МІНІСТЕРСТВО ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ

ВІННИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ МЕДИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені М.І. Пирогова

Кафедра фармацевтичної хімії

Аналітична хімія

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
для самопідготовки, проведення практичних занять і виконання лабораторних робіт

Модуль 3. Інструментальні (фізичні та фізико-хімічні) методи аналізу

Вінниця - 2012

“Схвалено”
Методичною радою фармацевтичного факультету
Вінницького національного медичного
університету імені М.І. Пирогова
14 грудня 2011 р.
Протокол № 2

Складачі: доцент, к.х.н. **Т.І. Ющенко**
ст. викл. **А.Є. Косарева**
ас. **Л.В. Слободянюк**

Рецензенти:

- доцент кафедри загальної та біологічної хімії Вінницького національного медичного університету імені М.І. Пирогова, к.х.н. **О.С. Азаров**

- доцент кафедри хімії та хімічної технології Вінницького національного технічного університету, к.х.н. **М.В. Євсєєва**

Методичні вказівки розраховані для студентів 2 курсу фармацевтичного факультету денної форми навчання для самопідготовки, проведення практичних занять і виконання лабораторних робіт з аналітичної хімії “Кількісний аналіз. Інструментальні методи аналізу”

Передмова

Методичні вказівки призначені для самопідготовки, проведення практичних занять і виконання лабораторних робіт з аналітичної хімії для студентів II курсу фармацевтичного факультету.

В методичних вказівках представлені тематичні плани лекцій та практичних занять, приклади розв'язування розрахункових задач, завдання для самостійної роботи, приклади тестових завдань до змістових модулів №7 і №8, перелік питань до підсумкового контролю засвоєння модулю №3, методики виконання лабораторних робіт, а також рекомендації щодо оформлення результатів експерименту.

Зміст методичних вказівок відповідає програмі з аналітичної хімії для студентів вищого фармацевтичного навчального закладу та фармацевтичного навчального закладу та фармацевтичних факультетів вищих медичних навчальних закладів освіти III-IV рівнів акредитації, затвердженій Міністерством охорони здоров'я України.

Модуль 3

Інструментальні (фізичні та фізико-хімічні) методи аналізу

Змістовий модуль 7

Оптичні методи аналізу. Електрохімічні методи аналізу

Конкретні цілі:

Засвоїти сутність та класифікацію оптичних методів аналізу.

Трактувати спектрофотометричні терміни: довжина хвилі, нанометр, хвильове число, пропускання, оптична густина, молярний коефіцієнт поглинання. Області світопоглинання: ультрафіолетова, видима, інфрачервона.

Засвоїти абсорбційно-молекулярну спектроскопію. Спектри поглинання. Основні характеристики. Способи реєстрації. Спектрофотометрія, фото колориметрія, колориметрія. Вивчиш закони світлопоглинання: Бугера-Ламберта, Бера, об'єднаний закон Бугера-Ламберта-Бера. Причини відхилення від основного закону поглинання світла. Визначення меж підпорядкування.

Розраховувати молярний та питомий коефіцієнти поглинання, концентрацію речовин у розчинах.

Оволодіти методом спектрофотометричного титрування.

Засвоїти атомно-абсорбційну спектроскопію полум'я та емісійну фотометрію полум'я. Вивчити екстракційно-фотометричний аналіз. Екстракційні реагенти та екстрагенти. Екстракційні системи, їх класифікація. Застосування в аналізі неорганічних, органічних речовин та фармацевтичних препаратів.

Засвоїти люмінесцентний метод аналізу, флюорометрію. Закон Стокса-Ломмеля, правило Левшина, закон Вавілова. Визначати концентрацію речовин у кількісному аналізі.

Оволодіти рефрактометрією. Застосовувати в аналізі однокомпонентних і багатокомпонентних сумішей.

Використовувати потенціометричні методи аналізу. Класифікувати електроди. Визначати концентрацію речовин методом іонометрії.

Трактувати електрохімічні реакції. Знати вимоги до них. Навести приклади електрохімічних реакцій.

Проводити потенціометричне титрування. Знати переваги й недоліки методу, вміти застосовувати його в аналізі.

Засвоїти кондуктометричний аналіз. Знати принцип методу, основні поняття.

Оволодіти полярографічним аналізом. Знати фактори, які впливають на величину потенціалу напівхвилі.

Визначати концентрацію речовин полярографічним методом.

Засвоїти амперометричне титрування.

Оволодіти кулонометричним методом аналізу.

Використовувати електрохімічні та хроматографічні методи аналізу для кількісного визначення хімічних речовин та лікарських засобів.

Заняття № 1

Тема 1

Оптичні методи аналізу, класифікації, теоретичні основи. Рефрактометрія, застосування в якісному і кількісному аналізі

1. Значення теми для вивчення наступних дисциплін та практичної діяльності:

Оптичні методи аналізу основані на вимірюванні оптичних властивостей речовини (випромінювання, поглинання, розсіювання, відображення, заломлення, поляризація світла), які проявляються при взаємодії електромагнітного випромінювання з речовиною.

Рефрактометричний метод аналізу, заснований на вимірюванні показника заломлення (n) речовини, яку визначають. На практиці рефрактометрію використовують для кількісного визначення концентрації речовин у водних та неводних розчинах: органічних та мінеральних кислот, солей, етилового спирту, гліцеролу, для визначення вмісту білка в крові та ін.

2. Основні питання теми:

2.1. Загальна характеристика інструментальних методів аналізу, їх класифікація.
2.2. Оптичні методи аналізу, їх класифікація.
2.3. Рефрактометричний метод аналізу. Основи методу. Принцип вимірювання заломлення світлового променю. Поняття про показник заломлення. Аппаратура.
2.4. Способи визначення концентрації речовини в одно- і багатокомпонентних сумішах.
2.5. Розрахунок рефрактометричного фактору.

3. Література:

3.1. Конспект лекцій.
3.2. Гайдукевич О.М., Болотов В.В. та ін. Аналітична хімія: Навчальний посібник – Х.: Основа, Вид–во НФАУ 2000. – с. 306–307, 332-341.

