

СОРБЦІЙНО-СПЕКТРОСКОПІЧНІ ТА ТЕСТ-МЕТОДИ В ХІМІЧНОМУ АНАЛІЗІ

Методичні вказівки до лабораторних робіт
для студентів V курсу (денного відділення)
та VI курсу (заочного відділення)
хімічного факультету
спеціальності 8.04010101 – Хімія
освітньо-кваліфікаційного рівня магістр



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені І. І. МЕЧНИКОВА
ХІМІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

СОРБЦІЙНО-СПЕКТРОСКОПІЧНІ ТА ТЕСТ-МЕТОДИ В ХІМІЧНОМУ АНАЛІЗІ

Методичні вказівки
до лабораторних робіт для студентів
V курсу (денного відділення)
та VI курсу (заочного відділення)
хімічного факультету
спеціальності 8.04010101 – Хімія
освітньо-кваліфікаційного рівня магістр

ОДЕСА

ОНУ

2014

УДК 543:4/.5-414(076.5)
ББК 24.46/47я7
Ч 343

Друкується за рішенням
Вченої ради хімічного факультету
ОНУ імені І. І. Мечникова.
Протокол № 1 від 20 вересня 2013 р.

Рецензенти:

О. В. Перлова – кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії ОНУ імені І. І. Мечникова

Т. М. Щербакова – кандидат хімічних наук, доцент кафедри аналітичної хімії ОНУ імені І. І. Мечникова

Чеботарьов О. М.

Ч 343 Сорбційно-спектроскопічні та тест-методи в хімічному аналізі: методичні вказівки до лабораторних робіт для студентів V курсу (денного відділення) та VI курсу (заочного відділення) хімічного факультету / Чеботарьов О. М., Гузенко О. М. – Одеса: «Одеський національний університет імені І. І. Мечникова», 2014. – 55 с.

Методичні вказівки складено відповідно з програмою курсу «Сорбційно-спектроскопічні та тест-методи в хімічному аналізі». Вони містять структуру, зміст навчальної дисципліни та методики виконання лабораторних робіт, призначені студентам V курсу (денного відділення) та VI курсу (заочного відділення) хімічного факультету ОНУ імені І.І. Мечникова.

Методичні вказівки можуть бути рекомендовані для самостійної роботи студентів 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)
ББК 24.46/47я7

© О. М. Чеботарьов, О. М. Гузенко, 2014

© Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2014

ЗМІСТ

ВСТУП	5
I. СТРУКТУРА ТА ЗМІСТ НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ "СОРБЦІЙНО-СПЕКТРОСКОПІЧНІ ТА ТЕСТ-МЕТОДИ В ХІМІЧНОМУ АНАЛІЗІ"	7
1. Програма курсу "Сорбційно-спектроскопічні та тест-методи в хімічному аналізі"	7
2. Структура та зміст навчальної дисципліни	8
3. Методи контролю знань	14
II. ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА	16
<i>Лабораторна робота № 1</i>	
Сорбційно-кольорометричне визначення хрому(VI) з 1,5-дифенілкарбазидом	16
Контрольні питання до лабораторної роботи № 1	21
<i>Лабораторна робота № 2</i>	
Визначення хрому(VI) з 1,5-дифенілкарбазидом методом кольорометрії	22
Контрольні питання до лабораторної роботи № 2	25
<i>Лабораторна робота № 3</i>	
Вилучення комплексу меркурію(II) з 1,5-дифенілкарбазоном носіями різної природи	26
Контрольні питання до лабораторної роботи № 3	31

Лабораторна робота № 4

Твердофазно–спектрофотометричне визначення мангану(VII) з використанням кармоазину	32
Контрольні питання до лабораторної роботи № 4	36

Лабораторна робота № 5

Модифікація силікагелю 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом ...	37
Контрольні питання до лабораторної роботи № 5	39

Лабораторна робота № 6

Сорбційно-кольориметричне визначення нікелю(II) модифікованим силікагелем	40
Контрольні питання до лабораторної роботи № 6	43

Лабораторна робота № 7

Лінійно-колориметричне визначення іонів нікелю(II) за величиною зони хроматограми	45
Контрольні питання до лабораторної роботи № 7	48

III. ПЕРЕЛІК КОНТРОЛЬНИХ ПИТАНЬ

49

IV. ПЕРЕЛІК НАВЧАЛЬНОЇ ТА НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

51

ВСТУП

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

В останні роки з'явилася нова група аналітичних методів, так званих “гібридних” та “комбінованих” методів, які об'єднують у собі 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-методи та забезпечувати професійний аналітичний контроль об'єктів навколишнього середовища за допомогою сучасних сорбційно-спектроскопічних та тест-методів аналізу.

