

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний авіаційний університет**

ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

**Лабораторний практикум
для студентів
спеціальності 161
«Хімічні технології та інженерія»**

Київ-2021

УДК 543.06(076.5)
ББК Л10я7
Л125

Автори: О.А. Спаська, Є.Ф.Новоселов

Рецензенти:

Лєдовських В.М. – д-р хім.наук, проф., професор кафедри хімії і хімічної технології факультету екологічної безпеки, інженерії та технологій (Київський авіаційний університет)

Затверджено методично-редакційною радою Національного авіаційного університету (протокол № від)

Інструментальні методи хімічного аналізу: лабораторний практикум

Л125 / уклад.: О.А. Спаська, Є.Ф.Новоселов. -К.: Вид-во Нац. авіац. ун-ту «НАУ-друк» 2021. – 64с.

Містить лабораторні роботи, які охоплюють тематику курсу «Аналітичної хімії» розділу «Інструментальні методи аналізу». Практикум дає змогу студентам опанувати теоретичний матеріал та підготуватись до експериментальних лабораторних досліджень.

Для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»

ЗМІСТ

| | |
|---|------------|
| ВСТУП..... | 4 |
| МОДУЛЬ № 1. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ (ПОТЕНЦІОМЕТРІЯ, КОНДУКТОМЕТРІЯ, КУЛОНОМЕТРІЯ). | |
| Лабораторна робота № 1.1 | |
| Визначення вмісту феруму (II) в солі Мора методом потенціометричного титрування..... | 6 |
| Лабораторна робота № 1.2. | |
| Визначення вмісту сильної кислоти в розчині кондуктометричним методом аналізу..... | 11 |
| Лабораторна робота №1.3 | |
| Визначення натрій тіосульфату кулонометричним титруванням електрогенерованим йодом..... | 21 |
| МОДУЛЬ № 2. ХРОМАТОГРАФІЯ. СПЕКТРАЛЬНІ ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ | |
| Лабораторна робота 2.1 | |
| Визначення вмісту органічних речовин в промислових стічних водах методом газо-рідинної хроматографії..... | 26 |
| Лабораторна робота № 2.2 | |
| Визначення вмісту бензолу, толуолу, ксилолу, бутанолу, ацетону, ізоамілацетату та інших летких органічних речовин в промислових викидах та повітрі санітарно-захисної зони методом газо-рідинної хроматографії..... | 44 |
| Лабораторна робота 2.3. | |
| Визначення вмісту лужних і лужноземельних елементів методом полум'яної фотометрії..... | 51 |
| Лабораторна робота № 2.4 | |
| Колориметричне визначення фенолу з пірамідоном..... (диметиламіноантипірином)..... | 56 |
| ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗУВАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ..... | 59 |
| Рекомендована література..... | 65. |

ВСТУП

Основне завдання аналітичної хімії – встановлення якісного та кількісного складу речовин, а також ідентифікація будови молекул нових речовин. Класичні методи аналітичної хімії (хімічні методи аналізу) – гравіметричний та титриметричний аналіз – дозволяють визначати якісний компонентний склад речовин з межею виявлення 10^{-3} - 10^{-5} %. Діапазон кількісного визначення концентрацій компонентів складає 0,01 – 100 % при відносній точності результатів аналізу 0,2%. Хімічні методи аналізу характеризуються використанням простого обладнання але вимагають застосування великої кількості ручних операцій і тривають довгий час (від десятків хвилин до декількох годин), слабо піддаються автоматизації. Кількісний аналіз речовин, вміст яких не перевищує 0,01 %, практично неможливий.

Такі показники хімічних методів аналізу не задовольняють запити сучасної хімічної промисловості та промисловості виробництва матеріалів для будівництва, сільського господарства, радіоелектроніки, космічної техніки, атомної енергетики, медицини, наукових досліджень.

Перед аналітичною хімією стоїть завдання розробки методів аналізу з межею виявлення 10^{-5} - 10^{-10} % і нижче в процесах виробництва надчистих матеріалів.

При аналізі об'єктів навколишнього середовища і екологічному контролю діючих виробництв необхідно проведення аналізу великої кількості проб повітря, стічних вод, відходів виробництва. Це вимагає розробки експресних автоматизованих методик аналізу.

Інколи виникає необхідність аналізувати об'єкт без руйнування (без відбирання проби) або визначати не середній склад, а склад в деяких точках на поверхні чи в об'ємі об'єкта (локальний аналіз).

Цим вимогам найбільш повно відповідають *фізико-хімічні* методи аналізу.

Відмінність фізико-хімічних методів аналізу від хімічних методів полягає в тому, що для одержання видимого аналітичного сигналу використовують прилади, які перетворюють яку-небудь властивість хімічної системи в переважно електричний сигнал, який легко зареєструвати вимірювальними приладами або записати у вигляді графіків на паперових носіях чи дисплеях.

Фізико-хімічні методи аналізу поділяються на 2 групи:

1. Власне фізико-хімічні методи, які ґрунтуються на вимірюванні фізичних або фізико-хімічних властивостей (параметрів) системи при проведенні хімічної реакції з об'єктом аналізу.

2. Фізичні методи аналізу, які ґрунтуються на вимірюванні фізичних властивостей (параметрів) системи без проведення хімічних реакцій.

Між цими групами методів чіткої межі немає, об'єднує їх те, що аналітичний сигнал вимірюється за допомогою приладів (інструментів), тому ці методи називають інструментальними.

Класифікація інструментальних методів аналізу базується на спільності теоретичних і практичних принципів одержання аналітичного сигналу. Їх загальне число перевищує декілька десятків, але найбільш поширені такі: хроматографічні, спектральні (оптичні), електрохімічні, радіометричні, масспектрометричні, рентгеноспектральні методи. Аналітичний сигнал фізико-хімічних методів аналізу одержують за допомогою приладів. Це можуть бути: сила струму, потенціал, інтенсивність випромінювання або поглинання світла (однопараметрові сигнали), а також їх залежність від часу, об'єму розчину, довжини хвилі (двопараметрові сигнали). Можуть бути навіть трипараметрові сигнали. Чим більша розмірність сигналу, тим більша його інформативність, але тим складніший прилад. Якщо при певних умовах який-небудь параметр аналітичного сигналу залежить від виду досліджуваної речовини і не залежить від його вмісту в пробі, такий параметр сигналу може бути використаний для якісного аналізу.

Для кількісного аналізу використовується параметр аналітичного сигналу, який залежить від кількості або від концентрації речовини.

МОДУЛЬ № 1. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ.

Лабораторна робота № 1.1

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ФЕРУМУ (II) В СОЛІ МОРА МЕТОДОМ ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНОГО ТИТРУВАННЯ

Мета і завдання роботи: оволодіти методом потенціометричного титрування з практичними навиками проведення лабораторного кількісного визначення вмісту Fe^{2+} , що входить до складу солі Мора, при якому точку еквівалентності досліджуваного розчину стандартним розчином визначають за залежністю потенціала індикаторного електрода від об'єму титранта.

Основні теоретичні відомості

Метод визначення кількості речовини, оснований на вимірюванні потенціалу електрода, зануреного в досліджуваний розчин, називається потенціометричним.

Значення електрохімічного потенціалу залежить від природи речовин, концентрації (активності) їх іонів у розчині та температури. Ця залежність описується рівнянням Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{M^{n+}} \quad \text{або} \quad \varphi_{\text{ок}/\text{відн}} = \varphi_{\text{ок}/\text{відн}}^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{відн}}}, \quad (1.1)$$

де φ – потенціал індикаторного електрода при даній активності речовини; φ^0 – стандартний потенціал; $a_{M^{n+}}$, $a_{\text{ок}}$, $a_{\text{відн}}$ – активності іонів металу, окисненої та відновленої форм речовини, відповідно; R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура; n – число електронів, які беруть участь у даній електрохімічній реакції.

Якщо $R = 8,314$ Дж/моль·К, $T = 298$ К, $F = 96485$ Кл/моль і при переході до десяткового логарифму рівняння (1.1) записують у вигляді:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg a_{M^{n+}} \quad \text{або} \quad \varphi_{\text{ок}/\text{відн}} = \varphi_{\text{ок}/\text{відн}}^0 + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{a_{\text{ок}}}{a_{\text{відн}}}, \quad (1.2)$$

Ці залежності є основою потенціометричних методів аналізу – прямої потенціометрії та потенціометричного титрування.

Аналітичним сигналом методу є значення величини потенціалу.

Оскільки значення потенціалу залежить не тільки від природи речовини, а й від її концентрації, тому потенціометричні методи не можуть бути використані для якісного аналізу. В основі кількісного аналізу лежить лінійна залежність потенціалу електрода від логарифма концентрації (активності) аналізованої речовини, або логарифма відношення концентрацій (активностей) окисненої і відновленої форми цієї речовини. Метод прямої потенціометрії базується на вимірюванні точного значення електродного потенціалу і обчисленні концентрації визначуваних іонів. Прямая потенціометрія широко використовується для визначення концентрації водневих іонів в розчині за допомогою скляного індикаторного електрода та хлоридно-срібного електрода порівняння. Електрорушійна сила (ЕРС) такої комірки описується формулою:

$$ЕРС = \varphi_{\text{скл.ел-дв}}^0 - 0,059 \text{ рН} \cdot \quad (1.3)$$

Метод потенціометричного титрування – це титриметричний метод аналізу, в якому точку еквівалентності визначають за зміною потенціалу індикаторного електрода в процесі титрування визначуваної речовини стандартним розчином відповідного реагенту. Точка еквівалентності характеризується різкою зміною (стрибком) потенціалу. Характерна крива потенціометричного титрування показана на рис. 1, де по осі ординат відкладені значення потенціалу (φ , В) або рН розчину, а по осі абсцис – об'єм титранту (V , мл). Графічно можна встановити точку еквівалентності (т.е.) як точку перетину перпендикуляра, опущеного з середини перегибу кривої, з віссю абсцис. Якщо по осі ординат відкласти відношення $\Delta\varphi/\Delta V$ або $\Delta\text{рН}/\Delta V$, то одержимо диференційну криву (рис. 2), яка дає можливість точніше визначити т.е. за максимумом на кривій титрування.

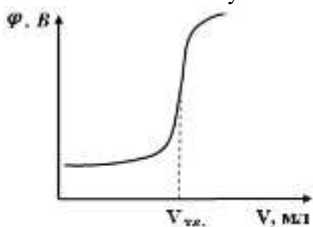


Рис. 1. Крива потенціометричного титрування

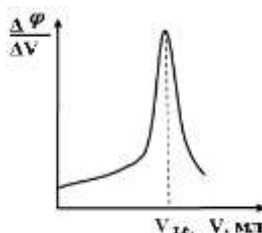


Рис. 2. Диференційна крива потенціометричного титрування

Потенціометричне титрування можна використати для аналізу мутних і забарвлених розчинів, слабких і дуже слабких кислот та основ, суміші кислот та основ різної сили, солей, багатоосновних кислот.

Переваги методу: висока точність, добра відтворюваність результатів, різка зміна потенціалу індикаторного електрода біля точки еквівалентності, відсутність індикаторної похибки, можливість титрування розбавлених розчинів та визначення кількох компонентів в суміші без розділення.

При потенціометричних вимірюваннях у досліджуваній розчин опускають два електроди — індикаторний і порівняння, які з'єднують з приладом — потенціометром, іонміром або рН-метром.

Індикаторні електроди — це електроди, значення потенціалу яких залежить від концентрації (активності) визначуваної речовини, або від відношення концентрацій (активностей) окисненої і відновленої форм цієї речовини. Індикаторні електроди вибирають залежно від типу реакції та природи визначуваної речовини.

У окисно-відновних реакціях використовують індиферентні платиновий або золотий електроди, які чутливі до зміни концентрації окисненої та відновленої форми досліджуваної речовини.

У реакціях нейтралізації використовують скляний, водневий або хінгідронний електроди, які чутливі до зміни концентрації іонів водню.

Іоноселективні електроди мають високу специфічність до окремих іонів (Cl^- , Br^- , I^- , F^- , NO_3^- , S^{2-} , CN^- , SCN^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}) і використовуються для їх визначення.

В реакціях осадження та комплексоутворення найчастіше використовують металеві електроди із срібла і ртуті, які призначені для визначення концентрації Ag^+ , Hg_2^{2+} , Cl^- , Br^- , I^- , CN^- .

Електроди порівняння (стандартні електроди) — це електроди, які мають відоме і постійне значення потенціалу при постійній температурі. Всі ці електроди є електродами другого роду, які містять метал в контакт з його малорозчинною сіллю, занурений в розчин електроліту з аніоном малорозчинної солі більшої концентрації. Найчастіше використовують насичений каломельний $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 | \text{KCl}$ || (рис. 3а) та хлоридно-срібний $\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{KCl}$ || (рис. 3б) електроди, які мають високу відтворюваність і є компактними.

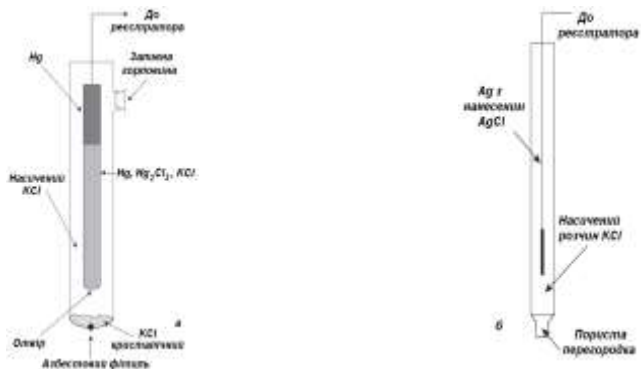


Рис. 3. Електроди порівняння:

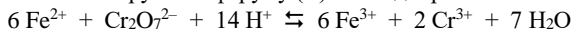
а - насичений каломельний; б - хлоридно-срібний

Експериментально можна виміряти лише різницю електрохімічних потенціалів, а не абсолютне значення потенціалу. Індикаторний електрод і електрод порівняння, сполучені послідовно, складають гальванічний ланцюг, ЕРС якого дорівнює:

$$EPC = \varphi_{\text{інд.ел.}} - \varphi_{\text{ел.пор.}} = \varphi^0 + \frac{0,059}{n} \lg C \cdot \quad (1.4)$$

За виміряним значенням ЕРС розраховують концентрацію іону.

Аналіз оснований на титруванні феруму (II) калій дихроматом:



Стандартні окиснювально-відновні потенціали пар, що реагують, мають значення:

$$\varphi^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0,77\text{В}; \quad \varphi^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}) = +1,33 \text{В.}$$

При титруванні розчину феруму (II) калій дихроматом потенціал окиснювально-відновної пари $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ визначається рівнянням:

$$\varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = \varphi^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

(до точки еквівалентності).

Значення потенціалу поступово зростає із збільшенням співвідношення $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$, змінюється стрибкоподібно при повному окисненні Fe^{2+} , тобто біля точки еквівалентності. Після точки еквівалентності потенціал змінюється плавно і незначно згідно з рівнянням:

$$\varphi(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/14\text{H}^+/2\text{Cr}^{3+}) = \varphi^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/14\text{H}^+/2\text{Cr}^{3+}) + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

Обладнання та реактиви

1. Установка для потенціометричного титрування, яка складається з рН-метра, платинового і насиченого каломельного електродів, штатива з мікробюреткою, магнітної мішалки, стаканчика для титрування.

2. Зразок солі Мора з невідомим вмістом феруму.

3. Стандартний розчин калій дихромату,

$$C\left(\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = 0,05 \text{ н.}$$

4. Сульфатна кислота (1:4).

5. Фосфатна кислота, 30 %-вий розчин.

Порядок виконання роботи

Масу наважки солі Мора беруть з такого розрахунку, щоб на титрування витраталося ~ 6 мл 0,05 н розчину $K_2Cr_2O_7$:

$$m_{\text{нав}} = \frac{C(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7) \cdot V(K_2Cr_2O_7) \cdot M((NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)}{1000},$$

де $m_{\text{нав}}$ — маса наважки солі Мора, г; $C(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7) = 0,05$ н; V — об'єм розчину $K_2Cr_2O_7$ (~6 мл); $M((NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O) = 392,11$ (г/моль-екв) — молярна маса екв. солі Мора.

Розраховану наважку солі Мора зважують на аналітичних терезах, переносять у стакан, розчиняють у 20 мл H_2O , додають 20 мл H_2SO_4 (1:4) і 1–2мл 30 %-ного розчину H_3PO_4 .

Стакан з досліджуваним розчином ставлять на магнітну мішалку, занурюють в стакан магнітик, Pt-електрод і сполучають електролітичним ключем з насиченим каломельним електродом (НКЕ), який знаходиться в стакані. Вмикають магнітну мішалку. Електроди під'єднують до рН-метра та вимірюють значення потенціалу, як описано в інструкції до приладу.

В досліджуваний розчин приливають з мікробюретки по 1 мл розчину $K_2Cr_2O_7$ і через рівні проміжки часу (1,0 або 1,5 хв) визначають значення потенціалу. Коли різниця потенціалів між наступним і попереднім визначеннями перевищить 8–10 мВ, не враховуючи різниці між початковим значенням і значенням потенціалу після першої порції титранта, додавають його по 0,1 мл. Якщо різниця потенціалів між сусідніми визначеннями знову перевищить 8–10 мВ, титрант додають по одній краплі, точно вимірюючи об'єм бюреткою. Після досягнення точки еквівалентності (різка зміна потенціалу) додають титрант ще декілька разів по одній краплі, потім — по 0,1 мл і, нарешті, двічі — по 0,5 мл.