4. Тестовий контроль та еталони відповідей:

4.1. Для визначення складу водно-ацетонової суміші були визначені показники заломлення стандартних розчинів:

C,%	10	20	30	40	50
n_D	1,3340	1,3410	1,3485	1,3550	1,3610

Визначити вміст ацетону в двох сумішах (%), якщо її показники заломлення n_1=1,3500, n_1=1,3400.

Відповідь:

В наведеній таблиці відсутні дані показники заломлення, тому для визначення вмісту ацетону в сумішах застосуємо метод інтерполяції.

1). n=1,3500

В таблиці знаходимо найближчі значення показників заломлення:

при n_1=1,3485 C_1=30%; при n_2=1,3550 C_2=40%.

При цьому різниці значень n

$\Delta n_1 = n_2 - n_1$=1,3550-1,3485=0,0065 відповідає $\Delta C_1 = C_2 - C_1$=40-30=10%;

$\Delta n_2 = n - n_1$=1,3500-1,3485=0,0015 відповідає $\Delta C_2 = C - C_1$=x%;

$$x = \Delta C_2 = \frac{0{,}0015 \cdot 10\%}{0{,}0065} = 2{,}31\%$$

$C = C_1 + \Delta C_2$=30+2,31=32,31%

2). n=1,3400

В таблиці знаходимо найближчі значення показників заломлення:

при n_1=1,3340 C_1=10%; при n_2=1,3410 C_2=20%.

При цьому різниці значень n

$\Delta n_1 = n_2 - n_1$=1,3410-1,3340=0,0070 відповідає $\Delta C_1 = C_2 - C_1$=20-10=10%;

$\Delta n_2 = n - n_1$=1,3400-1,3340=0,0060 відповідає $\Delta C_2 = C - C_1$=x%;

$$x = \Delta C_2 = \frac{0{,}0060 \cdot 10\%}{0{,}0070} = 8{,}57\%$$

$$C = C_1 + \Delta C_2 = 10 + 8{,}57 = 18{,}57\%$$

4.2. Розрахувати молярну рефракцію хлороформу ($CHCl_3$), якщо при $20^0 C$ n_D =1,4456; ° =1,4891 г/мл.

Відповідь:

Для розрахунку показника заломлення, що відображає внутрішню структуру речовини вносять поняття молярної рефракції. Величина молярної рефракції залежить від інтенсивності поляризації частинок речовини в електромагнітному полі падаючого світла і не залежить від температури та агрегатного стану речовини.

Для розрахунку молярної рефракції за розрахованими показником заломлення, густиною та молярною масою речовини, використовують формулу Лоренца - Лорентца:

$$R = \frac{\left(n^2 - 1\right) \cdot M}{\left(n^2 + 2\right) \cdot °}$$

де n –показник заломлення;

M – молярна маса речовини;

ρ – густина розчину.

Молярна маса хлороформу дорівнює:

$M(CHCl_3)$ = 119,5 г/моль

Розрахуємо молярну рефракцію хлороформу:

$$R = \frac{\left(1{,}4456^2 - 1\right)119{,}5}{\left(1{,}4456^2 + 2\right) \cdot 1{,}4891} = 21{,}3832 м^3 / кмоль$$

5. Завдання для закріплення матеріалу (виконати в робочому зошиті):

5.1. При рефрактометричному дослідженні суміші натрію броміду, глюкози та аскорбінової кислоти одержали значення показників заломлення: для досліджуваного розчину - 1,3437, для води - 1,3330. Вміст натрію броміду становив 1,98%, а кислоти аскорбінової 0,52%. Фактор показника заломлення натрію броміду 0,00134, а аскорбінової кислоти 0,00160. Визначити вміст (%) глюкози.

5.2. Рефрактометричним методом досліджували розчин кордиаміну. Фактор показника заломлення його дорівнює F=0,0020. Показник заломлення води n_o=1,3330. Для одного і того ж розчину кордиаміну були одержані наступні значення показника заломлення n_D: 1,3831; 1,3820; 1,3846; 1,3844. Розрахуйте середнє значення маси кордиаміну в 1$см^3$ розчину.

6. Лабораторні роботи:

Лабораторна робота 1.1
Контроль якості приготовлених розчинів рефрактометричним методом

Методика виконання роботи: Готують серію розчинів лікарських речовин, коливання концентрацій яких допустимі в певних межах (табл.1.1). Виміряють показники заломлення цих розчинів; порівнюють одержані значення з табличними даними. Роблять висновок про якість приготовлених розчинів.

Таблиця 1.1

Границі показників заломлення розчинів лікарських речовин

Назва препарату	Концентрація, %	n_D^{20} для розчинів, приготовлених	
		ваговим методом	ваго-об′ємним методом
Амідопірин	4	1,3413-1,3418	1,3414-1,3419
Калію бромід	10	1,3454-1,3460	1,3444-1,3450
	20	1,3586-1,3598	1,3551-1,3561
Калію йодид	10	1,3467-1,3473	1,3457-1,3461
	20	1,3624-1,3636	1,3584-1,3596
Калію хлорид	10	1,3451-1,3457	1,3446-1,3459
	20	1,3578-1,3587	1,3559-1,3569
Натрію кофеїн бензоат	10	1,3537-1,3547	1,3518-1,3526
Натрію гідрокарбонат	5	1,3396-1,3402	1,3391-1,3395
Натрію саліцилат	10	1,3518-1,3523	1,3516-1,3524

Висновок:

_____
_____
_____
_____

„Зараховано” „_____”_____ _____

Лабораторна робота 1.2.
Визначення концентрації глюкози в водних розчинах рефрактометричним методом

Визначення концентрації розчину за результатами рефрактометричного аналізу можна виконувати за калібрувальним графіком, або за розрахунковою формулою.