I. СТРУКТУРА ТА ЗМІСТ НАВЧАЛЬНОЇ ДИСЦИПЛІНИ "СОРБЦІЙНО-СПЕКТРОСКОПІЧНІ ТА ТЕСТ-МЕТОДИ В ХІМІЧНОМУ АНАЛІЗІ"

1. Програма курсу "Сорбційно-спектроскопічні та тест-методи в хімічному аналізі"

Основні завдання курсу:

1. Надати студентам відомості з теорії та практики застосування сорбційно-спектроскопічних та тест-методів.
2. Звернути увагу студентів щодо основних факторів, які впливають на ефективність використання сорбційно-спектроскопічних та тест-методів, а також області їх застосування.
3. Розглянути питання, пов'язані з основними типами використовуваних матеріалів, впливом природи твердого носія й органічного реагенту на чутливість і селективність методів.

Уміння та навички, якими повинен оволодіти студент, вивчаючи навчальну дисципліну:

1. Навчитися орієнтуватися у всім різноманітті сорбційно-спектроскопічних та тест-методів з метою правильного вибору тієї чи іншої методики для аналізу конкретного об'єкта.
2. Оволодіння прийомами цілеспрямованого одержання модифікованих матеріалів для розробки високочутливих,

селективних і експресних тест-методів, а також оптимізації умов цих визначень для рішення відповідних аналітичних задач.

3. Вміння використовувати сучасні комп'ютерні технології, а саме прийоми методу кольориметрії при дослідженні різних за природою хімічних систем, а також розробці сорбційно-спектроскопічних тест-систем.
4. Навчити використовувати основні метрологічні характеристики методів при наданні результатів експерименту.

2. Структура та зміст навчальної дисципліни

Назви змістових модулів і тем
МОДУЛЬ 1 ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ I
Тема 1. Основні принципи тест-методів аналізу. 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. Вимоги, щодо реакцій, які використовуються у тест-методах аналізу для визначення органічних і неорганічних речовин. Варіанти позалабораторних тест-систем. Основні переваги і недоліки тест-методів, області застосування. Перспективи розвитку. Матеріали, що

використовуються в тест-методах: реактивні індикаторні папери, силікагелі, оксиди та гідроксиди металів, волокнисті наповнені матеріали, пінополіуретани.

Тема 2. Іонообмінні матеріали як сорбенти для концентрування і розділення елементів. Класифікація сорбційно-спектроскопічних методів визначення елементів з використанням модифікованих іонообмінників: сорбційно-люмінесцентні, сорбційно-фотометричні методи і спектроскопія дифузного відбиття. Матеріали, що використовуються в твердофазній спектроскопії в якості носіїв. Сильнокислотні і сильноосновні іонообмінники. Використання комплексоутворюючих сорбентів як найбільш перспективний напрямок підвищення вибіркової іонообмінних матеріалів. Способи одержання комплексоутворюючих сорбентів. Переваги і недоліки сорбентів із прищепленими хелатоутворюючими групами, їхнє використання для концентрування і розділення елементів з подальшим визначенням спектроскопічними методами.

Тема 3. Теоретичні основи застосування модифікованих хелатоутворюючих сорбентів. Фактори, що впливають на утримання реагенту-модифікатора на поверхні носія. Параметри, що визначають утримання і селективність розділення іонів металів на комплексоутворюючих сорбентах. Аналогія між механізмом сорбції іонів металів на комплексоутворюючому сорбенті і механізмом комплексоутворення у водному середовищі.

Тема 4. Оптимізація умов концентрування речовин на твердих носіях. Вибір оптимальних умов для сорбційно-спектроскопічних методів. Фактори, що визначають чутливість і селективність визначення.

ЗМІСТОВИЙ МОДУЛЬ II

Тема 5. Твердофазна фотометрія. Твердофазна фотометрія (іонообмінююча фотометрія) для визначення неорганічних та органічних речовин. Способи закріплення відповідних речовин на твердій поверхні. Переваги методу, порівняльна характеристика зі спектрофотометрією в розчині. Області застосування методу твердофазної фотометрії. Шляхи підвищення чутливості і селективності визначення методом твердофазної фотометрії. Проточно-інжекційний метод аналізу. Метод першої похідної твердофазної спектрофотометрії.

Тема 6. Спектроскопія дифузного відбиття (СДВ). Переваги методу СДВ. Основні фактори, що впливають на правильність і відтворюваність результатів: розміри часток зразка, його вологість й величина дзеркального відбиття, що накладається на дифузійне відбиття і приводить до викривлення спектра. Зв'язок аналітичних характеристик реакції в розчині з аналітичними характеристиками реакції на твердій поверхні для прогнозування можливості протікання фотометричних реакцій на поверхні. Ступінь утворення поверхневих комплексів як функція констант стійкості систем метал – ліганд у розчинах.