Оброблення даних та аналіз отриманих результатів

Результати визначень заносять до табл.

Таблиця

| $V(K_2Cr_2O_7)$, мл | φ , мВ | $\Delta\varphi$ | ΔV | $\Delta\varphi/\Delta V$ |
|----------------------|----------------|-----------------|------------|--------------------------|
| | | | | |

За даними таблиці будують графіки залежності $\varphi = f(V)$ і $\Delta\varphi/\Delta V = f'(V)$ та знаходять точку еквівалентності.

Обчислюють масову частку феруму (II) в зразку солі Мора у відсотках:

$$\omega(Fe) = \frac{C(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7) \cdot V(K_2Cr_2O_7) \cdot M(Fe) \cdot f(Fe)}{10 \cdot m_{нав}}$$

де $m_{нав}$ – маса наважки солі Мора, г; $M(Fe)$ – 55,84, г/моль;
 $f(Fe)=1$; $C(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7) = 0,05$ н; $V(K_2Cr_2O_7)$ – об'єм титранту, мл.

Контрольні запитання

1. Недоліки (обмеженість) хімічних методів хімічного аналізу.
2. Нові можливості фізико-хімічних методів аналізу.
3. Принципи класифікації фізико-хімічних методів аналізу.
4. Методичні засоби фізико-хімічних методів аналізу.
5. Етапи хімічного аналізу об'єктів. Їх призначення.
6. Характеристика аналітичного сигналу у фізико-хімічних методів аналізу.
7. Які параметри аналітичного сигналу можуть використовуватися для якісного, а які для кількісного аналізу?
8. Що таке калібрування? З допомогою чого воно проводиться?
9. Які бувають способи калібрування?
10. Коли використовуються способи прямого (абсолютного) калібрування?
11. Коли необхідно використати способи відносного калібрування?

Література: [1], [2],[5].

Лабораторна робота № 1.2.

Визначення вмісту сильної кислоти в розчині
кондуктометричним методом аналізу

Мета і завдання роботи: оволодіти кондуктометричним методом аналізу речовин, що ґрунтуються на залежності електричної провідності розчинів електролітів від їх складу, з практичними навиками використання належного обладнання лабораторії

Основні теоретичні відомості

Електричною провідністю називають здатність речовин проводити електричний струм під дією зовнішнього джерела електричного поля. Носіями зарядів в розчинах електролітів є іони різного заряду: катіони і аніони, які рухаються відповідно до електродів з протилежним зарядом.

Для вимірювання електричної провідності в розчин занурюють два індиферентних електрода, до яких прикладають напругу від джерела електричного струму. Для запобігання зміни складу розчину завдяки електролізу і зменшенню поляризації електродів при вимірюванні електропровідності розчинів електролітів використовують *змінний* струм. Електрична провідність вимірюється як сила струму, яка проходить через розчин в розрахунку на одиницю прикладеної до електродів напруги, і розраховується за формулою:

$$W = \frac{I}{U}, \quad (1.6.1)$$

де W – електрична провідність, См;

I - сила струму, А;

U - напруга, В.

Одиницею електричної провідності є Сіменс (См).

Електрична провідність обернено пропорційна опору:

$$W = \frac{1}{R}, \quad (1.6.2)$$

розмірність електричної провідності [См] = [Ом⁻¹].

Електрична провідність розчинів електролітів залежить від розмірів і розташування електродів, температури, природи розчинника, властивостей іонів і їх концентрації.

Електрична провідність прямопропорційна площі електродів (S) і обернено пропорційна відстані між електродами (l):

$$W = \alpha \frac{S}{l} \quad (1.6.3)$$

Коефіцієнт пропорційності α називається *питомою електричною провідністю* і дорівнює електричній провідності розчину при вимірюванні з допомогою електродів площею 1 см², які розташовані на відстані 1 см один від одного:

$$\alpha = \frac{W \cdot l}{S} \quad (1.6.4)$$

Відношення l/S називають константою електролітичної комірки.

Питома електрична провідність залежить від температури, розчинника, властивості йонів і їх концентрації. Для дисоціації $AB \leftrightarrow A^{z^+} + B^{z^-}$:

$$\kappa = \alpha CF(z^+ u^+ + z^- u^-), \quad (1.6.5)$$

де α - ступінь дисоціації електроліта. Для сильних електролітів $\alpha \sim 1$,

C - молярна концентрація електроліта,

F - число Фарадея,

z^+ , z^- - заряд катіона та аніона,

u^+ , u^- - швидкість руху катіона та аніона при напруженості електричного поля 1 В/см.

Питома електрична провідність, віднесена до числа моль-еквівалентів іонів в 1 см³ розчину, називається еквівалентною електричною провідністю або рухливістю (λ):

$$\lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{C} = \kappa V, \quad (1.6.6)$$

де C - концентрація йонів, моль-еквівалентів/літр,

V – розбавлення – це об'єм розчину в см³, який при відстані між електродами 1 см містить 1 моль еквівалентів іонів.

У кондуктометричних методах аналізу вимірюваним параметром, який залежить тільки від складу розчину електроліту, є питома електрична провідність (κ) або електрична провідність (W), виміряна при незмінній константі електрометричної комірки (l/S). Константу електрометричної комірки зазвичай розраховують за формулою 1.6.5, вимірявши електричну провідність стандартного апровідність вимірюють кондуктометрами або розраховують за формулою 4.29, вимірявши опір між електродами (R) реохордним містком. В обох випадках до електродів прикладається змінна напруга. Під час вимірювань обидва електроди повинні повністю бути занурені в розчин.

Питома та еквівалентна електрична провідності залежать від властивості іонів та їх концентрації, температури і розчинника.

При низьких концентраціях електролітів зростання концентрації призводить до збільшення кількості носіїв заряду, що пропорційно збільшує електропровідність (рис. 1.6.1).

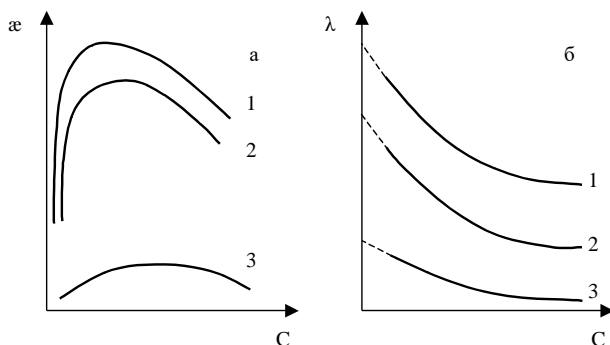


Рис. 1.6.1. Залежність питомої електричної провідності (а) і еквівалентної електричної провідності (б) від концентрації електролітів (1 – HCl , 2 – KOH , 3 – CH_3COOH).

При збільшенні концентрації зростання електропровідності відстає від лінійної залежності, що для слабких електролітів пов'язане зі зменшенням ступеню дисоціації (α), а для сильних електролітів - із збільшенням іонної сили розчину. При великих концентраціях посилюється міжіонна взаємодія і швидкість руху іонів продовжує зменшуватися внаслідок *катафоретичного і релаксаційного ефектів*. Катафоретичний ефект полягає в тому, що атмосфера протийонів, яка оточує кожний іон, рухається в протилежному напрямку і гальмує рух іону. Релаксаційний ефект пояснюється тим, що при русі іону його іонна атмосфера руйнується і створюється на новому місці. Ці ефекти призводять до того, що не тільки уповільнюється зростання електричної провідності, але інколи електрична провідність зменшується зі зростанням концентрації.

Збільшення концентрації електролітів призводить до зменшення еквівалентної електропровідності розчину (рис. 1.6.1,б). Для сильного 1-1 валентного електроліту її можна розрахувати за рівнянням Онзагера:

$$\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{\mu}, \quad (1.6.7)$$

де A - константа, яка залежить від температури, в'язкості розчину і діелектричної проникності розчинника,

μ - йонна сила розчину.

λ_0 - *гранична еквівалентна електрична провідність (гранична рухливість) - еквівалентна електрична провідність при безмежному розведенні*.

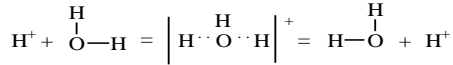
Гранична рухливість залежить від температури і природи розчинника. Вона визначається екстраполяцією залежності еквівалентної електропровідності від концентрації електроліта до перетину з віссю ординат.

Кольрауш встановив, що гранична еквівалентна електропровідність розчину електроліту є адитивною величиною і складається з граничних рухливостей катіонів і аніонів:

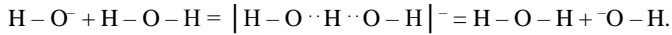
$$\lambda_0 = \lambda_+ + \lambda_- \quad (1.6.8)$$

Гранична еквівалентна електрична провідність є фізико-хімічною константою іонів у певному розчиннику при певній температурі і наводиться у довідниках.

Граничні рухливості різних іонів у водних розчинах для більшості іонів знаходяться в межах 40 – 70 См·см². Граничні рухливості Н⁺ та ОН⁻ дорівнюють 362 і 205 См·см² відповідно, що сильно відрізняється від рухливості інших іонів. Ця аномалія пояснюється естафетним механізмом передавання заряду цими іонами з утворенням водневих зв'язків:



або



З адитивності рухливостей і формули (4.33) можна вивести формулу для питомої електричної провідності розчину, який містить декілька іонів:

$$\kappa = \frac{1}{1000} \sum C_i \lambda_i \quad (1.6.9)$$

Електрична провідність і рухливість збільшуються зі збільшенням температури, бо зменшується в'язкість розчинника і збільшується швидкість теплового руху іонів:

$$\lambda_t = \lambda_{25} [1 + a(t - 25)] \quad (1.6.10)$$

де a - температурний коефіцієнт електричної провідності, який залежить від природи іонів і розчинника,

t - температура розчину, °С.

Для водних речовин цей коефіцієнт дорівнює 0,02 – 0,025. Для точних вимірювань, щоби виключити вплив температури, електрометричну комірку термостатують.

Електрична провідність і рухливість залежать від природи розчинника. А.М. Шкодиним встановлена залежність граничної рухливості від діелектричної проникності і в'язкості розчинника:

$$\lambda_0 = \frac{A}{\eta} \cdot e^{\frac{B}{D}}, \quad (1.6.11)$$

де A і B - константи,

η - в'язкість розчинника,

D - діелектрична проникність розчинника.

В неводних розчинах у більшості іонів рухливість менша ніж у водних.

Аналітичний сигнал кондуктометрії (W або κ) є одномірним і неселективним, його величина залежить від природи і концентрації всіх іонів, які

знаходяться в розчині (формула.1.6.9). Тому якісний аналіз цим методом проводити не можна.

Пряма кондуктометрія

Кількісний аналіз методом прямої кондуктометрії проводиться в таких випадках:

а). Аналіз бінарних розчинів. Бінарні розчини складаються з двох компонентів – розчинника і одного розчиненого електроліта. Наприклад, вода- H_2SO_4 , вода- $NaCl$, H_2SO_4 - SO_3 (олеум).

б). Аналіз псевдобінарних розчинів. Псевдобінарні розчини містять декілька електролітів, але за умовами їх використання змінюється концентрація одного електроліта, а концентрації інших електролітів постійні. Наприклад, водний розчин $NaCl$ - $NaOH$.

в). Контроль чистоти розчинника. Якщо чистий розчинник має низьку електричну провідність, наприклад, дистильована вода, а домішки електролітів електричну провідність різко збільшують, значення питомої електричної провідності характеризує чистоту розчинника.

У випадках а) і б) визначення концентрації електроліта проводять методом абсолютного калібрування, і тільки у випадку б) стандартні розчини необхідно готувати з врахуванням постійних концентрацій інших електролітів.

У випадку в) заздалегідь визначають, яка питома електрична провідність відповідає необхідній чистоті розчинника. Очистку проводять доти, поки питома електрична провідність очищеного зразка стане меншою визначеного значення. Цей варіант можна використати для контролю очистки стічних вод або для приблизного визначення загальної мінералізації технологічних і природних вод.

Переваги метода прямої кондуктометрії: простота, надійність, достатня точність результатів (1-2%), доступне обладнання. Недоліки: обмеженість об'єктів аналізу, вплив на результати забруднення сторонніми електролітами; при високих концентраціях результати можуть бути не однозначними.

Кондуктометричне титрування

Ширше застосування дістав метод кондуктометричного титрування, який полягає в побудові залежності електричної провідності розчину від об'єму титранта (кривої титрування) і визначенні точки еквівалентності за зломом на кривій титрування.

Розчин, який аналізують, вміщують в електрометричну комірку з перемішуючим пристроєм (магнітною мішалкою). Розчин титранта однаковими порціями додають в комірку і через деякий час записують електричну провідність розчину. Якщо титрування триває декілька хвилин, комірку можна не термостатувати. Для одержання точніших результатів і при тривалому титруванні електрометричну комірку термостатують. Щоб зменшити зміну електричної провідності розчину за рахунок розбавлення його титрантом, бажано використовувати титрант з більшою концентрацією, який подають з мікробюретки.

Злам на кривій титрування спотерігається, якщо одним з продуктів реакції титрування є малодисоційована сполука або відбувається перетворення іонів в молекулярну форму і навпаки.

Кислотно-основне титрування. При титруванні сильних і слабких кислот та основ малодисоціюючим продуктом є вода. Наприклад, для сильної кислоти:



До точки еквівалентності в розчині відбувається заміна рухливих іонів водню на малорухливі іони Kt^+ і електрична провідність зменшується. Після точки еквівалентності продовжується збільшення концентрації іонів Kt^+ і з'являється надлишок іонів гідроксиду, що призводить до збільшення електричної провідності. При титруванні слабких кислот, в залежності від силового показника кислоти, зменшення електричної провідності до точки еквівалентності буде не таким різким, як для сильних кислот, але після точки еквівалентності зростання кривої буде таким самим (рис. 4.11 (а, б, в)).

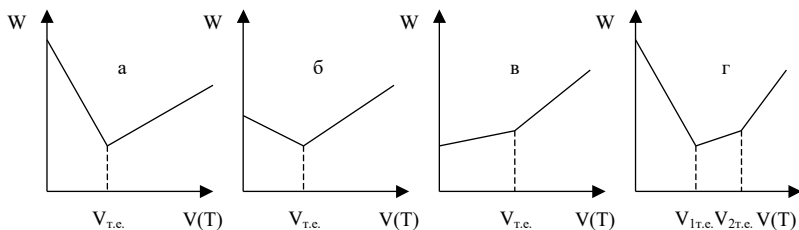
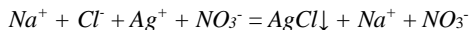


Рис. 1.6.2. Криві кондуктометричного титрування сильної кислоти (а), кислоти середньої сили (б), слабкої кислоти (в), суміші сильної і слабкої кислоти (г).

При титруванні суміші слабкої і сильної кислоти можливе фіксування двох точок еквівалентності, якщо різниця силових показників кислот перевищує 4 (рис. 1.6.2 г). Спочатку титрується сильна кислота до першої точки еквівалентності. Витрата титранта між першою і другою точкою еквівалентності відповідає титруванню слабкої кислоти.

Метод осадження. При утворенні малорозчинних сполук до точки еквівалентності теж відбувається заміна одних іонів іншими при однаковій їх концентрації. Наприклад:

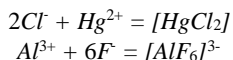


До точки еквівалентності іони хлору замінюються на іони нітрату, які мають дещо меншу рухливість, і електропровідність буде дещо зменшуватись. Після точки еквівалентності, завдяки збільшенню концентрації іонів срібла і нітрату, електропровідність буде суттєво збільшуватись.

Якщо в розчині присутні 2 іони, які утворюють малорозчинні сполуки з титрантом і відношення добутоків розчинності цих іонів більше 10^4 , то при суттєвій

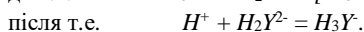
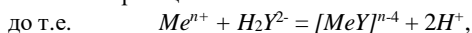
відмінності рухливостей протиіонів теж можлива фіксація двох точок еквівалентності.

Метод комплексоутворення. Утворення комплексних сполук супроводжується зменшенням кількості іонів в розчині і, відповідно, зменшенням електропровідності, наприклад:



Після точки еквівалентності електрична провідність збільшується через збільшення надлишку титранта.

При використанні найбільш широковживаного метода комплексонометрії відбуваються такі реакції:



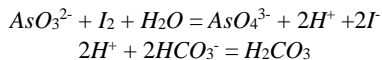
До т.е. кількість зарядів не змінюється, але з'являються більш рухливі іони водню і електрична провідність збільшується. Після т.е. іони водню зв'язуються з надлишком комплексону і електрична провідність зменшується.

Якщо комплексонометричне титрування проводять у присутності буферних розчинів, точку еквівалентності можна визначати при відмінності рухливостей іонів, які зв'язуються в комплекс і які накопичуються після точки еквівалентності. Якщо іони реагують з комплексом при різних значеннях рН, вони можуть бути окремо визначені в одному розчині.

Окисно-відновне титрування

Окисно-відновне кондуктометричне титрування практично неможливе, якщо реакція проводиться в сильно кислому або в сильно лужному середовищі (перманганатометрія, біхроматометрія). У цих випадках розчин має велику електричну провідність, яка в процесі титрування мало змінюється. Якщо ж реакція відбувається з достатньою швидкістю в середовищі близькому до нейтрального, зміна електричної провідності в точці еквівалентності стає достатньою для її фіксування.