Методика виконання роботи:

Метод калібрувального графіка

Точні наважки глюкози (близько 2,50 ; 5,00; 7,50; 10,00; 12,50 г) переносять в мірні колби на 100,00 см^3, розчиняють в дистильованій воді, доводять водою об’єм розчину до мітки і ретельно перемішують. Вимірюють показник заломлення води — n_0, потім показники заломлення приготовлених розчинів *n*. За одержаними даними будують графік в

координатах; *n* - *C*. Вимірюють показники заломлення досліджуваних розчинів n_x та визначають їх концентрацію за графіком.

Розрахунковий метод

Виміряють показник заломлення води n_o, потім показник заломлення досліджуваного розчину глюкози *n* і розраховують його концентрацію за формулою:

$$C_x = \frac{n - n_0}{F}$$

Якщо приблизна концентрація досліджуваного розчину невідома, то використовують величину фактора показника заломлення (*F*) 1 % розчину, а потім повторяють розрахунок, підставляючи в рівняння значення фактора для знайденої концентрації і розраховують її точне значення. Для водних розчинів глюкози з концентрацією 1-10%, приготовлених з безводної глюкози, фактор показника заломлення *F* дорівнює 0,00142, а приготовлених з глюкози (масова частка вологи в препараті 10%) - *F*=0,00129.

Розрахунки:

_____
_____
_____
_____
_____

Висновок:

_____
_____
_____

„Зараховано” „_____”_____ _____

Заняття № 2

Тема 2

Фотоелектроколориметрія та спектрофотометрія.
Умови фотометричного визначення, методи визначення концентрації досліджуваного розчину

1. Значення теми для вивчення наступних дисциплін та практичної діяльності:

До абсорбційних оптичних методів аналізу відносяться: колориметрія, фотоелектроколориметрія, спектрофотометрія. Ці методи є фармакопейними. Колориметрію застосовують в біохімії (наприклад, при визначенні гемоглобіну в крові), в фармації при визначенні забарвлення рідин, вмісту домішок свинцю та інших важких металів. Фотоелектроколориметрія одержала широке поширення в аналітичній практиці, наприклад, при аналізі таких лікарських препаратів, як диетилстильбестрол, левоміцетин, ментол, новокаїн, пілокарпіна гідрохлорид, рутин, стрептоміцин, етакридина лактат та ін. Спектрофотометричні методи володіють, в порівнянні з фотоелектроколориметричними, більшою точністю та чутливістю, дозволяють проводити аналіз багатокомпонентних систем без розділення компонентів, визначати речовини, що не поглинають в видимій області спектру. З усіх оптичних методів аналізу спектрофотометрія застосовується найбільш широко при аналізі найрізноманітніших об'єктів неорганічної та органічної природи.

2. Основні питання теми:

2.1. Молекулярний спектральний аналіз.
2.2. Молекулярна абсорбційна спектроскопія. Фотометричні методи аналізу, їх класифікація.
2.3. Основні закони світлопоглинання, коефіцієнт поглинання. Відхилення від закону Бугера-Ламберта-Бера.
2.4. Основні оптичні властивості розчинів забарвлених сполук. Візуальні колориметричні методи аналізу.
2.5. Фотоелектроколориметрія. Апаратура.
2.6. Умови фотометричного визначення, способи знаходження концентрації досліджуваної речовини.
2.7. Спектрофотометрія. Апаратура.

3. Література:

3.1. Конспект лекцій.
3.2. Гайдукевич О.М., Болотов В.В. та ін. Аналітична хімія: Навчальний посібник – Х.: Основа, Вид–во НФАУ 2000. – с. 307–326.

4. Тестовий контроль та еталони відповідей:

4.1. Молярний коефіцієнт поглинання лікарського препарату ретинола ацетата в спиртовому розчині дорівнює $\varepsilon = 50900 л \cdot моль^{-1} \cdot см^{-1}$ при довжині хвилі $\lambda = 326 нм$. Розрахуйте: а) мінімальну концентрацію c_{min} в моль/л і в г/мл ретинолу ацетату в спиртовому розчині, яку ще можна визначити фотометричними методами; б) оптимальну концентрацію в моль/л і в г/мл, при якій систематична помилка визначення ретинола ацетата – найменша. Товщина поглинаючого шару l = 1 см . Основний закон світлопоглинання виконується. Молярна маса M ретинола ацетата $C_{22}H_{32}O_2$ дорівнює 328,50 г/моль.

Відповідь:

1) Мінімальна концентрація $c_{\min}, моль/л$ розраховується, виходячи з мінімально можливого значення вимірюваної оптичної густини $D_{\min} = 0,01$ і величини молярного коефіцієнта поглинання:

$$c_{\min}, моль/л = \frac{D_{\min}}{£ \cdot l} = \frac{0,01}{50900 \cdot 1} = 1,96 \cdot 10^{-7}\ моль/л$$

Мінімальна концентрація в $г/мл$ дорівнює:

$$c_{\min}, г/мл = \left(c_{\min}, моль/л\right) \cdot M \cdot 10^{-3} = 1,96 \cdot 10^{-7} \cdot 328,50 \cdot 10^{-3} = 6,44 \cdot 10^{-8}\ г/мл$$

2) Найменшу відносну систематичну помилку фотометричних визначень одержують при значенні оптичної густини D = 0,434. Оптимальна концентрація с, $моль/л$, в цьому випадку дорівнює:

$$c, моль/л = \frac{D}{£ \cdot l} = \frac{0,434}{50900 \cdot 1} = 8,53 \cdot 10^{-6}\ моль/л$$

Оптимальна концентрація в $г/мл$ дорівнює:

$$c, г/мл = \left(c, моль/л\right) \cdot M \cdot 10^{-3} = 8,53 \cdot 10^{-6} \cdot 328,50 \cdot 10^{-3} = 2,8 \cdot 10^{-6}\ г/мл$$

5. Завдання для закріплення матеріалу (виконати в робочому зошиті):

5.1.Оцтовокислий розчин об'ємом 1000 мл містить 0,06750г розчинного препарату рибофлавіну (вітаміну B_2). Відібрали 10,00 мл цього розчину, розвели його водним розчином ацетату натрію до 100,00 мл і виміряли оптичну густину одержаного розчину на спектрофотометрі в кюветі з товщиною поглинаючого шару l = 1 см при довжині хвилі ^{a} = 267 нм. Вона дорівнює: D = 0,574. Розрахуйте масову частку рибофлавіну $C_{17}H_{20}N_4O_6$ в досліджуваному розчині, якщо молярний коефіцієнт поглинання рибофлавіну в вимірюваному розчині при ^{a} = 267 нм дорівнює 32000л $\cdot$ моль$^{-1}$ $\cdot$ см$^{-1}$.