Тема 7. Метод кольорометрії. Термінологія методу кольорометрії. Розподіл кольору по Оствальду. Основні принципи кольорометричних досліджень систем з використанням міжнародних кольорометричних систем XYZ та RGB. Кольорометричні рівняння з використанням координат кольору. Рівноконтрастна кольорометрична система. Основні етапи кольорометричного аналізу проби. Кольорометричні характеристики аналізованого зразка: світлота, насиченість, колір, жовтизна, колірний тон та інші. Кольорометричні сканер-технології. Використання методу кольорометрії в аналітичній хімії.

№ п/п	Назва лабораторної роботи
1.	Сорбційно-кольорометричне визначення хрому(VI) з 1,5-дифенілкарбазидом
2.	Вивчення хрому(VI) з 1,5-дифенілкарбазидом методом кольорометрії
3.	Вилучення комплексу меркурію(II) з 1,5-дифенілкарбазоном носіями різної природи
4.	Твердофазно–спектрофотометричне визначення мангану(VII) з використанням кармоазину
5.	Модифікація силікагелю 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом
6.	Сорбційно-кольорометричне визначення нікелю(II) модифікованим силікагелем
7.	Лінійно-колориметричне визначення іонів нікелю(II) за величиною зони хроматограми

№ п/п	Назва теми самостійної роботи студента
1.	Загальні вимоги та метрологія тест-систем. Обмеження тест-систем.
2.	Використання різних типів реакцій у практиці тест-методів аналізу. Каталітичні реакції. Використання ферментів. Імунологічні тест-методи аналізу та їх використання у позалабораторному аналізі.
3.	Паперові смужки та їх аналоги. Прийоми паперової хроматографії у тест-методах. Вимірювання швидкості реакцій. Тест-титрування з використанням паперів. Кольорометрія з використанням паперів.
4.	Використання ампул, таблеток та подібних їм форм у тест-методах аналізу.
5.	Узагальнюючі тести. Визначення сумарних показників систем. Приклади фіксування сумарних показників при аналізі вод та ґрунтів.

№ п/п	Назва теми індивідуальної роботи студента
1.	Гібридні та тест-методи визначення меркурію у водах різної природи.
2.	Порівняльна характеристика гібридних та тест-методів визначення мангану у водах різної природи.
3.	Гібридні та тест-методи визначення хрому у водах різної природи.

4.	Порівняльна характеристика гібридних та тест-методів визначення плюмбуму у водах різної природи
5.	Гібридні та тест-методи визначення барвників у водах різної природи.
6.	Сорбційно-спектроскопічні методи аналізу при визначенні плюмбуму у водах різних категорій.
7.	Використання методу кольорометрії з метою дослідження особливостей реакцій комплексоутворення.
8.	Застосування тест-методів аналізу природних вод.
9.	Застосування тест-методів аналізу стічних вод.
10.	Місце методу кольорометрії в аналітичній практиці тест-методів аналізу.
11.	Природні сорбенти в аналітичній практиці тест-методів аналізу.
12.	Модифіковані органополімерні сорбенти в аналітичній практиці тест-методів аналізу.
13.	Використання модифікованих сорбентів для визначення меркурію.
14.	Використання модифікованих сорбентів для визначення плюмбуму.
15.	Використання модифікованих сорбентів для визначення мангану.
16.	Використання модифікованих сорбентів для визначення хрому.
17.	Використання комплексоутворюючих сорбентів при

	визначенні важких металів.
18.	Використання волокнистих сорбентів при визначенні важких металів.
19.	Використання паперових смужок та їх аналогів в аналітичній практиці тест-методів аналізу.
20.	Порівняльна характеристика способів іммобілізації хімічних реагентів з метою отримання тест-систем.
21.	Використання таблеток та їх аналогів в аналітичній практиці тест-методів аналізу.

3. Методи контролю знань

Поточний контроль рівня знань студентів здійснюється шляхом:

- опитування студентів на лабораторних заняттях;
- контролю знань з кожного змістового модуля;
- оцінювання якості виконання та теоретичного осмислення лабораторних робіт;
- тестового контролю;
- оформлення та захист результатів виконання індивідуальної роботи студента.

Якість засвоєння студентом дисципліни оцінюється за 100 – бальною шкалою, згідно шкали оцінювання наведеної нижче. З них: 100 рейтингових балів становить максимальна оцінка навчальної роботи студента протягом семестру, 20 рейтингових балів – максимальна оцінка на підсумковому тестуванні.

Шкала оцінювання: національна та ECTS

Сума балів за всі види навчальної діяльності	Оцінка ECTS	Оцінка за національною шкалою	
		для екзамену	для заліку
90 – 100	A	відмінно	зараховано
85-89	B	добре	
75-84	C		
70-74	D	задовільно	
60-69	E		
35-59	FX	незадовільно з можливістю повторного складання	не зараховано з можливістю повторного складання
0-34	F	незадовільно з обов'язковим повторним вивченням дисципліни	не зараховано з обов'язковим повторним вивченням дисципліни

II. ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

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 отриманні дані експериментальних досліджень та спостережень, проведені розрахунки.