Наприклад, при йодометричному визначенні арсенітів в присутності соди проходять такі реакції:



В результаті першої реакції утворюються рухливі іони I^- ($\lambda_0 = 79$), а іони H^+ зв'язують мало рухливі іони HCO_3^- ($\lambda_0 = 44$) і до точки еквівалентності електропровідність розчину збільшується. Після точки еквівалентності надлишок титранту (спиртовий розчин I_2) не змінює електропровідності.

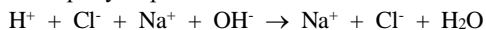
Точність кондуктометричного титрування залежить від характеру зламу кривої титрування в точці еквівалентності. При титруванні сильних кислот та основ до і після точки еквівалентності електрична провідність змінюється практично лінійно, і точка еквівалентності точно визначається за перетином цих прямих. В

інших випадках поблизу точки еквівалентності спостерігається більш-менш плавний перехід зумовлений недостатньо великим значенням константи рівноваги реакції титрування. В цьому випадку точку еквівалентності визначають за перетином прямих, проведених через точки досить віддалені від точки еквівалентності.

Кондуктометричне титрування легко піддається автоматизації. Зазвичай використовується подача титранта з постійною витратою і фіксуванням кривої титрування на діаграмній стрічці реєстратора. Точка еквівалентності титрування фіксується за часом, який пройшов від початку титрування до зламу на кривій титрування. Такий варіант аналізу називається *хронокондуктометричним титруванням*.

Перевагою кондуктометричного титрування є можливість проведення аналізу каламутних та забарвлених розчинів, використання різних титриметричних методів, визначення органічних і неорганічних сполук, диференційованного титрування сумішей декількох компонентів без розділення. Нижня межа визначуваних концентрацій – 10^{-4} моль/л при точності не менше 2 %.

Сильні кислоти (HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄ та інші) у водних розчинах практично повністю дисоційовані. Реакції їх нейтралізації розчинами сильних основ проходять кількісно, тому кондуктометричне визначення цих кислот можливе не тільки в концентрованих, але й у досить розведених (10^{-4} М) розчинах. Наприклад, реакція взаємодії розчину хлоридної кислоти з розчином NaOH проходить практично незворотно через утворення малодисоційованих молекул води:



$$\lambda_0 = 349,8 \quad 76,4 \quad 50,1 \quad 198,3 \quad 50,1 \quad 76,4$$

При титруванні до точки еквівалентності концентрація йонів H⁺ зменшується внаслідок зв'язування їх з йонами OH⁻ титранта, концентрація Cl⁻ не змінюється, концентрація Na⁺ збільшується. Відбувається заміна в розчині H⁺ на Na⁺ і загальна кількість зарядів не змінюється, але оскільки рухливість H⁺ значно більша рухливості Na⁺ (~ в 7 разів), електропровідність розчину суттєво зменшується. Після точки еквівалентності в розчині концентрація H⁺ дуже мала, а концентрації Na⁺ і OH⁻ збільшуються. Це призводить до різкого зростання електропровідності внаслідок збільшення загальної концентрації йонів і високої рухливості OH⁻.

Графічним методом на кривій титрування (рис. 1.6.2 а) встановлюють точку еквівалентності і відраховують кількість мілілітрів розчину NaOH, який витрачений на титрування кислоти.

Обладнання та реактиви

1. Установа для кондуктометричного титрування: кондуктометр N5721, кондуктометричні електроди, електрометрична комірка, магнітна мішалка, бюретка.
2. Стандартний розчин натрій гідроксиду (~0,1 М).
3. Розчин сильної кислоти (0,01 ÷ 0,05 н).

Порядок виконання роботи

1. За схемою установки для кондуктометричного титрування наведеною на рис. 1.6.3.
2. Розчин кислоти невідомої концентрації наливають в електрометричну комірку, яка складається з хімічної склянки 1 і вміщеного в неї магніта 2. Оскільки титрування відбувається швидко, термостатування комірки не проводиться. У склянці розміщують досліджуваний розчин кислоти, ставлять на магнітну мішалку 3 і занурюють у розчин електроди 4 (графітові – N-5981 або платинові). Електроди повинні бути занурені так, щоб рівень рідини був приблизно на 1 см вище оголеної частини електродів (у разі необхідності додають дистильовану воду).
3. Вмикають живлення електромішалки і регулюють її на помірне обертання магніта. Заповнюють бюретку 5 стандартним розчином NaOH і встановлюють рівень розчину на позначку «0». Закріплюють бюретку в штативі 6 по центру комірки і під'єднують вилку електродів до кондуктометра.
4. Вмикають кондуктометр в мережу електричного струму і вимірюють електричну провідність згідно з інструкцією.

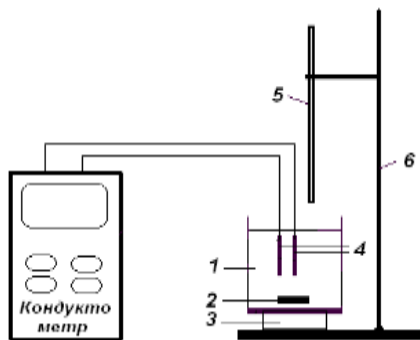


Рис. 1.6.3. Схема установки

Відраховують і записують у таблицю покази кондуктометра W за шкалою 0 – 100 при об'ємі титранта 0 мл.

5. До розчину кислоти додають із бюретки по 0,5 мл розчину NaOH. Після встановлення стабільних показників значення електропровідності записують у таблицю:

| <i>№</i> | <i>V(NaOH), мл</i> | <i>W, ум. одиниці</i> |
|----------|--------------------|-----------------------|
| | | |

6. Спочатку електрична провідність зменшується, а потім збільшується. Титрування припиняють після вимірювання 4 – 6 значень від початку збільшення електропровідності.

7. Після закінчення титрування вимикають живлення мішалки і кондуктометра. Від'єднують електроди від кондуктометра, виймають їх з електрометричної комірки, виливають із неї розчин, споліскують комірку і магніт дистильованою водою.

Оброблення даних та аналіз отриманих результатів

За отриманими даними будують графік у координатах $W - V(\text{NaOH})$ і розраховують вміст кислоти (мг) у розчині:

$$m(\text{HCl}) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(\text{HCl}).$$

Контрольні запитання

1. На чому базується метод кондуктометрії?
2. Опишіть методику вимірювання електропровідності розчинів електролітів.
3. Як методом кондуктометрії визначити ступінь і константу іонізації слабкого електроліту?
4. Що таке молярна електрична провідність?
5. Визначіть добуток розчинності електроліту методом кондуктометрії.
6. Поясніть графічну залежність питомої електричної провідності від концентрації сильного та слабкого електролітів.
7. Як впливають розведення та температура на ступінь і константу дисоціації слабкого електроліту?

Класифікація електрохімічних методів аналізу.

Література: [1], [2],[5].

Лабораторна робота №1.3

Визначення натрій тіосульфату кулонометричним титруванням електрогенерованим йодом

Мета і завдання роботи: оволодіти методом кулонометричного титрування з практичними навиками проведення аналізу речовин, що ґрунтуються на вимірюванні кількості електрики, яка витрачається на електрохімічну реакцію.

Основні теоретичні відомості

В основі кулонометрії лежать закони електролізу — закони Фарадея.

1. Маса речовини, що вступила в електродну реакцію або виділилася в результаті її проходження, пропорційна кількості затраченої електрики.

2. Однакові кількості електрики виділяють з різних хімічних сполук маси речовини, які пропорційні молярним масам їх електрохімічних еквівалентів.

Математично закони Фарадея описуються формулами

$$m = kQ, \quad (2.1) \quad k = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n}, \quad (2.2)$$

$$Q = I \cdot t, \quad (2.3) \quad m = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n} \cdot Q = \frac{I \cdot t \cdot M}{F \cdot n} = \frac{I \cdot t \cdot M}{96500 \cdot n}, \quad (2.4)$$

де m — маса визначуваної речовини, г; M — молярна маса речовини, г/моль; n — число електронів; I — сила струму, А; t — тривалість електролізу, с; F — постійна Фарадея, 96500 Кл/моль-екв.

Аналітичним сигналом кулонометричних методів аналізу є кількість електрики, яка витрачається на електроліз аналізованої або допоміжної речовини. Необхідною умовою кулонометричних визначень є відсутність побічних електрохімічних реакцій (100 %-й вихід за струмом):

$$\eta = \frac{m_{\text{практ.}}}{m_{\text{теор.}}} \cdot 100\%$$

Залежно від того, які електрохімічні процеси відбуваються в розчині, розрізняють пряму кулонометрію і непряму (кулонометричне титрування).

Кулонометричний аналіз можна проводити при заданому постійному потенціалі (потенціометрична кулонометрія) або при постійній силі струму (амперометрична кулонометрія).

Пряму (потенціометричну) кулонометрію можна використовувати для визначення тільки електродноактивних речовин, тобто здатних окиснюватись на аноді або відновлюватись на катоді.

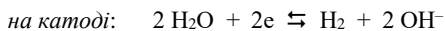
Широко використовується непряма (амперометрична) кулонометрія, яку називають кулонометрією з електрогенеруванням реагента, або кулонометричним

титруванням. Електроліз здійснюється при постійній силі струму ($I \approx 10^{-5} \text{ A}$) з використанням допоміжної речовини, з якої на катоді чи аноді генерується (утворюється) реагент, що зразу ж хімічно взаємодіє з аналізованою речовиною. Методом кулонометричного титрування можна визначати малі кількості як електродноактивних, так і неелектродноактивних речовин, наприклад; Cu^{2+} , O_2 , Al^{3+} , U^{4+} , U^{6+} , Ce^{4+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, I^- , Br^- , Cl^- , Br_2 , I_2 , мінеральні та органічні кислоти і основи з $\text{pK} \geq 7$ та ряд інших речовин.

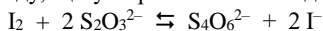
Кінець електрохімічної реакції (електролізу) встановлюють потенціометрично, амперометрично або індикаторним методом. Чутливість методу визначається чутливістю способу індикації кінця титрування (до $\sim 10^{-9} \text{ г}$), точністю вимірювання часу та сили струму. Похибка визначення складає $0,1\text{--}0,01 \%$.

Кулонометричний аналіз має ряд суттєвих переваг порівняно з іншими фізико-хімічними методами: надійність визначення як малих, так і великих кількостей речовини з високою точністю і відтворюваністю, легкість автоматизації, можливість використання нестійких реагентів, виключення стандартних розчинів, швидкість визначення.

Електроліз проводять при постійній силі струму. При цьому на електродах відбуваються такі реакції:



Молекули йоду, що утворюються на аноді, одразу ж реагують з тіосульфат-іонами:



Вільний йод починає нагромаджуватися в розчині тільки після того, як весь натрій тіосульфат окисниться йодом. Момент закінчення реакції встановлюють індикаторним методом — за допомогою крохмалю, який забарвлюється в синій колір внаслідок взаємодії з йодом.

Реакція проходить в слабкислому або нейтральному середовищі в присутності фосфатного буферного розчину з $\text{pH} = 6,47$. Для збільшення електричної провідності розчину додають натрій сульфат.

Обладнання та реактиви

1. Прилад для кулонометричного титрування (амперостат).
2. Електролітична комірка з двома платиновими електродами, розділеними пористою перегородкою.
3. Розчини: KI , $0,1 \text{ M}$; Na_2SO_4 , $0,15 \text{ M}$; фосфатний буферний розчин з $\text{pH} 6,47$; свіжий розчин крохмалю, 1% -ий; розчин $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
4. Секундомір.

Порядок виконання роботи

1. Роботу проНа рис. 7 зображена схема установки для кулонометричного титрування.

Установку готують до роботи згідно з інструкцією до неї.

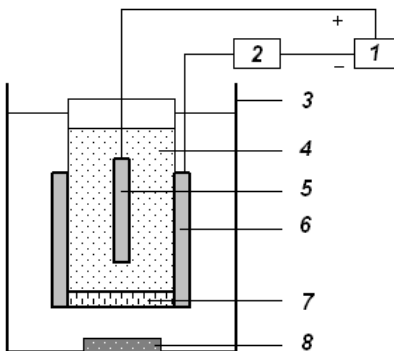


Рис. 7. Схема установки для кулонометричного титрування:

1 - джерело пост. ел-ного струму; 2 - вимірюючий пристрій; 3 - стакан для електролізу; 4 - допоміжна камера; 5 - катод (Pt); 6 - анод у вигляді сітки (Pt); 7 - скляна перегородка; 8 - магнітна мішалка.

2. В стакан для електролізу місткістю 150 мл (анодний простір) вносять певний об'єм розчину натрій тіосульфату, 10 мл 0,1М розчину KI, 30 мл 0,15М розчину Na_2SO_4 , 30 мл фосфатного буферного розчину, 3 мл розчину крохмалю і опускають магнітик для перемішування.

3. Циліндричний посуд з пористим дном і прикріпленим ззовні сітчастим платиновим електродом (анодом) заповнюють сумішшю Na_2SO_4 і фосфатного буферного розчину, взятих у співвідношенні 1:1 (достатньо 5мл:5мл) та опускають в нього платиновий електрод (катод).

4. Стакан з розчином ставлять на магнітну мішалку. В стакан занурюють посуд з пористим дном і електродами так, щоб вони не торкались магнітика, який знаходиться на дні стакана.

5. Під'єднують електроди до клем приладу відповідно до їх полярності (анод до «+», катод до «-»).

6. Вмикають магнітну мішалку, встановлюють середню швидкість перемішування. Одночасно вмикають секундомір і переводять тумблер з положення «Калібр» в положення «Вимір». Як тільки з'явиться слабке синє забарвлення розчину в стакані,

вимикають секундомір і припиняють електроліз, переводячи тумблер в положення «Калібр».

7. Записують тривалість електролізу t_1 . Вимикають магнітну мішалку, виймають і промивають ззовні посудину з пористим дном і сітчастий електрод, не виливаючи з посудини розчин. Із стакана розчин виливають, промивають його і магнітик дистильованою водою.

8. Для виключення індикаторної похибки (час електролізу, що затрачений на виділення індикаторної кількості йоду) ведуть повторно електроліз при цій же силі струму з такими ж кількостями всіх реактивів, за винятком натрій тіосульфату. Замість натрій тіосульфату в стакан додають 10 мл дистильованої води. Проводять дослід аналогічно попередньому і записують час t_2 , який витрачається на генерування на аноді індикаторної кількості йоду. Вимикають прилад у зворотньому порядку. Вимикають магнітну мішалку, промивають дистильованою водою електроди, посудину з пористим дном і стакан.

Оброблення даних та аналіз отриманих результатів

Масу натрій тіосульфату в розчині розраховують за формулою:

$$m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = \frac{I \cdot (t_1 - t_2) \cdot M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{F \cdot n} \cdot 10^3,$$

де m — маса натрій тіосульфату, мг; $M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 248,19$ г/моль; I — сила струму, А; t_1, t_2 — тривалість електролізу в присутності натрій тіосульфату і без нього, відповідно, с; $F = 96500$ Кл/моль; $n = 1$ — число електронів; 10^3 — множник для перерахунку маси з грамів у міліграми.

Контрольні запитання

1. Виведіть рівняння Бугера-Ламберта-Бера і поясніть його зміст.
2. Розкрийте фізичний зміст коефіцієнта світлопоглинання.
3. Як вибрати необхідний світофільтр і кювету в спектрофотометрії?
4. Переваги та недоліки методу колориметричного аналізу.

Література: [1], [2],[5].

МОДУЛЬ 2. ХРОМАТОГРАФІЯ. СПЕКТРАЛЬНІ ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Лабораторна робота 2.1.

Визначення вмісту органічних речовин в промислових стічних водах методом газо-рідинної хроматографії

Мета і завдання роботи: оволодіти методом газо-рідинної хроматографії з практичними навикати проведення експериментальних досліджень, що ґрунтуються на відмінності у сорбційних чи міграційних властивостях компонентів суміші в динамічних умовах і є процесами фізико-хімічного розділення компонентів рухомої фази при її русі вздовж нерухомої.

Основні теоретичні відомості

Розділення багатокомпонентних сумішей можна здійснювати різними процесами хімічної технології: ректифікацією, екстракцією, дробною кристалізацією і іншими. Однак, ці методи незручні для використання в умовах аналітичних лабораторій. Широке застосування в аналітичній практиці одержали *хроматографічні методи аналізу, які ґрунтуються на хроматографічних методах розділення.*

Необхідними умовами розділення є відмінність сорбційних або міграційних властивостей визначуваних компонентів і рух однієї фази вздовж іншої.

Існує багато варіантів здійснення хроматографічного аналізу, які класифікуються за наступними чотирма ознаками:

I. *За агрегатним станом рухомої та нерухомої фаз.*

| рухома фаза | нерухома фаза | назва методу |
|-------------|---------------|--|
| газ | тверда | газоадсорбційна |
| газ | рідка | газова, газоадсорбційна |
| рідина | тверда | рідинна, рідинна |
| рідина | рідка | адсорбційна рідинна, рідинна розподільча |

II. *За природою елементарного акту, відповідального за процес розділення.*

1) *Сорбція* - поділяється на два види: *адсорбція і абсорбція.*

а) *Адсорбція* - концентрування компонентів на поверхні розділу між газовою або рідкою фазою і твердою фазою (тверда фаза називається *адсорбентом*).

Наслідком цього є поглинання адсорбентом частини розчиненої речовини або газу з об'єму розчину або газової суміші.

Залежність кількості поглинутої речовини від парціального тиску газу в суміші подається ізотермою адсорбції. Математично ця залежність описується рівнянням Ленгмюра (рис. 1.3.1).