5.2. Визначити концентрацію Cu^{+2} (у моль/л і мг/л), якщо оптична густина розчину аміакату міді в кюветі з товщиною робочого шару 2 см становить 0,254, а молярний коефіцієнт світлопоглинання 423,3.

5.3. При фотоелектроколориметричному титруванні Fe^{+3} у присутності саліцилової кислоти 0,1000 Н розчином ЕДТА при pH 2,4 отримали наступні результати:

V,мл	0	2,00	4,00	6,00	8,00
D	0,71	0,45	0,19	0	0

Розрахувати вміст (г) Fe^{+3} у розчині.

6. Лабораторні роботи:

Лабораторна робота 2.1.

Визначення вмісту заліза фотоелектроколориметричним методом

Мета роботи: визначити вміст заліза (г) у досліджуваному розчині фотоелектроколориметричним методом, використовуючи спосіб калібрувального графіка.

Метод оснований на утворенні комплексної сполуки синього кольору берлінської лазурі при взаємодії йонів тривалентного заліза з калію гексаціанофератом (II) (жовтою кров'яною сіллю) в кислому середовищі.

Реактиви: кислота хлороводнева, 10%–ий розчин; водню перекис H_2O_2 (пергідроль); калію гексаціаноферат (II) $K_4[Fe(CN)_6]$, 1%–ий розчин; залізо–амонійні галуни $(NH_4)_2SO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$; сульфатна кислота (густина 1,83 –1,84 г/см^3); вода дистильована.

Методика виконання роботи:

1. Підготовка до аналізу.

1.1. Приготування основного стандартного розчину заліза з масовою концентрацією 0,1 г/дм^3.

0,8640г залізо–амонійних галунів розчиняють в 100–200 мл дистильованої води в мірній колбі на 1000,00 мл, доливають 4 мл сульфатної кислоти і доводять дистильованою водою до мітки.

1.2. Побудова калібрувального графіка.

Для приготування шести стандартних розчинів в мірні колби на 100,00 мл вносять 0,5;

1,0; 1,5; 2,0; 2,5; і 3,0 мл основного стандартного розчину заліза. В кожну колбу доливають 5 мл розчину хлороводневої кислоти, одну краплину пергідролю, 4 мл розчину калію гексаціаноферату (II) і доводять до мітки дистильованою водою. Масова концентрація заліза в одержаних стандартних розчинах відповідно складає (мг/дм^3): 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 і 3,5. Через 30 хв. вимірюють оптичну густину *D* стандартних розчинів на фотоелектроколориметрі при червоному світлофільтрі λ = 600 ± 10 нм в кюветі з відстанню між робочими гранями 30 мм. Розчин порівняння – дистильована вода. Дані вимірювань заносять в таблицю 2.1.

Стандартні розчини готують згідно з даними таблиці 2.1:

Таблиця 2.1.

Номер стандартного розчину	Об'єм розчинів, см^3				Загальний об'єм розчину, см^3	Масова концентрація заліза (III), *C*, мг/дм^3	*D*
	Основний станд. розчин заліза	Хлороводнева кислота	Пергідроль	Калію гексаціаноферат (II)			
1							
2							
3							
4							
5							
6							

На комп'ютері будують калібрувальний графік в координатах *D* – *C*.

2. Проведення аналізу.

Для перевірки достовірності результатів проводять 2 паралельних дослідження. Для цього в мірні колби на 100,00 мл відмірюють в залежності від вмісту заліза 5,00, 10,00 або 20,00 мл досліджуваного розчину, доливають 5 мл розчину хлороводневої кислоти, одну краплю пергідролю і 4 мл розчину калію гексаціаноферату (II). Вміст колб доводять до мітки дистильованою водою і через 30 хв. колориметрують разом з розчином порівняння. Результати аналізу заносять у таблицю:

Таблиця 2.3.

Номер дослідження	D	C_X, мг/ дм^3	Середнє значення концентрації заліза, А, мг/дм^3
1			
2			

За калібрувальним графіком знаходять масові концентрації заліза (C_X) і розраховують середнє значення масової концентрації заліза (А) в розведеному досліджуваному розчині.

3. Обробка результатів

Масову концентрацію заліза в досліджуваному розчині (*X*) в мг/дм^3 розраховують за формулою:

$$X = A \cdot K,$$

де *A* – масова концентрація заліза в досліджуваному розчині, знайдена за калібрувальним

графіком, мг/дм^3; K – кратність розведення досліджуваного розчину.

Вміст заліза у досліджуваному розчині (г):

_____
_____
_____
_____
_____
_____

Висновок:

_____
_____
_____
_____
_____
_____

„Зараховано” „_____”_____ _____

Заняття № 3

Тема 3

Електрохімічні методи аналізу, класифікація.
Характеристика прямих і непрямих електрохімічних методів.
Кондуктометрія

1. Значення теми для вивчення наступних дисциплін та практичної діяльності:

Електрохімічні методи аналізу базуються на використанні залежності електричних параметрів (сили струму, напруги, рівноважних електродних потенціалів, електричної провідності, кількості електрики) від концентрації досліджуваної речовини в розчині.

Кондуктометричний аналіз оснований на використанні залежності між електропровідністю розчинів електролітів та їх концентрацією. До методів кондуктометричного аналізу належать пряма кондуктометрія та кондуктометричне титрування.

Всі вказані методи знаходить застосування при аналізі і дослідженні лікарських речовин. Важливою перевагою є можливість їх використання при визначенні концентрації забарвлених та каламутних розчинів, коли неможливе застосування кольорових індикаторів, при аналізі суміші електролітів, а також для титрування багатьох лікарських речовин у неводних розчинниках. Метод має досить високу чутливість до 10^{-5} моль/л, відносну помилку ± 2%.