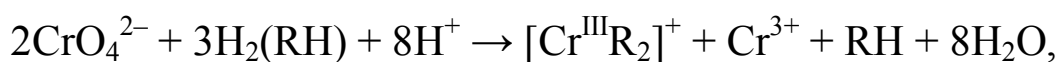


Лабораторна робота № 1

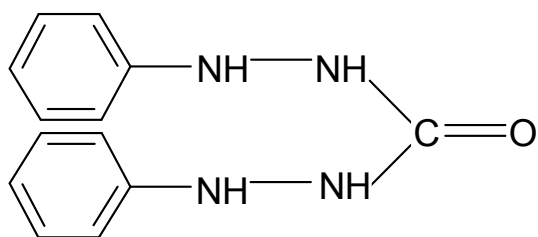
СОРБЦІЙНО-КОЛЬОРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ХРОМУ(VI) З 1,5-ДИФЕНІЛКАРБАЗИДОМ

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

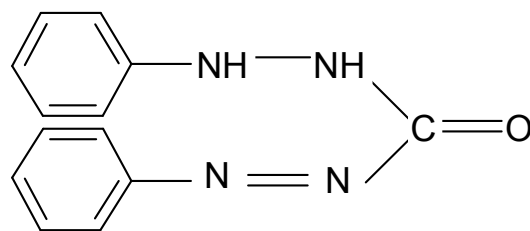
Принцип методу. Метод заснований на взаємодії хроматів і біхроматів у кислому середовищі з 1,5–дифенілкарбазидом з утворенням забарвленої у червоно-фіолетовий колір комплексної сполуки – дифенілкарбазонату хрому(III), у якої хром(VI) знаходиться у вигляді хрому(III). Відповідна реакція наведена нижче:



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 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 приготуваним у день експерименту.
7. Біхромат калію:
Стандартний розчин. Розчиняють 0,2829г $K_2Cr_2O_7$, висушеного при 105°C, у бідистильованій воді та доводять об'єм при 20°C до 1000 мл. У 1мл 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).

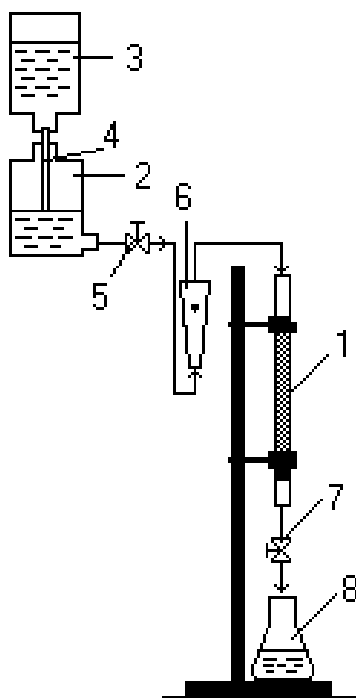


Рис. 1. Принципова схема експериментальної установки для роботи у динамічному режимі: 1 – сорбційна колонка; 2 – напірна ємність; 3 – резервна ємність; 4 – з’єднувальна трубка; 5 – вентиль; 6 – ротаметр; 7 – вентиль точного регулювання напору речовини; 8 – приймальна колба.

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 бідистильованої водою до мітки і перемішують. Через 10÷15 хвилин розчини готові до використання.

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

Методика визначення хрому(VI) у динамічному режимі

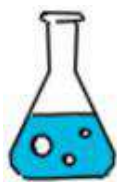
В аналізованій пробі задачі, що містить невідому кількість іонів хрому(VI) створюють оптимальні умови для реакції

комплексоутворення з ДФК, з наступним вилученням отриманої комплексної сполуки за допомогою іоніту КУ-2-8, відповідно до вищенаведеної методики. По інтенсивності забарвлення шару сорбенту у 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
ВИЗНАЧЕННЯ ХРОМУ(VI) З
1,5-ДИФЕНІЛКАРБАЗИДОМ МЕТОДОМ
КОЛЬОРОМЕТРІЇ

Принцип методу. В основі методу кольорометрії 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 приготуваним у день експерименту.

8. Біхромат калію:

Стандартний розчин. Розчиняють 0,2829 г $K_2Cr_2O_7$, висушеного при 105°C, у бідистильованій воді та доводять об'єм при 20°C 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 якої 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% розчинуДФК. 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 данні обробляють за формулами (1–6), будують графічну залежність у координатах $S_{Cr(VI)} = f(KП)$ та отримують ряд значущості КП з якого визначають найбільш значущій КП. З використанням останнього визначають вміст хрому(VI) у аналізованій пробі води.

Методика визначення хрому(VI) методом кольорометрії

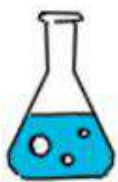
В аналізованій пробі задачі, що містить невідому кількість іонів хрому(VI) створюють оптимальні умови для реакції комплексоутворення з ДФК, відповідно до вищенаведеної методики. Вміст хрому(VI) у аналізованій пробі (мкг) знаходять за допомогою градуювального графіку.