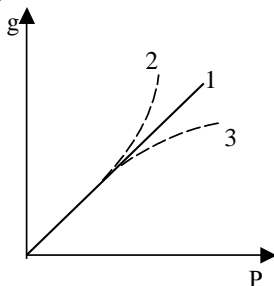


Рис. 1.3.1. Ізотерма адсорбції Ленгмюра.

На прямолінійній ділянці кривої 1:

$$g = kmP, \quad (1.3.1)$$

де g - маса поглинутої речовини, г;

k - константа Генрі, Па^{-1} ;

m - маса адсорбента, г;

P - парціальний тиск газу, який поглинається, Па.

Константа Генрі залежить від властивостей речовини і адсорбента, питомої поверхні адсорбента і температури. При збільшенні спорідненості матеріалу сорбента і речовини k зростає, а при збільшенні температури - зменшується. На початковій ділянці k не залежить від парціального тиску. В деяких випадках, особливо при високому тиску, k може залежати від тиску. Спостерігається відхилення від закону Генрі як позитивне (k зростає зі збільшенням P , крива 2), так і негативне (k зменшується зі зростанням P , крива 3).

На явищі адсорбції ґрунтується промисловий процес адсорбційного розділення речовин.

б) *Абсорбція* - розподіл речовини між газовою і рідкою фазами. При досягненні рівноваги концентрація речовини в розчині (C_p) залежить від концентрації (C_s) або парціального тиску (P_s) компонента в газі. Дослідження цього процесу показало, що ця функціональна залежність є прямолінійною $C_p = kP_s$, де k - коефіцієнт пропорційності, який називається константою Рауля і залежить від характеристик рідкої і газової фаз та температури.

На цьому явищі ґрунтуються промислові процеси виділення і розділення - *абсорбція і ректифікація*.

2) *Розподіл розчиненої речовини між двома рідкими фазами, які не змішуються* (рис. 1.3.2).

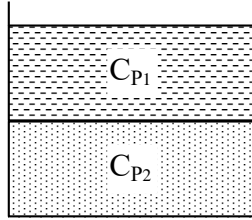


Рис. 1.3.2. Розподіл розчиненої речовини між двома рідинами, які не змішуються.

Відношення рівноважних концентрацій речовини в кожній з цих фаз є постійною величиною: $C_{p1}/C_{p2} = k$, де k - коефіцієнт розподілу. Величина k залежить від властивостей обох рідких фаз, спорідненості речовини до молекул цих фаз і температури. На принципі розподілу ґрунтується промисловий процес виділення і розділення компонентів - *екстракція*.

3) *Йонний обмін* - ґрунтується на протіканні реакції обміну йонів між рухомою і нерухомою фазами. Звичайно нерухома фаза – це тверда малорозчинна сполука, здатна обмінювати свої йони на йони рідкої рухомої фази. У більшості випадків це органічні полімери, які містять функціональні групи кислотного або лужного характеру ($-COOH$, $-SO_3H$, $-NH_2$,...).

4) *Утворення малорозчинних сполук компонентів рухомої фази з речовинами, які входять до складу нерухомої фази*. Рівноважна концентрація речовини в рухомій фазі залежить від добутку розчинності утвореної малорозчинної сполуки.

5) *Міграція* - ґрунтується на різній затримці речовин рухомої фази в порах нерухомої фази, куди вони потрапляють за рахунок броунівського руху (міграції). Ступінь затримки залежить від розмірів молекул рухомої фази і розміру пор нерухомої.

У всіх цих випадках, незалежно від механізму елементарного акту, речовина розподіляється між двома фазами. Якщо різні речовини мають різні властивості (різне k), вони по-різному розподіляються між рухомою і нерухомою фазами.

III. *За способом переміщення рухомої фази вздовж нерухомої.*

1. *Фронтальний* - об'єкт аналізу подається безперервно через шар нерухомої фази і сам є рухомою фазою.

2. *Витіснювальний* - в нерухома фаза вноситься порція об'єкту аналізу. Ця порція витискається через шар нерухомої фази речовиною, яка сорбується сильніше, ніж компоненти об'єкту аналізу.

3. *Проявний (елюентний)* - в безперервний потік рухомої фази, яка практично не сорбується (елюента), вноситься порція об'єкту аналізу. Елюент захоплює частину компонентів об'єкту аналізу, яка знаходиться в рівновазі між ним і

нерухомою фазою, і просуває їх вздовж нерухомої фази. Це приводить до розділення суміші на окремі компоненти.

IV. *За апаратним оформленням або за способом розміщення нерухомої фази:*

1. *Колоночна* – нерухомою фазою у вигляді гранул діаметром 0,1-0,5 мм заповнюють трубку діаметром 2-6 мм і довжиною декілька метрів. Якщо нерухома фаза – рідина, вона наноситься на поверхню і в пори гранул інертного носія. Варіантом колоночної хроматографії є *капілярна*, коли рідка фаза наноситься на внутрішню стінку капіляра діаметром 0,1-0,5 мм і довжиною до 100 і більше метрів.

2. *Площинна* – використовується при рідкій нерухокій фазі:

а) *тонкошарова* – нерухома фаза наноситься тонким шаром на скляну або алюмінієву пластину (сілуфоль, алуфоль).

б) *паперова* – нерухома фаза – спеціальний хроматографічний папір (типу фільтрувального), просочений відповідними реактивами.

У площинній хроматографії рух рухомої рідкої фази здійснюється завдяки капілярним силам.

Кожен хроматографічний метод аналізу характеризується за цими чотирма ознаками.

Прилади, за допомогою яких виконується колоночне хроматографічне розділення сумішей і їх аналіз, називаються *хроматографами*. В залежності від агрегатного стану рухомої фази вони поділяються на *газові* та *рідинні*.

Найширше застосування для аналізу органічних речовин дістала газова хроматографія (газоадсорбційна і газорідинна, колоночна, проявного типу). Поняття газової хроматографії об'єднує всі варіанти, в яких рухомою фазою є гази або речовини в паровому стані. Біля 50 % всіх хроматографічних аналізів виконується з використанням газової хроматографії.

Принципова схема газового хроматографа

Кожен газовий хроматограф складається з таких блоків.

1. *Джерело газу-носія*. Призначення – постачання, очищення, регулювання та вимірювання витрати газу-носія (елюента).

2. *Дозатор проби*. Призначення – введення в потік газу-носія порції аналізованої суміші. Суміш може бути газоподібна, рідка або тверда. В двох останніх випадках вона повинна переводитися в пароподібний стан перед змішуванням з газом-носієм за допомогою електронагріву.

3. *Хроматографічні колонки*. Призначення – розділення багатокомпонентної суміші на бінарні суміші газу-носія з розділеними компонентами аналізованої суміші. Інколи розділення компонентів повинно проходити при підвищених температурах. У цьому випадку блок хроматографічних колонок комплектується системою термостатування.

4. *Детектор* – пристрій, який перетворює склад суміші, що поступає в нього з хроматографічної колонки, в переважно електричний сигнал. Блок детекторів також обладнується термостатом.

5. *Ресстратор*. Призначення – записувати сигнал детектора у графічному чи цифровому вигляді.

Схема рідинних хроматографів складається з тих самих основних блоків, тільки в газових хроматографах рухома фаза (газ-носії) постачається компресорами або з балонів зі стисненими газами, а в рідинних хроматографах рідка рухома фаза подається за допомогою насосів.

Теоретичні основи хроматографічного розділення

Специфічність процесу хроматографічного розділення суміші полягає в багаторазовому повторенні актів сорбції і десорбції, розчинення і виділення компонентів рухомої фази при її русі вздовж нерухомої.

Завданням теорій хроматографічного розділення є встановлення законів руху компонентів аналізованої суміші в хроматографічній колонці і визначення факторів, які впливають на його ефективність.

3.3.1. Теорія рівноважної газової хроматографії.

Теорія рівноважної газової хроматографії виходить із припущення, що при русі газової суміші крізь шар нерухомого сорбента в кожній точці рівновага сорбції встановлюється миттєво.

Розглянемо тонкий шар сорбента Δx між перетинами 1 і 2 (рис. 1.3.3), як однорідне середовище та опишемо його масообмін, пов'язаний з переносом речовини газом-носієм та переносом його між фазами за рахунок процесів сорбції і десорбції. При миттєвому встановленні сорбційної рівноваги можна використати метод матеріального балансу. При проходженні газу між перетинами 1 і 2 за час $\Delta \tau$ зона i -того компонента пересувається на відстань Δx_i , зміна кількості речовини в газі дорівнює зміні кількості речовини в нерухомій фазі. Якщо об'ємна витрата газу W , площа поперечного перерізу S , концентрації i -ої речовини в газі і нерухомій фазі відповідно C_{i1} і C_{i2} та a_{i1} і a_{i2} , то рівняння матеріального балансу має такий вигляд:

$$W \cdot (C_{i1} - C_{i2}) \cdot \Delta \tau = (a_{i1} - a_{i2}) \cdot \Delta x_i \cdot S; \quad W \cdot \Delta C_i \cdot \Delta \tau = \Delta a_i \cdot \Delta x_i \cdot S \cdot$$

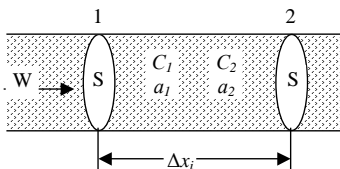


Рис. 1.3.3. Схема проходження газу в хроматографічній колонці.

Оскільки $\Delta x_i / \Delta \tau = u_i$ – лінійна швидкість руху фронту речовини вздовж нерухомої фази, з рівняння (3.2) одержимо:

$$u_i = \frac{W \cdot \Delta C_i}{S \cdot \Delta a_i}, \quad (1.3.2)$$

$W/S = u_r$ – лінійна швидкість руху газу-носія. При лінійній ізотермі сорбції $\square a_i/\square C_i$ є постійна величина, яка дорівнює K_{0i} – загальному коефіцієнту Генрі. Він дорівнює відношенню кількостей речовини в одиниці об'єму нерухомої і рухомої фаз. Тоді

$$u_i = \frac{u_r}{K_{0i}}. \quad (1.3.3)$$

Таким чином, у випадку лінійної рівноважної хроматографії рух фронту речовини відбувається з постійною швидкістю, яка залежить від коефіцієнта Генрі. При наявності в суміші компонентів з різними коефіцієнтами Генрі, вони будуть рухатися з різними швидкостями і на виході з колонки з'являться окремо, тобто розділяться.

Згідно теорії лінійної рівноважної хроматографії через деякий час після введення проби на виході з колонки з'являються зони речовин у вигляді прямокутних ділянок в порядку збільшення коефіцієнтів Генрі (рис. 1.3.4 (а)). Насправді, просування прямокутної зони супроводжується виникненням градієнту концентрації як попереду фронту, так і після нього.

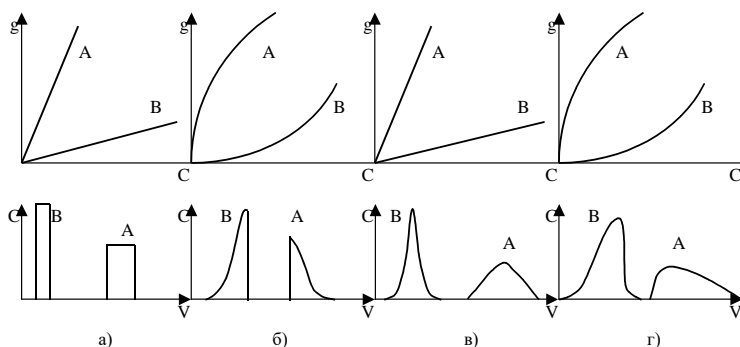


Рис. 1.3.4. Форми ізотерми сорбції і відповідні їм контури зон, що відповідають різним теоріям газової хроматографії.

- а) – ідеальна рівноважна хроматографія;
- б) – неідеальна рівноважна хроматографія;
- в) – ідеальна рівноважна хроматографія з врахуванням дифузії;
- г) – неідеальна рівноважна хроматографія з врахуванням дифузії.

Градієнт концентрацій є рушійною силою молекулярної дифузії, яка призводить до розмивання переднього і заднього фронтів речовин, внаслідок чого зони мають вигляд не прямокутний а дзвоноподібний.

Розв'язок рівняння лінійної рівноважної хроматографії з врахуванням повздовжньої дифузії з коефіцієнтом дифузії D призводить до гаусівського розподілу концентрацій і такої форми хроматографічного піка:

$$C = C_{\max} \cdot e^{-\frac{(X-X_0)^2 K_{0i}}{4Dt}}, \quad (1.3.4)$$

де X – абсциса точки з концентрацією C ;

X_0 – абсциса точки з максимальною концентрацією речовини C_{\max} ;

t – час від моменту введення проби.

Хроматограма суміші з врахуванням дифузії, наведена на рис. 1.3.4(е), має вигляд симетричних піків. У випадку нелінійної ізотерми сорбції форма піків стає несиметричною (рис. 1.3.4(б,з)).

3.3.2. Теорія нерівноважної хроматографії.

У реальному процесі акти сорбції складаються з двох стадій: доставки речовини з об'єму газової фази до поверхні сорбента та проникнення речовини з поверхні всередину сорбента. Перша стадія пов'язана з дифузією речовини в газі і називається стадією *зовнішньої дифузії*. Друга пов'язана з дифузійною масопередачею всередині твердого або рідкого сорбента і називається *внутрішньою дифузією*. Швидкість цих стадій є обмеженою, що призводить до уповільнення встановлення рівноваги і додаткового розмивання хроматографічних піків.

Крім цього, додаткове розмивання хроматографічних піків зумовлене такими процесами:

- вихровою дифузією, пов'язаною з тим, що молекули речовин з різних місць поперечного перерізу колонки, просуваючись крізь шар зерен сорбента, рухаються не паралельно осі колонки а різними шляхами, обминаючи зерна;
- динамічною дифузією, яка зумовлена різною швидкістю газу всередині колонки і біля її стінки (стіночний ефект). Це викликає поперечний дифузійний потік і розмивання піку.

Вплив цих ефектів на розмивання піків залежить від швидкості газу-носія, коефіцієнта дифузії в газі, коефіцієнта дифузії в рідкому сорбенті, товщини рідкої фази на поверхні твердого носія, діаметра зерна сорбента, діаметра колонки.

Вплив всіх факторів, які викликають розмивання хроматографічної зони, можна врахувати за допомогою *ефективного коефіцієнта дифузії* ($D_{\text{еф}}$), який є сумою ефектів, зумовлених окремими процесами, переліченими вище. Таким чином, форма хроматографічного піка з врахуванням нерівноважності може бути розрахована за формулою 3.5 при підстановці $D_{\text{еф}}$ замість D :

$$C = C_{\max} \cdot e^{-\frac{(X-X_0)^2 K_{0i}}{4D_{\text{еф}}t}}. \quad (1.3.5)$$

3.3.3. Теорія тарілок.

Теорія тарілок – одна з перших теорій розмивання хроматографічного піка, запропонована Мартіном та Сінджем. Теорія тарілок припускає, що колонка по довжині висоти складається з дискретних шарів сорбента, які називаються тарілками. Рухом фаза між тарілками просувається миттєво, зупиняючись на час, необхідний для встановлення сорбційної рівноваги.

Шар сорбента, на якому за певний час встановлюється рівновага між рухомою і нерухомою фазами, називається теоретичною тарілкою, а висота цього шару (H) називається висотою, еквівалентною теоретичній тарілці (ВЕТТ). Якщо загальна довжина колонки L , то вона складається з n теоретичних тарілок:

$$n = \frac{L}{H} \quad (1.3.6)$$

В результаті такого переміщення речовина "розмивається" по ряду тарілок. В середині цього ряду концентрація визначуваної речовини максимальна. Чим менше відношення кількості тарілок, на яких "розмивається" речовина, до загальної кількості тарілок, які пройшла речовина, тим ефективніша колонка.

Заміна реального безперервного процесу багаступеневим дозволяє вивести рівняння форми хроматографічного піка. При достатньо великій кількості тарілок ($n > 100$), розподіл концентрації речовини по довжині колонки призводить до рівняння Гауса:

$$C = C_{\max} \cdot e^{-\frac{(X-X_0)^2}{2LH}}, \quad (1.3.7)$$

де X – довжина колонки з концентрацією C ;

X_0 – довжина колонки з концентрацією C_{\max} .

Форма хроматографічного піка, розрахована за цією формулою, наведена на рис. 1.3.5.

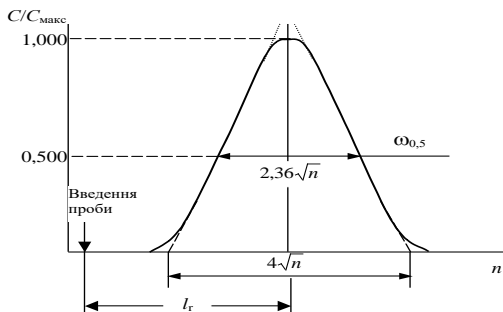


Рис. 1.3.5. Форма хроматографічної зони за теорією тарілок.

Ширина піка, виміряна як відстань між точками перетину дотичних в точках перегину з базовою лінією, дорівнює: $\omega = 4\sqrt{n}$. (1.3.8)

Зручніше вимірювати ширину піка як відстань між точками перетину лінії, проведеної паралельно базовій лінії на рівні половини висоти з хроматограмою в одиницях кількості тарілок:

$$\omega_{0,5} = 2,36\sqrt{n} \quad (1.3.9)$$

Оскільки відстань утримування в одиницях кількості тарілок $l_r = n$, з рівняння 3.9 випливає:

$$n = 5,55 \left(\frac{l_r}{\omega_{0,5}} \right)^2; \quad H = \frac{L}{n}.$$

Відносне розмивання піка, яке характеризує ефективність колонки, $\square_{0,5}/n$ обернено пропорційне \sqrt{n} . При однаковій довжині колонок ефективнішою є та, яка має більше тарілок, тобто має меншу величину ВЕТТ.