Кондуктометричне титрування широко використовується для аналізу лікарських речовин: для визначення слабких кислот кислотного характеру – фенобарбіталу, сульфадимезину, сульфадиметоксину, тимолу; слабких основ – кофеїну, амідопірину; солей слабких кислот – саліцилату і бензоату натрію; солей слабких основ – дибазолу, папаверину гідрохлориду та ін.

2.Основні питання теми:

2.1. Загальна характеристика електрохімічних методів, їх класифікація.
2.2. Суть кондуктометричного методу аналізу, види кондуктометрії, області їх застосування.
2.3. Поняття питомої і еквівалентної електричної провідності розчину, зв'язок між ними.
2.4. Пряма кондуктометрія.
2.5. Суть кондуктометричного титрування, кондуктометричне титрування суміші.
2.6. Суть високочастотного кондуктометричного титрування, його можливості та переваги перед низькочастотним.

3. Література:

3.1. Конспект лекцій.
3.2. Гайдукевич О.М., Болотов В.В. та ін. Аналітична хімія: Навчальний посібник – Х.: Основа, Вид-во НФАУ 2000. – с.347-357.

4. Короткі теоретичні відомості.

Кондуктометричний аналіз базується на вимірюванні електричної провідності розчинів. Розрізняють два види електропровідності: питому та молярну. Електрична провідність об'єму розчину, що міститься між двома електродами площею 1 $см^2$, які розташовані на відстані 1 см, називають питомою електропровідністю χ:

$$i = \frac{1}{\rho}, \qquad (3.1)$$

де χ - питома електропровідність, См/см; ρ – питомий опір провідника , Ом·см

Молярна електрична провідність (λ) – це провідність шару електроліту товщиною 1 см, що розташовується між електродами такої площі, щоб об'єм електроліту між ними містив 1 моль розчиненої речовини:

$$^{a} = \frac{¡ \cdot 1000}{C} = ¡ \cdot V \qquad (3.2)$$

де C – концентрація електроліту, моль/дм^3; V – об'єм розчину , в якому знахо-диться 1 моль речовини, см^3.

Розрізняють пряму та непряму кондуктометрію.

Методи прямої кондуктометрії базуються на вимірюванні питомої електричної провідності χ розчинів електролітів у спеціальних кондуктометричних комірках, основним елементом яких є два платинових електроди (рис.3.1).

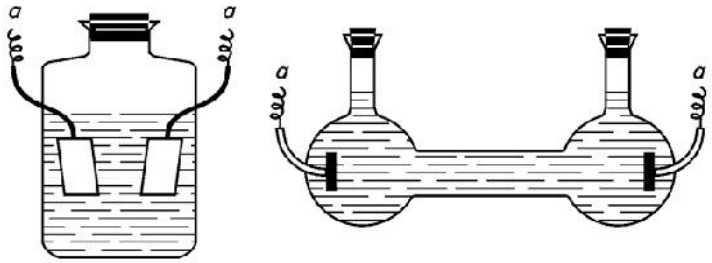


Рис.3.1 Кондуктометричні комірки

В певних межах концентрацій розчинів спостерігається пряма пропорційна залежність між χ і концентрацією електролітів, але при цьому треба враховувати, що електрична провідність розчину є адитивною величиною і визначається наявністю всіх іонів в розчині. Тому цей метод рідко застосовується в аналізі.В практичній роботі, зазвичай, використовують два методи визначення концентрації: калібрувального графіка і розрахунковий - за формулою (3.1).

Найчастіше застосовують *кондуктометричне титрування*, яке базується на зміні електричної провідності в результаті хімічної реакції, яка відбувається в процесі титрування. В кондуктометричному титруванні використовують реакції: нейтралізації, комплексоутворення, окислення-відновлення, осадження. Електрична провідність розчину змінюється в процесі додавання титранту і фіксується графічно. Одержану залежність називають кривою кондуктометричного титрування (рис.3.3). Точку еквівалентності (ТЕ) визначать перетинанням лінійних ділянок кривої. При проведенні кондуктометричного титрування можна застосовувати комірки з незакріпленими електродами і константу комірки знати не потрібно. Аналіз проводять, використовуючи спеціальні установки для кондуктометричного титрування (рис.3.2):

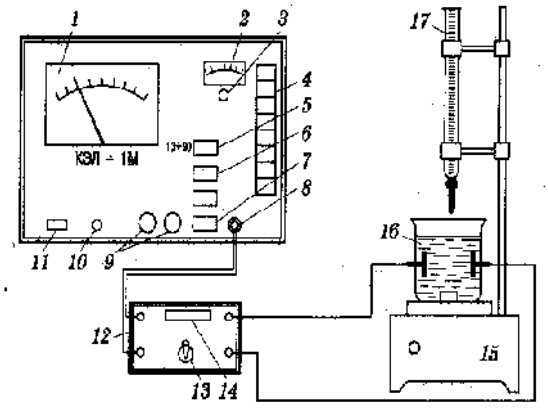


Рис. 3.2. Установка для кондуктометричного титрування в комплекті з кондуктометром КЕЛ1М

1 – шкала приладу, 2 – шкала коректора, 3 – ручка коректора сталої, 4 – перемикач діапазонів, 5 – кнопка вимикача діапазону, 6 – кнопка коректора сталої, 7 – кнопка

„калібрування”, 8 – гніздо підключення калібрувальної приставки, 9 – регулятори калібровки, 10 – індикатор ввімкнення приладу, 11 – кнопка ввімкнення приладу в мережу, 12 – калібрувальна приставка, 13 – перемикач режимів „ калібрування” і „ робота”, 14 – калібрувальний резистор, 15 – магнітна мішалка, 16 – комірка з електродами, 17 – бюретка з розчином титранту

Розрізняють низькочастотне та високочастотне титрування. Перевагами низькочастотного титрування є можливість диференційованого титрування суміші кислот або основ, титрування непрозорих або забарвлених розчинів, титрування солей, які слабко гідролізуються, висока чутливість (10^{-4} моль/дм^3), достатньо висока точність аналізу. Високочастотне титрування – варіант безконтактного кондуктометричного методу аналізу, в якому досліджуваний розчин піддають дії електричного поля високої частоти (1 - 100 мГц). Основна перевага цього методу – можливість аналізувати агресивні розчини, пасти, емульсії; при титруванні виключена поляризація електродів, які не контактують з досліджуваним розчином, а також їх хімічна взаємодія з компонентами суміші.