Контрольні питання до лабораторної роботи № 2

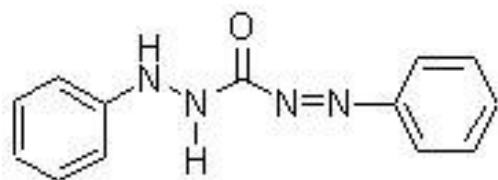
1. На чому заснований метод кольорометрії?
2. Перелічить яким вимогам повинні відповідати органічні (неорганічні) реагенти для їх застосування у тест-методах аналізу речовин?
3. За допомогою якої формули розраховують чисельне значення загального кольоророзрізнення або різновідтінковості аналізованих 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 № 3



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.

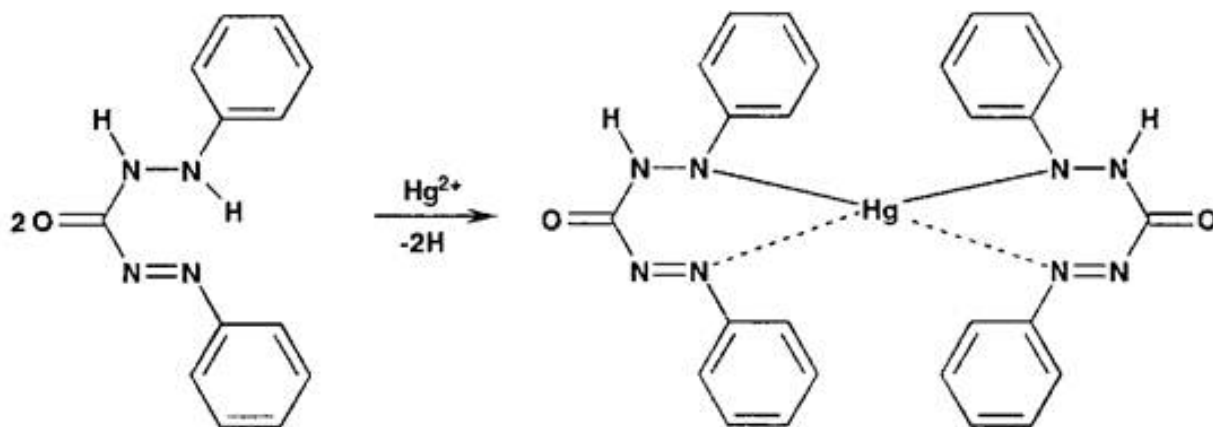


ДФКон являє собою оранжевий кристалічний порошок, розчинний у хлороформі, бензолі і при нагріванні

у спирті, але у воді не розчиняється. Температура плавлення $156\div 158^{\circ}\text{C}$. 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 ($\text{Me:L} = 1:2$, $\lambda_{\text{макс}} = 520 \text{ нм}$), згідно реакції наведеної 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 0,3250г $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ у бідистильованій воді з додаванням HNO_3 і доводять об'єм при 20°C до 100 мл в якому міститься $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л меркурію(II). Перед подальшим використанням розчин стандартизують за допомогою роданіду амонію, згідно методики наведеної 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.) у етанолі і доводять об'єм при 20°C 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 фіксоналу 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.

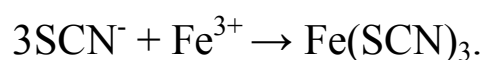
Методика встановлення титру розчину

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, та 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 роданід, моль/л; $V_{\text{NH}_4\text{SCN}}$ – об'єм розчину амонію роданід, який пішов на титрування, мл; V_{HgNO_3} – об'єм аліквоти амонію роданід, 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 на протязі 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.

Концентрацію $C_{\text{поч.}}$ та $C_{\text{зал.}}$ Розраховують за формулою:

$$C = \frac{A + 0,052}{0,189},$$

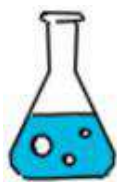
де A – оптична густина розчину, що аналізується;
C – концентрація меркурію(II) у вигляді його комплексу з ДФКон, моль/л.



Контрольні питання до лабораторної роботи № 3

1. Дайте загальну характеристику 1,5-дифенілкарбазону. Наведіть відповідну структурну формулу.
2. Які умови проведення реакція 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 № 4