Порівнюючи формулу (1.3.8) з формулою розподілу концентрацій в хроматографічному піці, виведеною з теорії лінійної нерівноважної хроматографії (1.3.6) бачимо, що вони тотожні при умові

$$4D_{\text{eff}}t = 2LHK_{0i} \quad (1.3.10)$$

Оскільки $L/t = u_i$ і враховуючи формулу (3.4), одержимо:

$$H = \frac{2D_{\text{eff}}}{u_r}. \quad (1.3.11)$$

Рівняння (3.11) зв'язує ефективний коефіцієнт дифузії D_{eff} з висотою, еквівалентною теоретичній тарілці, і дозволяє окреслити фактори, від яких вона залежить.

Залежність ВЕТТ від швидкості газу-носія описується рівнянням Ван-Деемтера:

$$H = A + \frac{B}{W} + C \cdot W, \quad (1.3.12)$$

де A - складник, який визначається вихровою дифузією. При збільшенні діаметра зерна нерухомої фази цей складник збільшується;

B - коефіцієнт, який відображає вплив повздовжньої дифузії. Він залежить від природи газу-носія і пропорційний коефіцієнту молекулярної дифузії;

C - коефіцієнт, який відображає вплив дифузійної масопередачі і динамічної дифузії. Він залежить від в'язкості, коефіцієнта дифузії рідкої нерухомої фази, діаметра зерна і діаметра колонки.

W – швидкість газу-носія.

Графічне зображення рівняння Ван-Деемтера представлено на рис. 1.3.6. Оптимальне значення швидкості газу-насія відповідає мінімуму на цій кривій і може бути визначене експериментально.

Величина ВЕТТ для аналітичних хроматографічних колонок може бути від десятих часток міліметра до декількох міліметрів. При довжині колонки декілька метрів кількість теоретичних тарілок в колонці може досягати кількох тисяч. Для капілярних колонок кількість тарілок складає десятки і навіть сотні тисяч.

Теорії хроматографії розглядають поведінку речовини і розподіл її концентрації всередині колонки. Газові хроматографи дають можливість фіксувати сигнал, який залежить від складу елюента на виході з колонки на рухомій паперовій стрічці (діаграми).

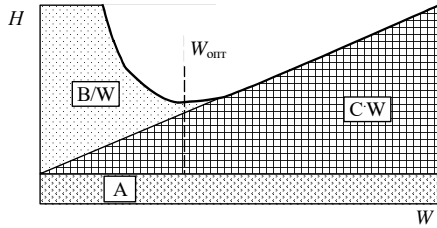


Рис. Графік залежності висоти, еквівалентної теоретичній тарілці (H), від швидкості руху газу-носія (W).

Хроматограма та її характеристики

При відсутності проби через колонку проходить тільки газ-носіє і реєстратор настроюється таким чином, що перо самописця виписує пряму лінію, паралельну краю діаграми. Ця пряма називається *базовою лінією*. Після введення за допомогою дозатора порції аналізованої суміші, вона проходить крізь шар нерухомої фази. Якщо компоненти суміші мають різні сорбційні властивості, вони просуваються вздовж колонки з різними швидкостями і через деякий час з колонки будуть виходити бінарні суміші газу-носія з розділеними компонентами суміші. Зміна складу газу викличе відхилення пера самописця від базової лінії, і вихід компонентів буде зафіксовано у вигляді хроматографічних піків (рис. 1.3.7).

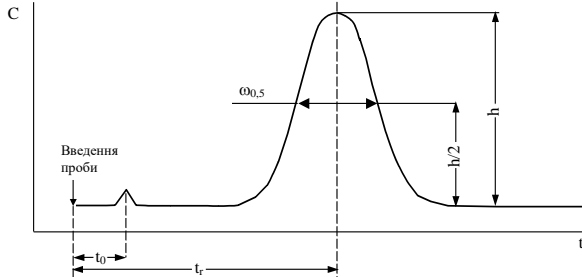


Рис. 1.3.7. Хроматограма та її характеристики.

Діаграма, на якій зафіксовано сигнал детектора від моменту введення проби до виходу останнього компонента проби називається хроматограмою.

Хроматограма є аналітичним сигналом у хроматографічних елюентних методах аналізу.

Це є двовірний сигнал, який має такі параметри.

1. Параметри затримання інертного компонента.

а) Час затримання інертного компонента (t_0) - час, який проходить від моменту введення проби до виходу речовини, яка не має сорбційної здатності до

нерухомої фази ($K = 0$). В цьому випадку речовина рухається із швидкістю газу-носія і проходить об'єм колонки, вільний від нерухомої фази:

$$t_0 = V_0/W, \quad (1.3.13)$$

де V_0 - вільний об'єм колонки;

W - об'ємна швидкість газу-носія.

б) *Об'єм затримання інертного компонента (вільний об'єм колонки – об'єм газу-носія, який проходить крізь колонку від моменту введення проби до виходу інертної речовини:*

$$V_0 = t_0 W. \quad (1.3.14)$$

Зазвичай вільний об'єм колонки розраховують за цією формулою, вимірявши W та t_0 . Величину W вимірюють, під'єднуючи пінний витратомір до виходу елюата з детектора. Час затримання (t) вимірюють секундоміром від моменту введення проби до виходу максимуму піка. Час затримання зручно розраховувати за відстанню затримання, виміряною на діаграмі від введення проби до максимуму піка (l), і швидкістю руху діаграмної стрічки (U), $t = l/U$.

2. Параметри затримання компонента суміші.

а) *Час затримання компонента (t_r)* - час, який проходить від моменту введення проби до моменту виходу максимуму піка компонента. В цьому випадку речовина повинна пройти не тільки вільний об'єм колонки, але і частину об'єму нерухомої фази, в якій вона розчиняється. Цей об'єм пропорційний об'єму нерухомої фази і коефіцієнту Генрі компонента

$$t_r = \frac{V_0 + V_S K}{W}, \quad (1.3.15)$$

де V_S - об'єм сорбента;

K - константа Генрі компонента.

Величина t_r залежить від конструктивних особливостей хроматографічної колонки (V_0). Для виключення цієї залежності розраховують виправлений час затримання t_r' :

$$t_r' = t_r - t_0.$$

б) *Об'єм затримання компонента (V_r)* - об'єм газу-носія, який проходить через колонку від моменту введення проби до виходу максимуму піка компонента

$$V_r = V_0 + V_S K = t_r W.$$

Виправлений об'єм затримання:

$$V_r' = V_r - V_0 = V_S K$$

в) *Питомий виправлений об'єм затримання (V_{num})* – виправлений об'єм затримання, віднесенний до маси сорбента m :

$$V_{num} = \frac{V_r'}{m} = \frac{V_S K}{m} = \frac{K}{\rho},$$

де K - питома маса сорбента.

Величина $V_{\text{шт}}$ - фізико-хімічна константа, яка залежить тільки від властивостей речовини, сорбента і температури та не залежить від концентрації речовини і маси сорбента.

Оскільки параметри затримання хроматографічних піків не залежать від концентрації компонентів, вони можуть бути використані для якісного аналізу.

3. Розмір хроматографічного піка.

Сигнал детектора (відхилення показника самописця від рівня базової лінії) пропорційний концентрації компонента в суміші з газом-носієм на виході колонки - $C=kI$. Для елементарного об'єму газу, який виходить з колонки, можна записати:

$$dm = CdV = kIdV$$

де m - маса речовини;

k - коефіцієнт пропорційності;

C - концентрація речовини в елюаті;

V - об'єм елюату.

Оскільки $V = Wt$, а $t = l/U$, для всього хроматографічного піка

$$\int_0^m dm = k \frac{W}{U} \int_{l_1}^{l_2} Idl; \text{ звідки } m = k \frac{W}{U} S, \text{ ¶}$$

де l_1 і l_2 - відстані затримання, які (відповідають початку і закінченню виходу піка речовини;

U - швидкість руху діаграмної стрічки;

S - площа хроматографічного піка (дорівнює площі фігури, обмеженої лінією піку і продовженням базової лінії).

Таким чином, при незмінних величинах W і U площа хроматографічного піка пропорційна масі речовини, введеної з пробєю в хроматограф, є кількісною характеристикою хроматограми і використовується для кількісного аналізу.

Чіткість хроматографічного розділення компонентів

Для успішного якісного і кількісного хроматографічного аналізу потрібне таке розділення, яке б дозволило з необхідною точністю вимірювати якісні і кількісні параметри хроматографічних піків, тобто параметри затримання і площі піків.

Необхідною умовою хроматографічного розділення речовин є відмінність їх сорбційних властивостей (K), яка при постійності умов хроматографування призводить до відмінності параметрів затримання компонентів (V_r' , V_r , t_r' , t_r). Але винонання цієї умови ще не достатньо через розмивання хроматографічних піків, яке може призвести до повного або часткового перекривання піків і неможливості точного вимірювання якісних і кількісних параметрів піків (рис. 1.3.8).

В хроматографічному аналізі використовується комплексний параметр, який характеризує чіткість розділення двох компонентів - критерій розділення:

$$K_p = \frac{\Delta I_r}{\omega_{0,5}^{(1)} + \omega_{0,5}^{(2)}}$$

Якщо $K_p \geq 1$, відбувається повне розділення компонентів і параметри кожного піка можна точно визначити. Якщо $K_p < 1$, відбувається перебивання піків і точне визначення параметрів, особливо кількісних, стає неможливим. Існують методи обробки неповністю розділених хроматографічних піків, які дозволяють приблизно визначати параметри піків.

З теорії тарілок можна вивести формулу для розрахунку K_p :

$$K_p = 0,424 K_c \cdot \sqrt{n}$$

де K_c - коефіцієнт селективності, який залежить від сорбційних коефіцієнтів компонентів відносно нерухомої фази в колонці. K_c можна обчислити за формулою:

$$K_c = \frac{K_0^{(2)} - K_0^{(1)}}{K_0^{(2)} + K_0^{(1)}} = \frac{t_2 - t_1}{t_2 + t_1}$$

Таким чином, критерій розділення залежить як від властивості нерухомої фази, так і від ефективності колонки. Чим більша різниця сорбційних здатностей компонентів, тим більший коефіцієнт селективності і критерій розділення. Чим більша кількість теоретичних тарілок в колонці, тим більша її ефективність і критерій розділення.

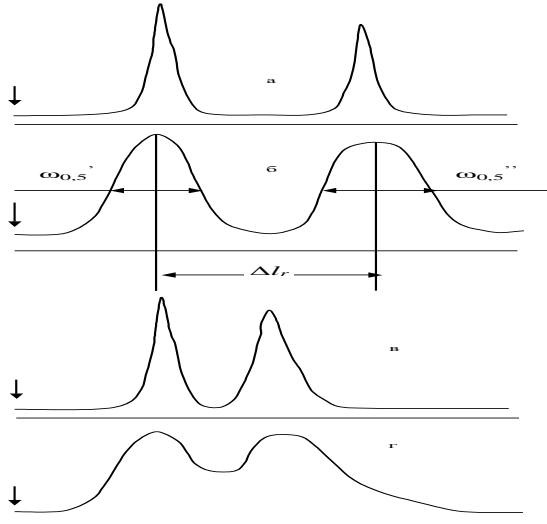


Рис. 1.3.8. Чіткість розділення компонентів при різній селективності нерухомої фази і ефективності хроматографічної колонки:

- а) – велика селективність і велика ефективність;
- б) – велика селективність і низька ефективність;

- в) – низька селективність і велика ефективність;
- г) – низька селективність і низька ефективність.

Вплив основних факторів на чіткість розділення

1. Вид *нерухомої фази* (сорбента) відіграє основну роль у розділенні компонентів, оскільки від його властивості залежить коефіцієнт селективності. Якщо $K_c \approx 0$, то ніяким збільшенням ефективності колонки розділення не досягнути. Якщо немає довідникових даних з адсорбційної або адсорбційної здатності *нерухомої фази*, користуються загальним принципом "подібне розчиняється у подібному", або "подібне споріднене до подібного". Наприклад, полярні речовини добре розчиняються в полярних і навпаки.

Крім селективності, до *нерухомої рідкої фази* ставляться такі вимоги: *термічна стійкість та мала пружність насиченої пари в умовах аналізу*.

Як *рідкі нерухомі фази* використовують: алкілові ефіри двоосновних органічних кислот (фталевої, себацинової, адипінової), полігліколі, ефіри полігліколі, високомолекулярні вуглеводні (сквалани, апіезони).

Рідкі нерухомі фази перед вміщенням у хроматографічну колонку наносять на зерна твердого носія. До твердих носіїв ставляться такі вимоги:

- а) змочуваність рідкою фазою;
- б) низька адсорбційна здатність;
- в) розвинена питома поверхня (від $\text{м}^2/\text{г}$ до $100 \text{ м}^2/\text{г}$);
- г) однорідність частинок за розмірами;
- д) механічна стійкість.

Як *тверді носії* використовують: кізельгури, діатоміти, молекулярні сита, синтетичні пористі носії (тефлон, дивінілстирольні полімери). Для зменшення адсорбційної здатності мінеральних носіїв їх обробляють спеціальними реактивами (переважно органічними похідними силіцію).

Твердими *нерухомими фазами* є зазвичай силікагелі, активоване вугілля, оксид алюмінію, природні та штучні цеоліти. До них ставляться тіж вимоги, що і до твердих носіїв, крім пунктів а) і б).

2. *Природа газу-носія* не відіграє вирішальної ролі, але для зручності детектування використовують переважно гелій, водень, азот, аргон.

3. *Швидкість потоку газу-носія*. Для кожної колонки є своя об'ємна швидкість газу-носія, яка відповідає мінімальній ВЕТТ, тобто максимальній ефективності колонки. Ця швидкість визначається експериментально.

4. *Температура колонки*. Хроматографічне розділення проводиться, у більшості випадків, при постійній температурі колонки (в ізотермічному режимі). З підвищенням температури зростає швидкість дифузійних процесів, які, залежно від визначальних стадій, можуть як збільшувати, так і зменшувати ефективність колонки. Підвищення температури зменшує сорбційні здатності компонентів. Це

може по-різному впливати на коефіцієнт селективності нерухомої фази, тому оптимальна температура вибирається експериментально.

У випадку аналізу сумішей, компоненти яких мають велику різницю сорбційних властивостей, доцільно проводити розділення при поступовому збільшенні температури колонок (у *програмованому режимі*). При цьому час затримання компонентів з великою сорбційною здатністю зменшується і аналіз займає менше часу.

5. *Матеріал, розміри і форма колонок.* Матеріал колонок має бути інертний до речовин, з яких складається проба. Найчастіше це нержавіюча сталь, мідь, латунь, скло, полімерні матеріали. Внутрішній діаметр аналітичних колонок становить 2-10 мм. Треба мати на увазі, що діаметр зерен нерухомої фази повинен бути в 8-10 разів менший ніж діаметр колонки. Довжина колонки повинна бути такою, щоб забезпечити необхідне розділення компонентів, і вибирається експериментально. Зручною формою хроматографічної колонки є спіральна, бо дозволяє найкомпактніше розмістити її у термостаті. Однак треба мати на увазі, що для досягнення високої ефективності, діаметр спіралі не повинен бути меншим певної величини, яка пов'язана з внутрішнім діаметром колонки.

6. *Розмір проби.* Чим більша маса або об'єм проби, тим більший сигнал детектора і тим більша чутливість хроматографа, але дуже велика проба викликає перевантаження колонки, спотворення форми піків і зменшує ефективність розділення. Величина проби повинна бути такою, щоб компоненти, які необхідно розділити, вміщалися на одній теоретичній тарілці колонки. Звичайно об'єм газової проби беруть 0,1-10 мл, об'єм рідкої - 0,1-10 мкл.

Обладнання та реактиви

1). Хроматограф газовий ЛХМ-80 з полум'яно-іонізаційним детектором.

2). Мірна колба на 0,5 - 1,0 л.

3). Мікрошприци об'ємом 1 та 10 мкл.

4). Ділильна лійка на 0,1 - 1 л.

5). Вимірювальна лінійка з точністю 1 мм, секундомір.

6). Хроматографічна колонка з нержавіючої сталі довжиною 2 м, діаметром 4 мм, заповнена сорбентом Chromaton-N-Super з на несеною рідкою фазою ХЕ-60 в кількості 3% від маси сорбенту.

7). Газ-носії, газ для роботи детектора - водень, для якого розхід - 30 мл/хв, вхідний тиск-0,4 МПа (4 атм) надлишкових.

8). Стиснуте повітря для роботи детектора. Тиск повітря: на вході в хроматограф-0,2 МПа, після регулювання в блоці підготовки газів - 0,1 МПа. Розхід повітря - 300 мл/хв.

9). Диетиловий ефір або етилацетат.

10). Визначувані органічні речовини кваліфікації "х.ч." або "ч.д.а." для приготування калібрувальних сумішей:

циклогексанол ($t_{\text{кип}} = 161,1 \text{ } ^\circ\text{C}$, $d^{20} = 0,9416$);

н-октанол ($t_{\text{кип}} = 195,1 \text{ } ^\circ\text{C}$, $d^{20} = 0,8246$)

Методика призначена для визначення концентрації органічних речовин в промислових стічних водах, а саме спиртів, фенолів, амінів, вуглеводнів, простих та складних ефірів.