5. Тестовий контроль та еталони відповідей:

5.1. Розчин, одержаний з наважки $NiSO_4$ масою 0,5389г , довели до мітки в колбі на 50,00 мл. При високочастотному титруванні 10,00 мл одержаного розчину 0,1000 Н трилоном Б (ЕДТА) одержали наступні результати:

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

Побудуйте криву титрування та визначте масову частку сульфату нікелю в наважці.

Відповідь:

1) Будуємо криву кондуктометричного титрування:

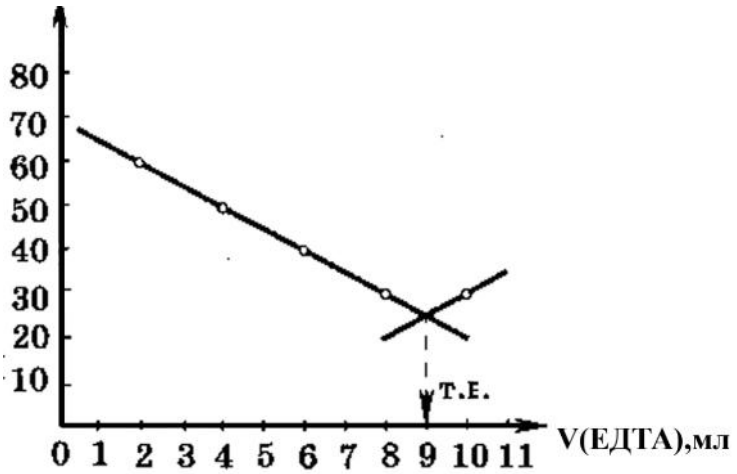


Рис.3.3 Крива кондуктометричного титрування

За кривою титрування визначаємо об’єм титранту, який витратився на реакцію з досліджуваною речовиною $NiSO_4$: V(ЕДТА)= 9,00мл.

2) В основі титрування лежить закон еквівалентів:

$$C_н(NiSO_4)\cdot V(NiSO_4) = C_н(ЕДТА)\cdot V(ЕДТА),$$

тому $$C_H(NiSO_4) = \frac{C_H(ЕДТА)\cdot V(ЕДТА)}{V(NiSO_4)} = \frac{0{,}1000\cdot 9{,}00}{10{,}00} = 0{,}0900\ моль/л$$

3) Розрахуємо кількість еквівалентів $NiSO_4$ в 10,00 мл розчину:

$$C_{H=}\frac{n_E}{V}, \qquad n_E = C_H \cdot V = 0{,}0900 \cdot 0{,}0100 = 0{,}0009 \text{ (моль}екв\text{)}$$

Тоді кількість еквівалентів в 50,00 мл буде дорівнювати:

$$n_E = 0{,}0009 \cdot 5 = 0{,}0045 \text{ (моль}екв\text{)}$$

4) Розрахуємо масу чистого $NiSO_4$ в наважці:

$$m = n_E \cdot m_E$$

$$m(NiSO_4) = 0{,}0045 \cdot 77{,}4 = 0{,}3480 \ (г)$$

5) Розрахуємо масову частку сульфату нікелю в наважці:

$$\mu(NiSO_4) = \frac{m(NiSO_4)}{m(наважки)} \cdot 100\% = \frac{0{,}3480}{0{,}5389} \cdot 100\% = 64{,}57\%$$

6. Завдання для закріплення матеріалу (виконати в робочому зошиті):

6.1. У комірку для кондуктометричного титрування вносять наважку масою 0,5082 г забрудненого $MgSO_4$, додають 50,00 $см^3$ води і відтитровують 0,1008М розчином $BaCl_2$. Дані титрування наведені у таблиці:

V ($BaCl_2$), $см^3$	15,00	16,00	17,00	18,00	19,00	20,00	21,00	22,00	23,00	24,00
Показання приладу	80,00	81,00	79,30	80,4	81,2	80,00	71,3	58,2	43,2	29,1

Побудуйте криву титрування та визначте масову частку $MgSO_4$, у наважці.

6.2. Електричній опір кондуктометричної комірки з 0,1000М розчином КС1 складає 14,86 Ом. Визначте постійну цієї кондуктометричної комірки.

6.3. У комірку для кондуктометричного титрування помістили 20,00 $см^3$ розчину, який містить суміш натрію гідроксиду і аніліну. Потім виконали кондуктометричне титрування 0,1012М розчином HCI. Дані титрування наведені у таблиці:

V_{HCl}, $см^3$	10,00	11,00	12,00	13,00	14,00	15,00	16,00
χ См/см	6,64	5,97	5,21	4,48	3,71	3,68	3,82

V_{HCl}, $см^3$	20,00	17,00	18,00	19,00	21,00	22,00	23,00	24,00
χ См/см	4,68	4,06	4,25	4,50	5,30	5,95	6,63	7,28

Побудуйте криву кондуктометричного титрування та визначте концентрації компонентів розчину.

7. Лабораторні роботи:

Лабораторна робота 3.1.

Визначення концентрації сильного електроліту методом прямої кондуктометрії

Мета роботи: визначити концентрацію сильного електроліту в досліджуваному розчині.

Реактиви: стандартний розчин калію хлориду (0,1 моль/л), серія стандартних розчинів досліджуваного електроліту, 3% розчин платино- хлороводневої кислоти, 0,02– 0,03% розчин свинцю ацетату.

Обладнання: установка для вимірювання опору розчину, кондуктометрична комірка.