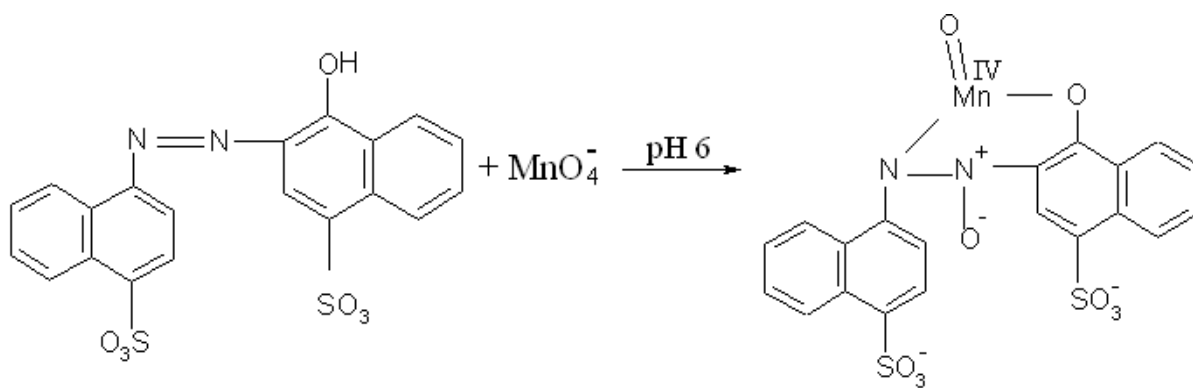


ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ МАНГАНУ(VII) З ВИКОРИСТАННЯМ КАРМОАЗИНУ

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 на протязі 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 рН 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 $\text{NaOH}_{\text{сухого}}$.
5. Тканинний матеріал – льон ($\rho \geq 0,06$ г/см²) площею $\sim 2 \times 2$ см.
6. Прилади і обладнання: іонімір 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 постадійно промити сумішшю етанол : діетиловий ефір у співвідношенні 1:1, дистильованою водою і висушити при кімнатній температурі на протязі 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 на протязі 20 хвилин при температурі $\approx 60\div 70^\circ\text{C}$. 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 вищеописаної методики.

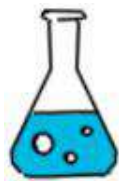
Аналітичний сигнал оцінюють декількома способами:

1. Візуально-колориметрично – порівнюючи забарвлення поверхні ТМ, отримане при аналізі задачі, з забарвленням ТМ у експериментально побудованої візуально-кольориметричної шкали;
2. Шляхом реєстрування коефіцієнту дифузного відбиття (R) у діапазоні 250÷450 нм. За отриманими даними будують градувальний графік у координатах $R = f(C_{\text{Mn(VII)}})$;
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 $\text{RGB} = f(C_{\text{Mn(VII)}})$.



Контрольні питання до лабораторної роботи № 4

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».



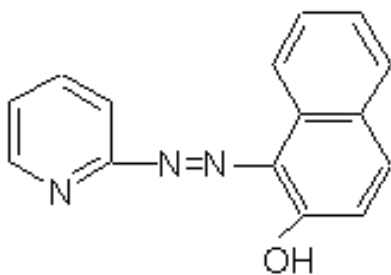
Лабораторна робота № 5

МОДИФІКАЦІЯ СИЛКАГЕЛЮ

1-(2-ПІРИДИЛАЗО)-2-НАФТОЛОМ

Велике 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: високої 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 силкагелю (SiO_2) 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом (ПАН).



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

Принцип методу. З метою закріплення ПАН на поверхні силікагелю (СГ), використовується суміш розчинників – етиловий спирт та бідистильована вода в співвідношенні 1:4. Рівновага в системі встановлюється на протязі 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 $pH \leq 4$ 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 в співвідношенні 1:4.
4. Силікагель марки L5/40.
5. Апарат для струшування АВУ-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 5г сорбенту, а потім 5 мл водно-спиртової суміші. Герметично закривають отриману суміш і поміщують у апарат

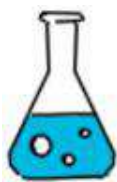
для струшування на 4 години. У процесі модифікації СГ забарвлюється в жовтогарячий колір.

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 № 5

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.