Аналіз проб води проводиться методом газо-рідинної хроматографії на хроматографі типу ЛХМ-80 з полум'яно-іонізаційним детектором. Органічні речовини попередньо екстрагуються з води диетиловим ефіром або етилацетатом. Кількісний аналіз виконується з використанням методу внутрішнього стандарту або внутрішньої нормалізації. Методика дозволяє визначати органічні речовини при концентрації їх в воді вище 0,05...0,2 мг/л, а при використанні способу концентрування - на порядок менші. Максимальна відносна похибка даної методики – 25 %.

Порядок виконання роботи

1. Встановити в прилад хроматографічну колонку, придатну для ефективного розділення визначуваних легких органічних речовин. Колонка повинна бути прокондиціонованою до максимально допустимої робочої температури (МДРТ) для даної нанесеної рідкої фази. Для силіконового еластомеру ХЕ-60 (ціанетил(25%)метилсилікон) МДРТ рекомендується не вище 240 °С.

2. Перевірити промилюванням герметичність з'єднань при подачі на колонку газу-носія.

3. Увімкнути хроматограф і задати необхідний режим роботи приладу. Час досягнення стабільного режиму роботи приладу становить приблизно 1 годину. На досягнення приладом стабільного режиму роботи вказує практична відсутність дрейфу нульової лінії.

4. Після досягнення стабільного режиму роботи приладу в лабораторному журналі записують параметри хроматографування за формою:

1) хроматографічна колонка (матеріал, довжина, діаметр, сорбент, рідка фаза та її кількість);

2) температура, °C:

термостату колонок ;

випарника

детектора

газового крана-дозатора.....;

3) витрата, мл/хв та тиск на БПГ, МПа:

газу-носія

водню

повітря

Для нормальної роботи хроматографа необхідно орієнтовно дотримуватися співвідношення витрат газ-носіїв: водень-повітря=30:30:300 мл/хв. Тиск газу-носія залежить від температури термостату колонок, а також, при переході від колонки до колонки, змінюється залежно від щільності наповнення колонки.

5. Для виконання аналізу відбирають мікрошприцом 10 мкл ефірного екстракту і вводять у випарник хроматографа. Відмічають час утримування ефіру і забруднювача. Зважують ефірний розчин (g_{cm}), добавляють з допомогою мікрошприца відповідний об'єм речовини, вибраної як внутрішній стандарт, знову зважують і записують величину наважки (g_{ct}). Знімають хроматограму проби з добавкою внутрішнього стандарту і вимірюють висоти P_i і P_{ct} .

6. На дистильованій воді готують калібрувальну суміш з відомою концентрацією C_i і C_{ct} та після екстракції її ефіром також хроматографують і вимірюють висоти P_i і P_{ct} , необхідні для обчислення f .

7. Визначивши f з результатів хроматографування калібрувальної суміші, обчислюють C_i за результатами хроматографування досліджуваної суміші з добавкою внутрішнього стандарту.

8. Для екстрагування органічних речовин з проби стічної води в ділильну лійку на 1,0 л поміщають 500 мл проби води і додають 50 мл ефіру. Лійку закривають корком, потім, притримуючи корок, енергійно струшують один раз і зразу ж перевертають її догори

краном, стравлюють тиск парів ефіру, закривають кран і повторюють перемішування суміші ще два рази. Відкривають корок, дають розшаруватися ефіру і відділяють його в зважену пляшечку з корком.

Оброблення даних та аналіз отриманих результатів

Аналіз стічної води на вміст органічних речовин заснований на хроматографуванні ефірного екстракту з проби та знаходженні концентрації забруднювача методом внутрішнього стандарту.

Метод внутрішнього стандарту передбачає додавання до визначеної кількості аналізованої суміші (g_{cm}) відомої кількості внутрішнього стандарту (g_{ct}) (речовини, яка не міститься в досліджуваному зрізці). Концентрацію компонентів в аналізованій пробі знаходять за формулою:

$$C_1 = \frac{P_i \times f_i \times g_{ct}}{P_{ct} \times g_{cm}} \times 100\%$$

де P_i , P_{ct} - виміряні кількісні параметри хроматографічних піків i -того компоненту і стандартної речовини;

f_i – калібрувальний множник для визначуваної сполуки відносно стандартної речовини, знайдений експериментально;

g_{ct} , g_{cm} – маси стандартної речовини та аналізованої проби, зважені і змішані перед виконанням аналізу.

Нормувальні множники речовин відносно стандартної речовини знаходять експериментально, хроматографуючи штучні суміші з відомими концентраціями компонентів, за формулою:

$$f_i = \frac{C_i \times P_{ct}}{C_{ct} \times P_i}$$

Метод внутрішнього стандарту має переваги перед іншими в тому що, при його використанні немає необхідності у визначенні повного складу суміші і результати аналізу не залежать від величини проби, але він потребує допоміжної операції по додаванню стандартної речовини.

Контрольні запитання

1. На чому ґрунтуються хроматографічні методи аналізу?
 2. Суть хроматографічного розділення.
 3. Класифікація хроматографічних методів аналізу.
 4. Принципова схема і призначення основних блоків газового хроматографа.
 5. Теорія рівноважної газової хроматографії.
 6. Теорія нерівноважної газової хроматографії.
 7. Теорія тарілок. Ефективність хроматографічної колонки.
- Література:** [1], [2],[5]; [3], [4];[7].

Лабораторна робота № 2.2

Визначення вмісту бензолу, толуолу, ксилолу, бутанолу, ацетону, ізоамілацетату та інших летких органічних речовин в промислових викидах та повітрі санітарно-захисної зони методом газо-рідинної хроматографії

Мета і завдання роботи: оволодіти навиками практичних визначень концентрації летких органічних речовин (стирол, ацетон, толуол, трихлоретилен, ізоамілацетат, ізопропіловий спирт, етилацетат, бутанол, ксилол, бензин, етиловий спирт при концентрації їх в повітрі вище 2...6 мг/м³ з максимальною відносною похибкою 25 % в промислових викидах та повітрі санітарнозахисної зони методом газо-рідинної хроматографії на хроматографі типу ЛХМ-80 з полум'яно-іонізаційним детектором. Виконувати кількісний аналіз з використанням абсолютної калібровки по висотах піків.

Обладнання та реактиви

- 1). Хроматограф газовий ЛХМ-80 з полум'яно-іонізаційним детек тором.

2). Газові піпетки об'ємом 250 та 500 мл для відбору проб повітря.

3). Мікрошприци об'ємом 1 та 10 мкл.

4). Шприци типу «Рекорд» об'ємом (1,5 або 2) та 10 мл.

5). Вимірювальна лінійка з точністю 1 мм, секундомір.

6). Хроматографічна колонка з нержавіючої сталі довжиною 2 м, діаметром 4 мм, заповнена сорбентом Chromaton-N-Super з нанесеною рідкою фазою ХЕ-60 в кількості 3% від маси сорбенту.

7). Газ-носіє, газ для роботи детектора- водень, розхід якого - 30 мл/хв, вхідний тиск – 0,4 МПа (4 атм) надлишкових.

8). Стиснуте повітря для роботи детектора.Тиск повітря: на вході в хроматограф – 0,2 МПа, після регулювання в блоці підготовки газів - 0,1 МПа. Розхід повітря - 300 мл/хв.

9). Скляна ємність на 20 л з точно встановленим об'ємом, обладнана закруткою з гумовою прокладкою та тефлоновими пластинками розміром (5-10)×2×0,2 см в кількості 5...10 шт. для перемішування при приготуванні калібрувальних сумішей.

10). Визначувані леткі органічні речовини кваліфікації «ХЧ» або «ЧДА» для приготування калібрувальних сумішей з повітрям.

Порядок виконання роботи

1. Встановити в прилад хроматографічну колонку, придатну для ефективного розділення визначуваних летких органічних речовин. Колонка повинна бути прокондиціонованою до максимально допустимої робочої температури (МДРТ) для даної нанесеної рідкої фази. Для силіконового еластомеру ХЕ-60 (ціанетил(25 %)-метилсилікон) МДРТ рекомендується не вище 240 °С.

2. Перевірити промилюванням герметичність з'єднань при подачі на колонку газу-носія.

3. Увімкнути хроматограф і задати необхідний режим роботи приладу. Час досягнення стабільного режиму роботи приладу становить приблизно – 1 годину. На досягнення приладом стабільного режиму роботи вказує практична відсутність дрейфу нульової лінії.

4. Після досягнення стабільного режиму роботи приладу в лабораторному журналі записують параметри хроматографування:

1) хроматографічна колонка (матеріал, довжина, діаметр, сорбент, рідка фаза та її кількість);

2) температура, °С :

термостату колонок ;

випарника;

детектора;

газового крана-дозатора.....

3) витрата, мл/хв та тиск на БПГ, МПа:

газу-носія;

водню;

повітря

Для нормальної роботи хроматографа необхідно орієнтовно дотримуватися співвідношення витрат газ-носіїв:водень:повітря = 30:30:300 мл/хв. Тиск газу-носія залежить від температури термостату колонок, а також, при переході від колонки до колонки, змінюється залежно від щільності наповнення колонки.

Приготування калібрувальних сумішей

В суху скляну ємність об'ємом біля 20 л, виміряним з точністю до 10 мл, мікрошприцом вводять через гумову прокладку необхідну кількість визначуваної леткої органічної речовини. Голку мікрошприца залишають в об'ємі бутля і дають можливість введеній рідині випаруватися на протязі 1 години. Повітря в бутлі з періодичністю 15 хв. перемішують шляхом приведення в рух тefлонових пластинок.

Для приготування повітряної калібрувальної суміші одразу для кількох органічних речовин в бутель вводять рідку суміш цих речовин у певних співвідношеннях.

Перед приготуванням нової калібрувальної суміші скляну ємність необхідно ретельно продути чистим сухим повітрям протягом не менше ніж 30 хв. В разі необхідності швидко провести калібрування допускається при приготуванні калібрувальних сумішей від меншої концентрації до більшої вводити додаткову

кількість речовини (без провітрювання бутля), нехтуючи кількістю речовини, вже відібраної для аналізу.

Проведення калібрування

Коли калібрувальна повітряна суміш є готовою, шприцом типу «Рекорд» (1,5-2 мл) відбирають з бутля і вводять у випарник хроматографа 1 мл цієї повітряної суміші. При використанні газового крана-дозатора, обладнаного дозуючою петлею об'ємом 1 мл, об'єм відібраної проби з бутля становить 10 мл, яку повільно і рівномірно (протягом 30 секунд) пропускають через дозуючу петлю.

Відбір проб і хроматографування проводять не менше 3-х разів при досягненні задовільної відтворюваності на кожному з обраних 3-4 масштабів (на яких висота піку не менше 1 см і не зашкалює).

Для калібрування рекомендується готувати суміші з таким кроком по кількості введеної в бутель речовини в мкл: 0,1; 0,25; 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 5; 8; 10. Проби до 1 мкл вводять мікрошприцом на 1 мкл

Розрахунок концентрацій калібрувальних сумішей

Для розрахунку концентрацій одержаних калібрувальних сумішей необхідно знати густину (d) та молекулярну масу (M) визначуваних речовин (див. табл.1.5.1).

Таблиця 1.5.1

| № | Речовина | d , г/мл | M , г/моль |
|----|---------------------|------------|--------------|
| 1 | Стирол | 0,906 | 104,15 |
| 2 | Ацетон | 0,791 | 58,08 |
| 3 | Толуол | 0,866 | 92,14 |
| 4 | Трихлоретилен | 1,4397 | 131,38 |
| 5 | Ізоамілацетат | 0,856 | 130,19 |
| 6 | Ізопропіловий спирт | 0,789 | 60,10 |
| 7 | Бутиловий спирт | 0,810 | 74,12 |
| 8 | Ксилол | 0,880 | 106,17 |
| 9 | Етиловий спирт | 0,789 | 46,07 |
| 10 | Етилацетат | 0,901 | 88,11 |

Побудова калібрувальних графіків

З допомогою лінійки вимірюють висоти одержаних хроматографічних піків визначуваної речовини і заносять результати

в окремі таблиці для кожного з використовуваних масштабів вимірювання. По табличних даних будують калібрувальні графіки, тобто залежності висоти хроматографічного піку (вісь ординат, Y) у [мм] від концентрації легкої органічної речовини (вісь абсцис, X) в потрібних одиницях вимірювання. Калібрувальний графік будують на міліметровому папері розміром не менше 150×150 мм, проводячи пряму лінію так, щоб відхилення (відстань від точки до прямої по перпендикуляру) для всіх одержаних точок було мінімальним.

Замість побудови калібрувальних графіків можна обчислити середній калібрувальний коефіцієнт для визначуваної речовини при даному масштабі вимірювання, оскільки, в більшості випадків, при хроматографічних аналізах повітря справджується лінійна залежність між концентрацією та висотою піку:

$$C = k_1 \times h, \text{ або } X = k_2 \times h;$$

де h - висота хроматографічного піку, мм;

k_1, k_2 - калібрувальні коефіцієнти для концентрацій, виражених у відповідних одиницях вимірювання.

Калібрувальні коефіцієнти визначаються, відповідно, по формулах:

$$k_1 = \frac{C}{h}, \text{ або } k_2 = \frac{X}{h},$$

Після визначення калібрувального коефіцієнту для кожної концентрації, обчислюють його середнє арифметичне значення.

Зразок таблиці для результатів калібровки

| Назва речовини | | Масштаб вимірювання | Калібрувальні коефіцієнти |
|----------------|--------------|---------------------|---------------------------|
| № п/п | Концентрація | | |
| | | $C, \text{ мг/м}^3$ | $X, \% \text{ об.}$ |

Відбір проб повітря

Проби повітря відбирають з допомогою аспіратора в газові піпетки об'ємом 250 або 500 мл, забезпечуючи не менш ніж 5-тикратний обмін повітря при продуктивності 0,5 л/хв. З однієї точки відбирають не менше, ніж 2 проби. Газові піпетки перед відбором

проб миють з допомогою хромової суміші, сушать в сушильній шафі та охолоджують. Кінці газових піпеток герметизують гумовими шлангами із затискачами. При закінченні відбору проб спочатку встановлюють затискач (2), а потім – затискач (1) (див. рис.1), щоб в газовій піпетці не створювалося розрідження.

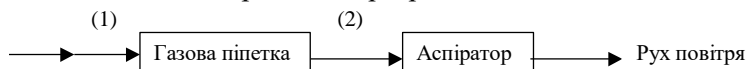


Рис.1.5.1. Схема відбору проб повітря аспіратором в газову піпетку
Аналіз проб повітря

Відібрані проби аналізують в день відбору, але не пізніше ніж через 20 годин. З допомогою шприца типу «Рекорд» об'ємом 1,5 - 2 мл відбирають з газової піпетки 1 мл аналізованого повітря шляхом проколювання гумового шлангу і вводять у випарник хроматографа. При використанні газового крана-дозатора, обладнаного дозуючою петлею об'ємом 1 мл, об'єм відібраної проби з газової піпетки становить 10 мл (використовується шприц типу «Рекорд» об'ємом 10 мл). Цей об'єм рівномірно та повільно (протягом 30 секунд) пропускається через дозуючу петлю.

При виконанні аналізу проб повітря умови хроматографування та використовуваний пристрій для вводу проби (випарник, газовий кран-дозатор) повинні бути такими ж, як і при аналізах калібрувальних сумішей. Хроматографування кожної аналізованої проби повітря повторяють 3 рази. Для перевірки нормальності роботи хроматографа під час аналізу, а також підвищення надійності результатів визначення, після хроматографування невідомих зразків повітря та проведення якісного аналізу необхідно проаналізувати калібрувальну суміш, приготовану для інтервалу концентрацій, в якому знаходяться невідомі зразки.

Оброблення даних та аналіз отриманих результатів

На одержаних хроматограмах вимірюють лінійкою висоти піків, проводять їх вибракровку, обчислюють середнє арифметичне значення на основі достовірних результатів і з допомогою графіків,

або за наведеними формулами, визначають концентрації летких органічних речовин в повітрі.

Розрахунок концентрації парів легкої органічної речовини в повітрі проводиться за формулами:

а) в мг/м³:

$$C = \frac{V_1 \times d}{V_2},$$

де C - концентрація парів органічної речовини в калібрувальній повітряній суміші, мг/м³;

V_1 - об'єм легкої органічної речовини, введеної в бутель мікрошприцом, мкл;

V_2 - об'єм бутля, м³;

d - густина легкої органічної речовини, г/мл.

б) в % об.:

$$X = \frac{C \times 2,24 \times 10^{-3}}{M},$$

де X - концентрація парів органічної речовини в повітрі, відсотки об'ємні (% об.);

M - молекулярна маса легкої органічної речовини, г/моль;

$2,24 \times 10^{-3}$ - коефіцієнт, який узгоджує розмірності.

Контрольні запитання

1. Рівняння Ван-Деемтера.
2. Хроматограма та її характеристики. Аналітичний сигнал хроматографічних методів аналізу.
3. Якісні та кількісні характеристики аналітичного сигналу.
4. Чіткість хроматографічного розділення компонентів.
5. Вплив основних факторів на чіткість розділення.
6. Вимоги до рідкої нерухомої фази, носіїв рідкої фази і твердої нерухомої фази.
7. Застосування хроматографічних методів аналізу.

Література: [1], [2],[5]; [3], [4];[7].

Лабораторна робота 2.3. ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ЛУЖНИХ І ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ МЕТОДОМ ПОЛУМ'ЯНОЇ ФОТОМЕТРІЇ».