Методика виконання роботи

Платинування електродів.

Електролітичну комірку заповнюють 3% розчином платиново-хлороводневої кислоти і 0,02-0,03% розчином свинцю ацетату до повного занурення електродів, пропускають струм густиною 20-30 мкА/см^2, змінюючи його напрям через кожну хвилину. Платинування продовжують 5-10 хв., після чого електроди промивають дистильованою водою.

Визначення константи електролітичної комірки

У комірку заливають мірною піпеткою 20,00 см^3 0,01М стандартного розчину KCl, термостатують і вимірюють опір *R* розчину (рис.3.4):

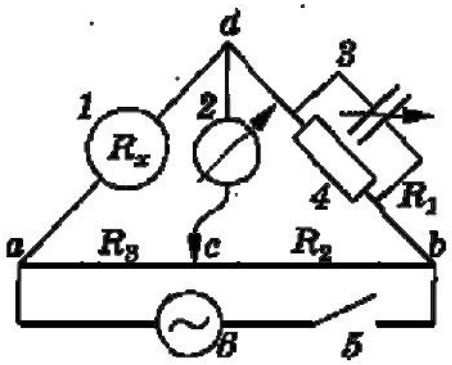


Рис.3.4. Принципова схема для вимірювання пору розчину
1 – посудина з досліджуваним розчином; 2 – гальванометр; 3 – конденсатор; 4 – постійний опір; 5 – вимикач; 6 – джерело змінного струму

Потім промивають комірку 0,1М стандартним розчином KCl і ним же заповнюють її. Вимірюють опір. Обчислюють константу комірки (K_i) для обох розчинів за формулою:

$$K_i=\chi_i \cdot R_i \qquad (3.3)$$

де χ_i – питома електропровідність *i*-ого розчину, См/см;

R_i – опір *i*-ого розчину, Ом;

K_i– константа комірки, см$^{-1}$,

Знаходять середню величину *K*. Питому електролітичну провідність розчину калію хлориду χ беруть з таблиці:

Концентрація розчину KCl, моль/дм^3	χ, См/см				
	5^{0}C	10^{0}C	15^{0}C	20^{0}C	25^{0}C
1,000	0,07414	0,08319	0,09252	0,10207	0,11180
0,1000	0,00822	0,00933	0,01048	0,01167	0,01288
0,0100	0,00090	0,00102	0,00115	0,00128	0,00141

Побудова калібрувального графіка

В електрохімічній комірці вимірюють опори стандартних розчинів і за формулою

$$\text{i} = \frac{K}{R} \qquad (3.4)$$

розраховують питомі електропровідності (χ) цих розчинів. На основі одержаних значень будують калібрувальний графік залежності питомої електропровідності від молярної концентрації в координатах $\chi - C_i$.

Вимірювання питомої електричної провідності досліджуваного розчину.

У комірку кондуктометра піпеткою заливають 20,00 см^3 досліджуваного розчину електроліту, термостатують і вимірюють опір R_X досліджуваного розчину. Питому електропровідність розчину електроліту χ розраховують за формулою (3.4) і потім за калібрувальним графіком знаходять концентрацію досліджуваного розчину (C_X).

Лабораторна робота 3.2
Визначення вмісту досліджуваної речовини в суміші
методом кондуктометричного титрування

Мета роботи: визначити вміст KCl та KI в досліджуваній суміші.

Реактиви: 0,01М стандартний розчин арґентуму нітрату; концентрований розчин амонію гідроксиду, універсальний індикаторний папір.

Обладнання: Установка для кондуктометричного титрування.

Методика виконання роботи

Досліджуваний розчин, що містить калію хлорид та калію йодид в суміші, вносять в мірну колбу на 100,00 $см^3$ і доводять дистильованою водою до мітки. В електролітичну комірку переносять мірною піпеткою 10,00 $см^3$ одержаного розчину, доливають 40,00 $см^3$ води, щоб робоча частина електродів повністю була занурена в розчин, і при безперервному перемішуванні титрують 0,01М розчином $AgNO_3$. Реєструють показники приладу після введення кожної порції титранту.

При титруванні хлорид- і йодид-іонів розчином срібла нітрату відбувається послідовне осадження:

$$Ag^+ + I^- = AgI$$
$$Ag^+ + Cl^- = AgCl$$

Будують криву в координатах $\chi - V\ (AgNO_3)$ і знаходять об‘єм розчину аргентуму нітрату, що відповідає кінцевій точці титрування. Розраховують сумарну масу KCl та KI в розчині.

В комірку з мірної колби відміряють нову порцію досліджуваного розчину (10,00 $см^3$), додають 40,00 $см^3$ води, по краплям додають водний розчин аміаку до pH = 9 (контролюючи універсальним індикаторним папером) і титрують 0,01М розчином $AgNO_3$ при перемішуванні. Реєструючи показники приладу, будують криву титрування і знаходять об‘єм аргентуму нітрату (V_1), що відповідає кінцевій точці титрування калію йодиду. Різниця об‘ємів (V-V_1) відповідає об’єму, який необхідний для реакції з калію хлоридом.

Маси KCl і KI розраховують за формулами титриметричного аналізу.

Тема 4

Потенціометрія

1. Значення теми для вивчення наступних дисциплін та практичної діяльності:

Потенціометричний аналіз (потенціометрія) використовує залежність електрорушійної сили (ЕРС) електрохімічного ланцюга від активності досліджуваного іона в розчині. Метод універсальний, його застосовують для індикації кінцевої точки титрування у всіх типах титрування: кислотно-основному, окислювально-відновному, комплексиметричному, осаджувальному, при титруванні в неводних середовищах.

Розрізняють пряму і непряму (потенціометричне титрування) потенціометрії. Метод володіє високою точністю та чутливістю: дозволяє проводити визначення в непрозорих та забарвлених розчинах, окремо визначати хлорид- та йодид-іони при аргентометричному титруванні.

Методами потенціометричного титрування аналізують такі лікарські препарати, як аскорбінова кислота, сульфамідні препарати, барбітурати, алкалоїди тощо.