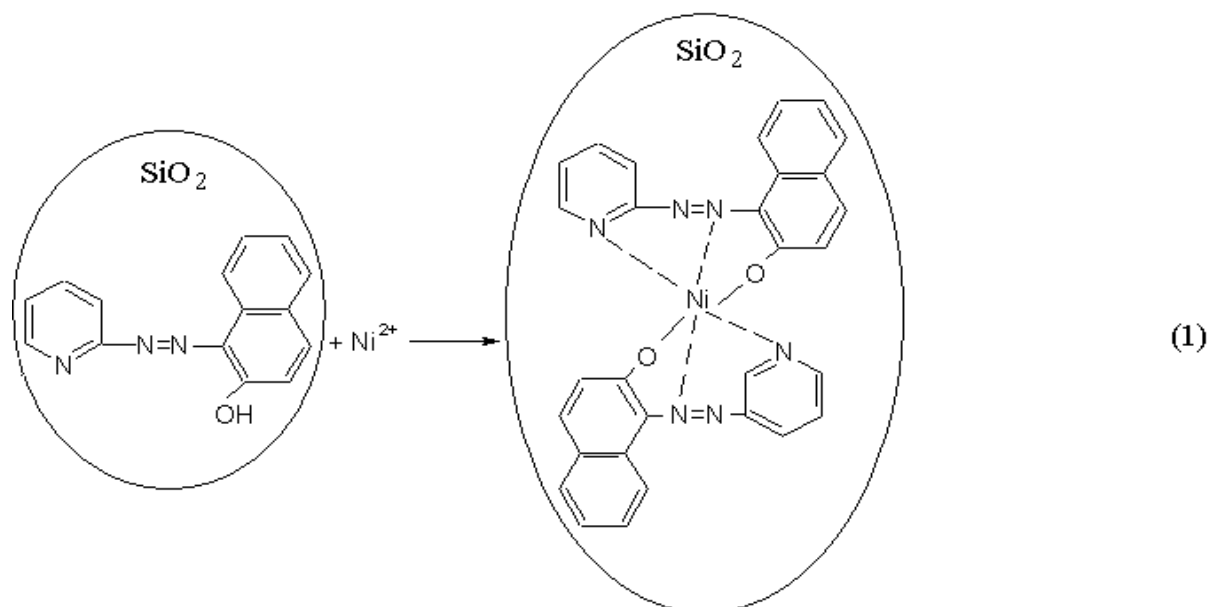
Лабораторна робота № 6

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), нанесений на поверхню силікагелю, з утворенням комплексної сполуки (Me:R=1:2), забарвленого в червоно-фіолетовий колір. Оптимальне значення рН для сорбції складає 4.



*помаранчево-жовте
забарвлення сорбенту*

*червоно-фіолетове
забарвлення сорбенту*

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 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

- Стандартний розчин. Розчиняють 0,2907 г $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ у дистильованій воді з рН=4 і доводять об'єм при 20°C 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 №3), 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), у результаті чого поверхня сорбенту забарвлюється в червоно-фіолетовий колір. Через 10 хвилин, відокремлюють отриманий концентрат від розчину сорбату фільтруванням, висушують у сушильній шафі на протязі 15 хвилин при температурі $40 \div 50^{\circ}\text{C}$.

Побудова градуювального графіку виконують двома способами:

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

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.

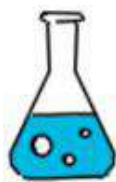


Контрольні питання до лабораторної роботи № 6

1. Яка гранично допустима концентрація нікелю(II) у питній воді?
2. На якому принципі заснований метод взаємодії іонів нікелю(II) з 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом, 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 даній 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 градуєвального графіку при визначенні речовин після їх концентрування, якщо у системі відбувається зміна забарвлення носія?

Лабораторна робота № 7



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

Принцип методу. Головною особливістю осадових хроматограм є рівномірний розподіл речовин у хроматографічної зоні, тобто пропорційною залежністю між довжиною (h , мм) 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 $h = f(C_{\text{іону}})$.

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 нітрат $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

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°C до. В отриманому розчині міститься 0,1 моль/л нікелю(II).

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

Побудова градувального графіка

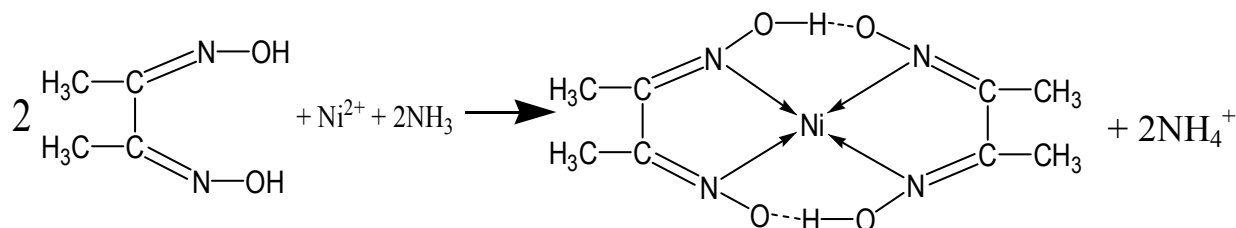
Для побудови градувального графіку у сорбційні колонки з однаковими внутрішніми діаметрами або каліброваними по об'єму, вносять суміш осаджувача та носія на $\frac{2}{3}$ їхньої висоти, що відповідає 2 г суміші. Попередньо на дно хроматографічної колонки поміщують невеликий шматочок скловати. Шар сорбенту 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 осадкових 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 , 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 $h = f(C_{\text{іону}})$.

На поверхні сорбенту відбувається взаємодія іонів нікелю з диметилглюксимом, який розподілений на поверхні Al_2O_3 , у наслідок чого утворюється комплексна сполука (диметилглюксимат 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 та за допомогою градувального графіку знаходять точну концентрацію нікелю(II) у пробі води, що аналізували.



Контрольні питання до лабораторної роботи № 7

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 диметилгліоксимом? Наведіть її.
6. За допомогою якої графічної залежності знаходять вміст нікелю(II) у аналізованій пробі води?