Мета і завдання роботи – оволодіти методом полум'яної фотометрії з практичними навиками роботи з обладнанням при встановленні концентрації лужного чи лужноземельного металу методом калібрувального графіка.

Основні теоретичні відомості

Кварцовий спектрограф ІСП-28, що призначений для отримання і фотографування емісійних спектрів в інтервалі 200 – 600 нм (ультрафіолетова та видима частина спектру), використовується для якісного і кількісного аналізу металів, сплавів, руд та ін. об'єктів. Принцип його дії полягає в розкладанні випромінювання досліджуваного зразку у спектр за допомогою кварцової призми. Це випромінювання утворюється збудженими атомами зразку, які переведені у стан атомарної пари дією електричної дуги чи іскри. Спектр фіксується на світлочутливій емульсії фотопластинки.

Для отримання електричної дуги чи іскри спектрограф обладнано дуговим (або іскровим) генератором, який живиться від мережі змінного струму.

У штативі спектрографа кріпляться електроди: знизу – еталони чи аналізовані зразки, зверху – загострені на конус в 1 мм вугільні електроди зі спектрально чистого графіту. Штатив під'єднано до генератора дуги чи іскри.

Оптична схема приладу ІСП-28 зображена на рис. 1.

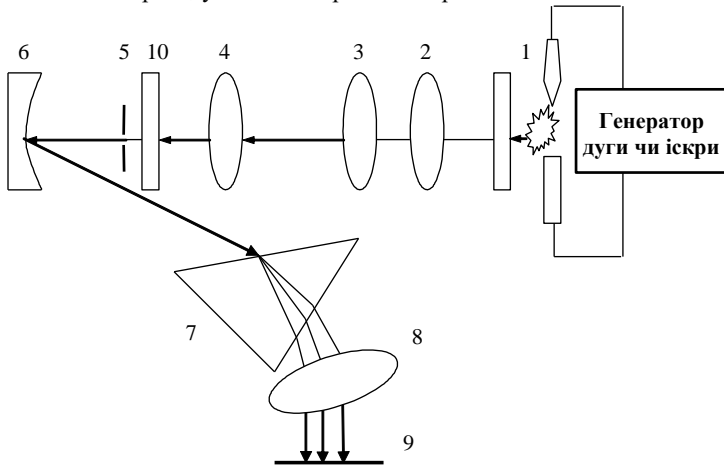


Рис. 1.2.1. Оптична схема приладу ІСП-28.

Випромінювання 1 від збуджених атомів зразка проходить через трохлінзовий освітлювач (складається з конденсорів 2, 3 і 4), щілину 5 і потрапляє на дзеркальний об'єктив коліматора 6, який відбиває падаючі промені під кутом $2'17''$. Пучок паралельних променів від дзеркального об'єктиву потрапляє на призму 7, яка розкладає їх у спектр. Об'єктив 8 збирає промені у своїй фокальній площині 9, яка співпадає з площиною емульсії фотопластинки.

Розмір щілини спектрографа можна задавати від 0 до 0,4 мм з кроком 0,001 мм. Відлік ширини розкривання щілини проводять за шкалою барабана. Для забезпечення додаткового фокусування щілину можна також пересувати і вздовж оптичної осі. Для обмеження розміру щілини за висотою використовують діафрагму з фігурними вирізами (діафрагма Гартмана) чи працюють з дев'ятиступінчатим послаблювачем 10. Безпосередньо за щілиною на корпусі приладу змонтований затвор, призначений для встановлення тривалості експозиції фотопластинки. Касета з фотопластинкою закріплюється на рамці касетної частини при допомозі клинових затискачів.

Порядок фотографування спектрів

Перед виконанням роботи необхідно ретельно зачистити робочу поверхню електродів. Один електрод (еталон чи аналізований зразок) затискають у нижній тримач штативу. Другий (спектрально чистий вугільний електрод діаметром 5-6 мм, загострений на конус зі зрізаною вершиною діаметром 1 мм) закріплюють у верхньому тримачі штативу. Віддаль між електродами (дуговий проміжок) встановлюють за допомогою шаблону товщиною 2 мм. Ширина щілини спектрографа – 15-20 мкм. Перед щілиною поміщають дев'ятиступінчатий послаблювач.

Джерелом збудження є генератор ДГ-2, який працює в дуговому режимі. Проміжок між електродами розрядника повинен становити 0,7 мм, сила струму дуги – 3,5А, сила струму трансформатора – 0,1А.

Після вмикання кнопки «ПУСК», що подає живлення на електроди, пучок променів, який утворюється між ними, фокусують на центр щілини шляхом переміщення електродів по вертикалі верхнім маховиком на дверцятах штативу. При необхідності фокусування в повздовжньому напрямку прилад необхідно вимкнути, зняти залишкову напругу металевим стержем з ізолюваною ручкою і провести необхідні регулювання. Далі ввімкнути прилад і перевірити фокусування пучка променів на центр щілини. Зняти ковпачок зі щілини і відкрити затвор. При правильному фокусуванні у правому кутку касетної частини повинні спостерігатись чіткі спектральні лінії.

Перед фотографуванням спектру необхідно вимкнути прилад і встановити касету із зарядженою фотопластинкою. Для цього в касету покласти фотопластинку (9x12) емульсією донизу на віддалі 2,5 – 3 см від правого краю касети. За допомогою ручки перемістити касету на 15-ту поділку шкали відліку положення

спектру на фотопластинці. Висунути шиббер з касети і ввімкнути на 5-7 секунд додаткову підсвітку для фотографування на фотопластинку градуувальної шкали приладу. При цьому повинна світитись контрольна лампочка. Перемістити касету на 10 поділок вверх за шкалою відліку (на 25-ту поділку) і провести фотографування спектра зразка, який встановлений в штативі. Час витримки при фотографуванні спектрів (експозиція) залежить від чутливості фотопластинок і встановлюється експериментально. Зазвичай експозиція складає від 30 секунд до 3 хвилин. Після кожного фотографування касету з фотопластинкою переміщують на 10 поділок шкали відліку, щоб спектри окремих зразків не накладались один на одного. При заміні зразків чи електродів прилад вимикають і знімають залишкову напругу. Вугільний електрод замінюють після кожного фотографування на свіжо загострений.

Примітки:

- для якісного і напівкількісного аналізу на пластинці фотографують: градуувальну шкалу приладу, спектр чистого заліза і поряд з ним спектр аналізованого зразка. Фотографування спектрів заліза і досліджуваного зразка повторюють кілька разів на одній фотопластинці;

- для точного кількісного аналізу за методом трьох еталонів послідовно фотографують: градуувальну шкалу спектрографа, спектри трьох еталонів і ще вище три спектри досліджуваних зразків.

Тривалість попереднього обпалювання електродів перед фотографуванням спектру для кожного зразка складає 15 секунд. Пластинка зі сфотографованими спектрами проявляється у фотокімнаті при червоному світлі. Час витримки у проявнику – 2-3 хвилини, у закріплювачі – 10 хвилин, промивання у протічній воді – 10-15 хвилин. Після цього пластинка сушиться на повітрі і використовується для якісного, напівкількісного та кількісного аналізу.

Спектральні прилади, в яких джерелом збудження є газове полум'я, називаються полум'яними фотометрами. Особливістю методу полум'яної фотометрії є порівняно низька температура джерела збудження. Внаслідок цього збуджуються і випромінюють атоми не всіх елементів. Ті ж атоми, що збуджуються (переважно атоми лужних і лужноземельних елементів), випромінюють не всі можливі лінії. Тому спектр випромінювання містить малу кількість ліній, і непотрібно використовувати дисперсійний елемент з великою роздільною здатністю. Достатньо між полум'ям і рецептором розмістити світлофільтр, що пропускає випромінювання визначуваного елемента в області, де немає випромінювання інших елементів. Використання світлофільтрів дозволяє відмовитися від складної оптичної системи і щільності, а це спрощує конструкцію приладів і збільшує їх чутливість. В аналітичній практиці найкращими є полум'яні фотометри з інтерференційними світлофільтрами.

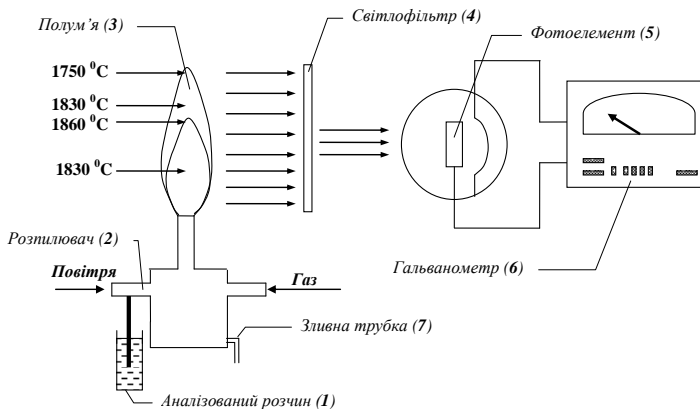


Рис.1.2.2. Схема полум'яного фотометра

Залежно від типу горючого газу і окисника температура в полум'ї може змінюватись від 2000 К (природний газ – повітря) до 3500 К (ацетилен – кисень). У полум'ї природного газу в суміші з повітрям збуджуються лужні та деякі лужноземельні елементи, потенціал збудження яких не перевищує 5 еВ.

Оскільки полум'я є стабільним джерелом збудження, то при кількісному аналізі застосовують простий і точний метод прямого калібрування. При необхідності визначення дуже малих концентрацій можна використати метод добавок.

Аналізовану пробу обробляють так, щоб визначуваний елемент перейшов у розчин, який далі розпилюється і подається у полум'я у вигляді аерозолі. Розчинник випаровується, визначувана речовина переходить у стан атомарної пари, атоми якої під впливом високої температури переходять у збуджений стан. Повертаючись у стаціонарний стан, збуджені атоми випромінюють надлишок енергії у вигляді фотонів певної частоти. Світлофільтр приладу із загального світлового потоку виділяє лише ті промені, довжина хвилі яких властива атомам визначуваного елемента. Фотоелемент вимірює їх інтенсивність у вигляді фотоструму, значення якого при малих концентраціях пропорційне концентрації визначуваного елемента.

Перевагою полум'яної фотометрії є простота і надійність конструкції приладу, можливість роботи у безперервному режимі і використання для безпосереднього аналізу розчинів. Існують полум'яні фотометри для одночасного визначення концентрацій декількох елементів. Недолік – обмежена кількість елементів, які можна визначити і необхідність переведення аналізованого об'єкту у розчин.

Обладнання та реактиви

1. Полум'яний фотометр ФПЛ-1.
2. Стандартні розчини з відомим вмістом Na^+ , K^+ або Ca^{2+} .
3. Розчини з невідомим вмістом визначуваних елементів.
4. Набір посуду для фотометрування.
5. Дистильована вода.

Порядок виконання роботи

1. Перед початком роботи вмикають живлення фотометра і прогрівають протягом 30 хвилин. Для цього: під всмоктуючий капіляр підставляють посудину з дистильованою водою, вмикають живлення компресора, регулюють тиск повітря в межах 0,4 – 0,6 кг/см².
2. Зняти захисний кожух з пальника, відкрити газовий кран та встановити розхід газу за допомогою водяного манометра на половину його шкали; запалити пальник і закрити його захисним кожухом. Спостерігаючи через віконечко, поступово зменшити подачу газу, поки язичок полум'я не розділиться на чотири частини однакової висоти.
3. Після встановлення робочого режиму приладу приступають до фотометрування.
4. Подають в розпилювач дистильовану воду, встановлюють стрілку мікроамперметра на «0».
5. В ємність для фотометрування наливають стандартний розчин визначуваного елемента максимальної концентрації і занурюють у нього всмоктуючий капіляр.
6. Ручкою «ЧУТЛИВІСТЬ» встановлюють стрілку мікроамперметра в положення «90-95».
7. Забирають ємність з стандартним розчином і підставляють посудину з дистильованою водою.
8. Пересвідчуються, що стрілка приладу повертається в положення «0» і, при необхідності, її положення знову коректують.
9. Проводять фотометрування стандартних розчинів в порядку зростання їх концентрації і розчинів невідомої концентрації (після

фотометрування кожного стандартного розчину систему промивають наступним розчином вищої концентрації).

10. Після закінчення роботи перекривають газовий кран і подачу повітря, вимикають фотометр і компресор.

Оброблення даних та аналіз отриманих результатів

Результати вимірювань записують в таблицю:

| Концентрація $C(Ме)$, <i>мг/л</i> | 3 | 6 | 9 | 12 | 15 | Зразок |
|---|---|---|---|----|----|--------|
| Фотострум I, мкА | | | | | | |

За отриманими даними на міліметровому папері будують калібрувальний графік залежності сили фотоструму (I , мкА) від концентрації ($C(Ме)$, мг/л), за яким визначають вміст визначуваного елемента у досліджуваних зразках.

Контрольні запитання

1. Характеристики випромінювання електромагнітних коливань з точки зору хвильової і квантової теорій.
2. Співвідношення між різними характеристиками електромагнітних коливань.
3. Характеристики піддіапазонів оптичного діапазону.
4. Що таке спектр випромінювання?
5. Які бувають спектри випромінювання?
6. На чому ґрунтуються емісійні спектральні методи аналізу?
7. Механізм випромінювання електромагнітних коливань атомами.
8. Особливості полум'яно-фотометричного аналізу.

Література: [1], [2],[5].

Лабораторна робота № 2.4

Колориметричне визначення фенолу з пірамідомом (диметиламіноантипірином)

Мета і завдання роботи: оволодіти методом колориметрії

При вмісті летких фенолів 0,05-0,50 мг/л вимірюють оптичну густину забарвленого розчину безпосередньо; при вмісті фенолів

0,001-0,05 мг/л одержану забарвлену сполуку екстрагують органічним розчинником.

Основні теоретичні відомості

З курсу фізики відомо, що електромагнітне випромінювання має подвійну природу. Закономірності розповсюдження, дифракції та інтерференції випромінювання описуються хвильовою теорією, згідно з якою світло є електромагнітною хвилею. Закономірності випромінювання і поглинання описуються квантовою теорією, яка розглядає випромінювання як потік матеріальних частинок – фотонів. З точки зору хвильової теорії електромагнітне випромінювання характеризується довжиною хвилі (λ) і частотою (ν), які пов'язані співвідношенням:

$$c = \lambda \cdot \nu \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow (2.1) \text{¶}$$

де c - швидкість розповсюдження електромагнітного випромінювання. У вакуумі $c = 3 \cdot 10^8$ м/с.

Довжина хвилі може вимірюватися в метрах, сантиметрах, міліметрах ($1 \text{ мм} = 10^{-3}$ м), а для коротких довжин хвиль в мікрометрах (мікронах, $1 \text{ мкм} = 10^{-6}$ м), нанометрах (мілімікронах, $1 \text{ нм} = 10^{-9}$ м), ангстремах ($1 \text{ \AA} = 10^{-10}$ м). Частота вимірюється кількістю коливань за одну секунду, має розмірність с^{-1} і називається герц (Гц). Використовуються кратні величини: мегагерц ($1 \text{ МГц} = 10^6$ Гц), гігагерц ($1 \text{ ГГц} = 10^{12}$ Гц). Величина, обернена до довжини хвилі пропорційна до частоти і називається хвильовим числом: Хвильове число показує кількість довжин хвиль, які вміщуються на довжині 1 см і має розмірність см^{-1} .

Згідно корпускулярної теорії електромагнітне випромінювання характеризується певною енергією фотона (E), яка вимірюється в джоулях (Дж). Зв'язок енергії фотона з хвильовими характеристиками електромагнітних коливань

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow (2.2) \text{¶}$$

дається формулою Планка:

де h - постійна Планка ($6,62 \cdot 10^{-34}$ Джс).

Для 1 моля речовини: $E = 6,6210^{-34} \cdot 6,0210^{23} = 3,9910^{-10}$ (Дж/моль).

Таким чином E однозначно характеризують вид електромагнітного випромінювання. Електромагнітне випромінювання характеризується ще однією величиною – потужністю потоку випромінювання (Дж/с), яку називають інтенсивністю. З точки зору хвильової теорії інтенсивність визначається амплітудою електричного і магнітного полів певної частоти коливань. З точки зору корпускулярної теорії інтенсивність дорівнює кількості фотонів певної енергії, які випромінюються за секунду.

Обладнання та реактиви

1). Пірамідон, водний розчин. Розчиняють 3,5 г чистого пірамідону в 100 мл дистильованої води. Розчин придатний до жививання на протязі 3-5 днів.

2). Персульфат амонію, 20%-ний розчин. Розчиняють 50 г персульфату амонію в 200 мл дистильованої води, нейтралізують

концентрованим розчином аміаку за лакмусовим папером, доводять об'єм до 250 мл і фільтрують. Розчин є стійким.

3). Буферний розчин, $pH=9,3$. Розчиняють 50 г хлориду амонію в 900 мл дистильованої води, додають 40,0 мл концентрованого розчину аміаку і доводять об'єм дистильованою водою до 1 л.

4). Екстракційна суміш. Змішують 100 мл хлороформу з 200 мл ізоамілового спирту.

5). Сульфат міді $CuSO_4 \times 5H_2O$, 10%-ний розчин в дистильованій воді.

6). Сірчана кислота, 10%-ний розчин.

Порядок виконання роботи

До 500 мл проби додають 5 мл 10%-ного розчину сульфату міді і 5 мл сірчаної кислоти. Суміш переносять в перегонну колбу і відганяють біля 400 мл, потім об'єм відгону доводять дистильованою водою до 500 мл.

