39, E-mail: druk@onu.edu.ua