III. ПЕРЕЛІК КОНТРОЛЬНИХ ПИТАНЬ

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.

IV. ПЕРЕЛІК НАВЧАЛЬНОЇ ТА НАВЧАЛЬНО-МЕТОДИЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

Базова література

1. Золотов Ю. А., Иванов В. М., Амелин В. Г. Химические тест-методы анализа. – М. : Едиториал УРСС, 2002. – 304 с.
2. Другов Ю. С., Муравьев А. Г., Родин А. А. Экспресс-анализ экологических проб: практическое руководство. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 424 с.
3. Мицуике А. Методы концентрирования элементов в неорганическом анализе. – М. : Химия, 1986. – 151 с.
4. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена – М. : Л., 1962. – 500 с.
5. Гриссбах Р. Теория и практика ионного обмена. – М. : Л., 1963. – 490 с.
6. Майзель С. О. Основы учения о цветах : Либроком, 2010. - 128 с.
7. Кривошеев М. И., Кустарев А. К. Цветовые измерения. - М. : Энергоатомиздат, 1990. - 240 с.
8. Кирилов Е. А. Цветоведение. М. : Легпромбытиздат, 1987. – 128 с.
9. Золотов Ю. А. Тест-методы. // Журн. аналит. химии. – 1994. – Т. 49, № 2. – С. 149–155.
10. Золотов Ю. А., Цизин Г. И., Моросанова Е. И., Дмитриенко С. Г. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа. // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 1. – С. 41–66.

- 11.Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М. Концентрирование микроэлементов. – М. : Химия. – 1982. – 284 с.
- 12.Золотов Ю. А. Ещё раз о тест-методах. // Журн. аналит. химии. – 1996. – Т. 51, № 10. – С. 1029.
- 13.Золотов Ю.А. Химический анализ без лабораторий: тест-методы. // Вестник Российской академии наук. – 1997. – № 6. – С. 508–513.
- 14.Золотов Ю. А. Простейшие средства аналитического контроля. // Химическая промышленность. – 1997. – № 6. – С. 48–56.
- 15.Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. – М. : Мир, 1971. – 254 с.
- 16.Мясоедова Г. В., Саввин С. Б. Хелатообразующие сорбенты. – Москва: Наука, 1984. – 340 с.
- 17.Мясоедова Г. В. и др. Определение малых концентраций элементов. – М. : Наука, 1986. – 280 с.

Допоміжна література

1. Апельцин И. Е., Клячко В. А., Лурье Ю. Ю., Смирнов А. С. Иониты и их использование. – М. : Стандартгиз, 1949. – С. 5–14.
2. Савин С. Б., Дедкова В. П., Швоева О. П. Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твёрдой фазе ионообменных материалов. // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 3. – С. 203–217.
3. Гоба В. Е., Тарковская И. А., Томашевская А. Н. Химическая природа поверхности различных ископаемых углей и

- возможности их применения в качестве сорбентов // Химия и технологии воды. – 1991. – Т. 13, № 4. – С. 307–309.
4. Тарасевич Ю. И. Физико-химические основы и технологии применения природных и модифицированных сорбентов в процессах очистки воды. // Химия и технология воды. – 1998. – Т. 20, № 1. – С. 42–51.
 5. Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – Киев : Наук. думка, 1981. – 206 с.
 6. Щербинина Н. И., Мясоедова Г. В., Саввин С. Б. Волокнистые комплексообразующие сорбенты в неорганическом анализе // Журн. аналит. хим. – 1988. – Т. 43, № 12. – С. 2117–2131.
 7. Швоева О. П., Дедкова В. П., Гитлиц А. Г., Саввин С. Б. Тест-методы для полуколичественного определения тяжёлых металлов // Журн. аналит. химии. – 1997. – Т. 52, № 1. – С. 89–93.
 8. Тимофеева С. С., Лыкова О. В., Кухарёв Б. Ф. Использование химически модифицированных сорбентов для извлечения ионов металлов из сточных вод. // Химия и техн. воды. – 1990. – Т. 12, № 6. – С. 505–508.
 9. Мясоедова Г. В., Щербина Н. И., Саввин С. Б. Сорбционные методы концентрирования микроэлементов при их определении в природных водах. // Журн. аналит. химии. – 1983. – Т. 38, № 8. – С. 1503–1514.
 10. Веницианов Е. В., Ковалев И. Б., Цизин Г. И. // Оптимизация динамического сорбционного концентрирования в аналитической химии. // В сб. : Теория и практика сорбционных процессов. Межвузовский сб. науч. трудов. –

Вып. 23. Воронеж. : Воронежск. гос. Университет, 1998. – С. 24.

11. Запорожец О. А., Гавер О. М., Сухан В. В. // Успехи химии. – 1996. – Т. 66, № 7. – С. 702–712.
12. Саввин С. Б. Михайлова А. В. // Журн. аналит. химии. – 1996. – Т. 51. – С. 49–53.