Варіант «А». (Вміст фенолів більший ніж 0,05 мг/л). Визначення проводять без екстракції. Відбирають 100 мл відгону, переносять в колбу об'ємом 200-250 мл, додають 2 мл буферного розчину, 1 мл розчину пірамідону і 3 мл розчину персульфату амонію. Одночасно проводять холостий дослід з 100 мл дистильованої води. Через 45 хвилин після додавання реактивів порівнюють забарвлення аналізованого розчину з кольором холостого розчину при зеленому світлофільтрі ($\lambda=540$ нм) в кюветах з товщиною шару 5 см. Концентрацію фенолів знаходять за калібрувальним графіком в координатах «оптична густина – концентрація фенолу (від 0,03 до 5,0 мг/л)».

Варіант «Б». (Вміст фенолів від 0,005 до 0,05 мг/л). Весь відгон, об'єм якого доведено до 500 мл дистильованою водою, переносять в ділильну воронку, додають 10 мл буферного розчину, 1,5 мл розчину пірамідону та 15 мл розчину персульфату амонію. Через 45 хв після додавання всіх реактивів вносять 20 мл екстракційної суміші і перемішують протягом 2 хвилин. Відокремлюють шар органічного розчинника, пропускають його через паперовий фільтр (біла стрічка) для відділення водної емульсії

і підвищення стійкості забарвлення в часі (такий перефільтрований розчин є стійким протягом 4 годин). Стандартні розчини повинні містити від 0,005 до 0,05 мг/л фенолу і їх обробляють, як в ході аналізу, починаючи з екстракції для об'єму 500 мл.

Варіант «В». (Вміст фенолів від 0,001 до 0,005 мг/л). Визначення проводять так, як і у варіанті «Б», але для визначення беруть 1000 мл проби, відганяють 800 мл, розбавляють відгон дистильованою водою до 1000 мл, додають 20 мл буферного розчину, 3 мл розчину пірамідону, 30 мл 20%-ного розчину персульфату амонію (або, краще, 15 мл 40%-ного розчину персульфату амонію) та 25 мл екстракційної суміші. Калібрувальний графік будують за стандартними розчинами, які містять 0,001-0,005 мг/л фенолу.

Дуже малі концентрації фенолів (0,001 мг/л або менше) можна визначити, пропускаючи досить великий об'єм проби (2-3 л) через очищене активоване вугілля, десорбуючи феноли з вугілля малим об'ємом 2,5 н. розчину гідроксиду натрію і закінчуючи визначення будь-яким колориметричним способом.

Оброблення даних та аналіз отриманих результатів

Оптичну густину вимірюють з синіми світлофільтрами ($\lambda=455$ нм) в кюветах з товщиною шару 10 см відносно холостого розчину, для приготування якого до 500 мл дистильованої води додають усі реагенти. Концентрацію фенолів знаходять за калібрувальним графіком.

Контрольні запитання

1. Схема приладів для вимірювання спектра поглинання.
2. Призначення фотоколориметрів, фотоелектроколориметрів.
3. Вимоги до забарвлених сполук і реакцій їх утворення.
4. Етапи розробки фотоколориметричних методик аналізу.
5. Способи проведення кількісного фотоколориметричного аналізу.
6. Визначення декількох речовин, спектри яких перекриваються.

Література:[1],[2],[6]

ПРИКЛАДИ РОЗВ'ЯЗУВАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ

Задача № 1. При аналізі сталі на вміст хрому за методом трьох еталонів на мікрофотометрі МФ-2 виміряно почорніння ліній гомологічної пари у спектрах еталонів і досліджуваного зразку. Знайти процентний вміст хрому за такими даними:

| Еталон | I | II | III |
|-----------|------|------|------|
| S (Cr), % | 0,50 | 1,23 | 4,17 |
| S (Cr) | 0,07 | 0,37 | 0,86 |
| S (Fe) | 0,27 | 0,23 | 0,27 |

Для аналізованого зразка $S(\text{Cr}) = 0,61$ і $S(\text{Fe}) = 0,25$.

Розв'язок.

У методі трьох еталонів використовують залежність різниці почорнінь (ΔS) ліній гомологічної пари від логарифму концентрації визначуваного елемента. За певних умов ця залежність є близькою до лінійної.

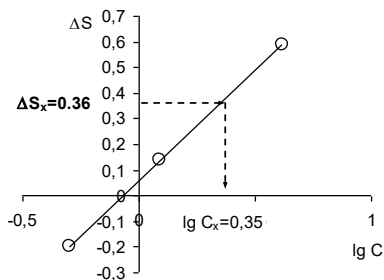
За показами вимірювальної шкали мікрофотометра визначаємо ($\Delta S = S(\text{Cr}) - S(\text{Fe})$) для трьох еталонів:

$$\Delta S_1 = 0,07 - 0,27 = -0,20; \quad \Delta S_2 = 0,37 - 0,23 = 0,14; \quad \Delta S_3 = 0,86 - 0,27 = 0,59.$$

Визначаємо логарифми концентрацій еталонів:

$$\lg 0,50 = -0,30; \quad \lg 1,23 = 0,09; \quad \lg 4,17 = 0,62.$$

За отриманими даними будують калібрувальний графік в координатах $\Delta S - \lg C$:



Знаходимо значення для аналізованого зразка $\Delta S = 0,61 - 0,25 = 0,36$ і за калібрувальним графіком визначаємо значення $\lg C_x = \lg C(\text{Cr}) = 0,35$; звідки $C_x(\text{Cr}) = 10^{0,35} = 2,24 \%$.

Відповідь: $C(\text{Cr}) = 2,24 \%$.

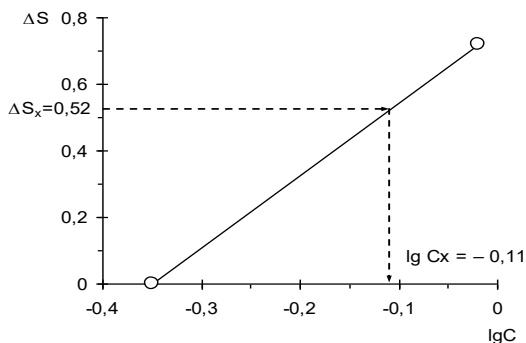
Задача № 2. При аналізі алюмінієвого сплаву на вміст кремнію методом одного еталону отримали почорніння (S) ліній гомологічної пари у спектрах еталону ($S(\text{Si})=1,09$ і $S(\text{Al})=0,37$ при $C(\text{Si})=0,95\%$) і аналізованого зразка ($S(\text{Si})=0,86$ і $S(\text{Al})=0,34$).

Визначити процентний вміст кремнію в зразку, якщо $\Delta S = 0$ при $C^0(\text{Si})=0,45\%$.

Розв'язок.

У методі одного еталону калібрувальний графік в координатах $\Delta S - \lg C$ будується лише за двома точками, одна з яких відома попередньо: $\Delta S = 0$ при $\lg C^0(\text{Si}) = \lg 0,45 = -0,35$. За даними фотометрування знаходимо координати другої точки і будемо калібрувальний графік: $\Delta S_1 = S(\text{Si}) - S(\text{Al}) = 1,09 - 0,37 = 0,72$;

$\lg C_1 = \lg 0,95 = -0,02$.



Визначаємо ΔS_x для досліджуваного зразка:

$\Delta S_x = 0,86 - 0,34 = 0,52$ і за калібрувальним графіком визначаємо вміст кремнію:

$\lg C_x = -0,11$

$C_x(\text{Si}) = 10^{-0,11} = 0,78 \%$.

Задача № 3. При визначенні олова у бронзі методом постійного графіка на одній пластинці одержали спектри чотирьох еталонів і отримали такі результати:

| Еталон | I | II | III | IV |
|--|-------|-------|-------|-------|
| $\Delta S = S(\text{Sn}) - S(\text{Cu})$ | 0,690 | 0,772 | 0,831 | 0,910 |
| C(Sn), % | 6,23 | 8,02 | 9,34 | 11,63 |

Спектр одного з еталонів сфотографовано через трьохступеневий послаблювач; при цьому для вибраної лінії Sn різниця почорнінь двох ступенів $\Delta S_{\text{ступ}} = 1,065$.

Спектр аналізованого зразка сфотографували на іншій пластинці також через трьохступеневий послаблювач і отримали такі результати:

$\Delta S'_{\text{ступ}} = 0,925$ – різниця почорнінь двох ступенів вибраної лінії олова;

$\Delta S'_x = 0,695$ – різниця почорнінь ліній гомологічної пари Sn – Cu.

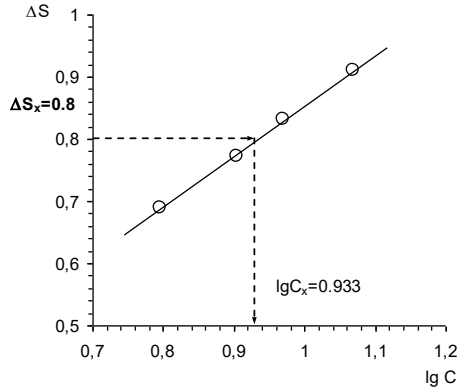
Визначити процентний вміст олова у зразку.

Розв'язок.

За значеннями C(Sn) знаходимо логарифми концентрацій для чотирьох еталонів:

$\lg C(\text{I}) = 0,795$; $\lg C(\text{II}) = 0,904$; $\lg C(\text{III}) = 0,970$; $\lg C(\text{IV}) = 1,068$.

За отриманими даними будемо калібрувальний графік у координатах $\Delta S - \lg C$:



Визначаємо множник перерахунку k , з врахуванням якого можливо використовувати цей графік для аналізу зразків, спектри яких зафіксовано на різних фотопластинках:

$$k = \frac{\gamma}{\gamma'} = \frac{\Delta S_{\text{ступ}}}{\Delta S'_{\text{ступ}}} = \frac{1.065}{0.925} = 1.151,$$

де γ і γ' – коефіцієнти контрастності двох фотопластинок зі спектрами еталонів і аналізованого зразка відповідно. Підставляємо чисельні значення ΔS і проводимо розрахунок.

Знаходимо значення різниці почорнінь ліній гомологічної пари у спектрі аналізованого зразка з врахуванням множника перерахунку:

$$\Delta S_x = k \cdot \Delta S'_x = 1.151 \cdot 0.695 = 0.800$$

За калібрувальним графіком визначаємо, що значенню $\Delta S_x = 0,800$ відповідає значення $\lg C_x = 0,933$, а концентрація олова $C(\text{Sn}) = 8,57\%$.

Зауваження

Множник перерахунку k можна визначити без використання трьохступеневого послабловача. В такому випадку необхідно знати різницю почорнінь двох сусідніх ліній основи на основній пластинці і на пластинці, на якій зафіксовано спектр аналізованого зразка. Звідси:

$$k = \frac{\Delta S_{\text{осн}}}{\Delta S'_{\text{осн}}}$$

Далі задача розв'язується аналогічно.

Задача № 4. Наважку органічної сполуки масою 1,021 мг піддали піролізу. Сірка переходить в сірководень. Газоподібні продукти розпаду після хроматографічного відділення ціану пропустили в кондуктометричну ячейку, що містить розчин нітрату ртуті. Опір розчину в ячійці в результаті цього виріс на ΔR_x .

Таким же перетворенням піддали стандартні зразки, міряли величини ΔR і отримали наступні дані:

| | | | | |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| m_s , мг | 0,250 | 0,270 | 0,290 | 0,310 |
| $\Delta R \cdot 10^6$, Ом..... | 460 | 495 | 525 | 555 |

Обчислити масову частку (%) сірки в органічній сполуці, якщо $\Delta R_x = 550 \cdot 10^6$ Ом.

Рішення. Будуємо градувальний графік в координатах $\Delta R - m_s$ (рис. 1.6.4) За графіком знаходимо $m_s^x = 0,305$ мг, відповідну величині ΔR_x , і розраховуємо масову частку (%) сірки в органічній сполуці:

$$\omega_s = \frac{m_s^x \cdot 100}{m_{\text{орз}}} = \frac{0,305 \cdot 100}{1,021} = 29,87\%.$$

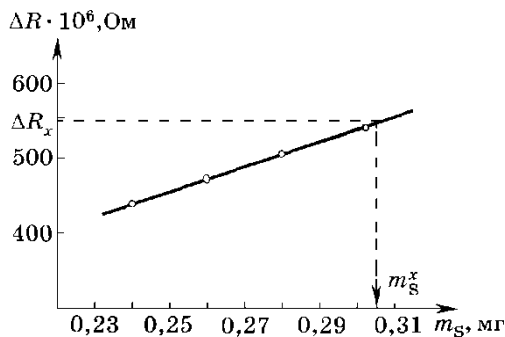


Рис.1.6.4. Градувальний графік для визначення сірки

Задача № 5. Наважку $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ масою 0,1389 г розчинили і розчин довели до мітки в колбі ємністю 50,00 мл. При високочастотному титруванні 10,00 мл отриманого розчину Трилоном Б (ЕДТА) отримали наступні результати:

| | | | | | | |
|-------------------|------|------|------|------|-------|-------|
| V(ЕДТА), мл | 2,00 | 4,00 | 6,00 | 8,00 | 10,00 | 12,00 |
| Показання приладу | 61,0 | 51,5 | 42,0 | 32,0 | 31,5 | 40,0 |

Побудувати криву титрування і обчислити титр Трилону Б по нікелю.

Рішення. Будуємо криву титрування в координатах показання приладу - $V(\text{ЕДТА})$ (рис. 1.6.5) і визначуємо об'єм титранта $V_{\text{ЕДТА}} = 9,00$ мл, витрачений на титрування аліквоти розчину солі нікелю.

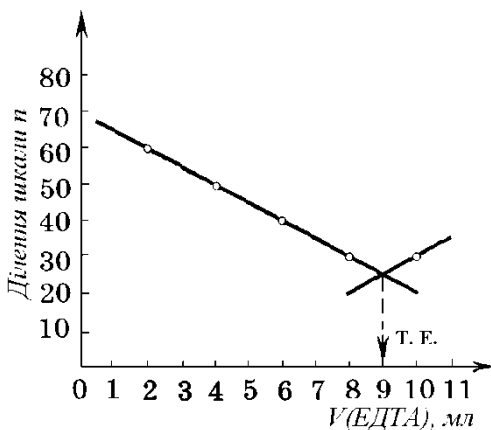


Рис 1.6.5. Крива високочастотного титрування нікелю

Обчислюємо умовний титр розчину ЕДТА по нікелю:

$$T(\text{ЕДТА} / \text{Ni}) = \frac{m(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{Ni}) \cdot V_{\text{II}}}{M(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) \cdot V_{\text{K}} \cdot V(\text{ЕДТА})_{\text{II}}};$$

$$T(\text{ЕДТА} / \text{Ni}) = \frac{0,1389 \cdot 58,70 \cdot 10,00}{280,87 \cdot 50,00 \cdot 9,00} = 0,000645 \text{ г / мл.}$$

РЕКОМЕНДОВАНІ ДЖЕРЕЛА

Базові

1. Спаська О.А., Білокопитов Ю.В., Ятчишин Й.Й. Аналітична хімія та інструментальні методи хімічного аналізу / О.А.Спаська, Ю.В.Білокопитов, Й.Й.Ятчишин – К.: Вид-во Нац. авіац. ун-ту «НАУ-друк» 2021. – 584 с. (електронний варіант).
2. Малишев В., Габ А., Шахнін Д. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу / В. Малишев, А. Габ, Д. Шахнін. – Університет «Україна», 2018, – 396 с.
3. Сильверстейн Г. Басслер Т. Моррил. Спектрометрическая идентификация органических соединений: Перевод с английского.- М.: Изд-во «МИР», 1977.- 590 с.
4. Nakanishi K. Infrared absorption spectroscopy.- Tokyo: Nankodo Company Lim, 1962
5. К.Накамото. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. Москва. 1991
6. Spectrometric identification of organic compounds / R.M. Silverstein, T.C. Morrill, C. Bassler – John Wiley & Sons, 1991. – 475 p.
7. Mass spectrometry basics / C.G. Herbert, R.A.W. Johnstone – CRC Press, 2003. – 474 p.
8. Супрунович В.І., Плаксієнко І.Л., Федорова Н.Г., Шевченко Ю.Г. Аналітична хімія в аналізі технологічних та природних об'єктів. Навчальний посібник – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2003. – 152 с.
9. Аналитическая химия в 2-х томах / Г. Кристиан пер. с англ. – М.: БИНОМ. – 623 с.
10. Сегеда А.С., Галаган Р.Л. Збірник задач і вправ з аналітичної хімії. – Київ: ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2002.

Додаткові :

11. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований: Пер. с англ. – М.: Мир, 1992. – 403 с.
12. Mass spectrometry basics / C.G. Herbert, R.A.W. Johnstone – CRC Press, 2003. – 474 p.
13. Царев Н.И., Царев В.И., Катраков И.Б. Практическая газовая хроматография: Учебно-методическое пособие для студентов химического факультета по спецкурсу «Газохроматографические методы анализа». — Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2000. – 156 с.

Інформаційні ресурси в інтернеті

1. <https://www.coursera.org/learn/r-programming/>
2. <https://oyc.yale.edu/chemistry>
3. <https://www.scopus.com/search/form.uri?display=basic>

Навчальне видання

Інструментальні методи хімічного аналізу
Лабораторний практику для здобувачів вищої освіти
спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»

Автори:: СПАСЬКА ОЛЕНА АНАТОЛІЇВНА
НОВОСЕЛОВ ЄВГЕН ФЕОФАНОВИЧ
РУДЕНКО ВІРА МИКОЛАЇВНА