2. Основні питання теми:

2.1. Класифікація потенціометричних методів аналізу.
2.2. Залежність ЕРС електрохімічного ланцюга з переносом і без переносу від активності досліджуваного іону.
2.3. Електроди порівняння і індикаторні електроди, їх призначення і вибір в потенціометричному аналізі.
2.4. Метод прямої потенціометрії, його переваги і недоліки.
2.5. Метод потенціометричного титрування, можливості методу.
2.6. Способи визначення точки еквівалентності при потенціометричному титруванні.
2.7. Види кривих потенціометричного титрування.

3. Література:

3.1. Конспект лекцій.
3.2. Гайдукевич О.М., Болотов В.В. та ін. Аналітична хімія: Навчальний посібник – Х.: Основа, Вид-во НФАУ 2000. – с.358-368.

4. Тестовий контроль та еталони відповідей:

4.1. Чому дорівнює добуток розчинності Hg_2Cl_2 та $[Hg_2^{2+}]$, якщо у точці еквівалентності при потенціометричному титруванні 0,1000 Н розчину меркурію (I) нітрату 0,1000 Н розчином хлориду натрію $E(Hg_2^{2+}/2Hg^0)$ = 0,610 В. Електрод порівняння – насичений каломельний, індикаторний – ртутний.

<u>*Відповідь:*</u>

В основі титрування лежить реакція:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2NaCl \rightarrow Hg_2Cl_2 + 2NaNO_3$$

$$Hg_2Cl_2 \Leftrightarrow Hg_2^{2+} + 2Cl^-$$

$$ДР(Hg_2Cl_2) = \left[Hg_2^{2+}\right] \cdot \left[Cl^-\right]^2 = 4\left[Hg_2^{2+}\right]^3$$

$$\left[Hg_2^{2+}\right] = \sqrt[3]{\frac{ДР(Hg_2Cl_2)}{4}}$$

У точці еквівалентності

$$E_p\left(Hg_2^{2+}/2Hg^0\right) = E^0\left(Hg_2^{2+}/2Hg^0\right) + \frac{0{,}0592}{2} \cdot \lg\sqrt[3]{\frac{ДР\left(Hg_2Cl_2\right)}{4}} \quad (1)$$

Знаходимо у довіднику значення

$$E^0\left(Hg_2^{2+}/2Hg^0\right) = 0{,}792B$$

Розв'язуємо рівняння (1):

$$\lg\sqrt[3]{\frac{ДР(Hg_2Cl_2)}{4}} = \frac{E_P - E^0}{0{,}0296} = \frac{0{,}610 - 0{,}792}{0{,}0296} = -6{,}08$$

$[Hg_2^{2+}]=10^{-6,08}=7{,}08\cdot10^{-7}$ моль/дм^3

$ДР(Hg_2Cl_2)=P^3(Hg_2Cl_2)\cdot4=(7{,}08\cdot10^{-7})^3\cdot4=1{,}42\cdot10^{-18}$

5. Завдання для закріплення матеріалу (виконати в робочому зошиті):

5.1. З мірної колби на 99,84см^3 відібрали аліквотний об'єм 20,00 см^3 досліджуваного розчину, що містить хлороводневу і оцтову кислоти, і відтитрували потенціометричним методом 0,1012 М розчином NaOH. На кривій потенціометричного титрування спостерігали два стрибки потенціалу: при V_1 = 18,96см^3 і V_2 = 21,83см^3. Розрахуйте вміст кислот (г/100см^3) в мірній колбі.

5.2. Аналіз розчину, який містить кальцію хлорид, калію йодид, проводили методом потенціометричного титрування. 15,00 см^3 розчину відтитрували 0,1016 М розчином срібла нітрату. Результати наведені в таблиці:

$V(AgNO_3)$,см^3	19,00	20,00	20,10	20,20	20,30	20,40
Е, мВ	65	75	78	85	93	115

$V(AgNO_3)$,см^3	20,50	20,60	20,70	21,00	21,50	21,60
Е, мВ	176	195	201	208	218	224
$V(AgNO_3)$, см^3		21,70	21,80	21,90	22,00	22,50
Е, мВ		234	303	308	315	331

1. Побудуйте інтегральну і диференційну криві титрування і визначте кінцеві точки титрування.
2. Розрахуйте вміст калію йодиду і кальцію хлориду в 100,00 см^3 розчину.

6. Лабораторні роботи:

Лабораторна робота 4.1
Потенціометричне визначення концентрації іонів в розчині

Мета роботи: визначити концентрацію іонів H^+ в досліджуваному розчині.
Реактиви: кислота хлороводнева, 0,1М розчин; вода дистильована.
Обладнання: pH-метр-мілівольтметр.

1. Калібрування приладу

1.1. Приготування стандартних буферних розчинів з pH 1,68; 4,01; 9,18.

1.2. Встановлення придатності скляного електроду.

Перед вимірюванням необхідно скляний електрод видержати не менше доби в дистильованій воді, а хлорсрібний електрод заповнити насиченим розчином калію хлориду.

Ручкою „Температура розчину" встановлюють на шкалі приладу величину температури буферних розчинів і вмикають іономер в режим вимірювання pH.

В потенціометричну комірку послідовно вводять буферний розчин з pH=1,68, потім з pH=9,18 і кожний раз калібрують шкалу приладу. Ці операції повторюють декілька разів до тих пір, поки показники шкали не будуть відрізнятись від значення pH буферного розчину на величину ±0,04. Після цього перевіряють шкалу приладу за буферним розчином з

pH=4,01.

1.3. Побудова калібрувального графіка.

Згідно таблиці 4.1 з вихідного 0,1000 М розчину хлоридної кислоти в мірних колбах на 100,0 мл готують розчини хлоридної кислоти з концентрацією 0,01 М, 0,001 М, 0,0001 М, 0,00001 М.

Вмикають прилад в режим вимірювання „mV”. Приготовлені розчини по черзі, починаючи з меншої концентрації, вносять в потенціометричну комірку і вимірюють потенціал Е (мВ). За одержаними даними, які заносять в таблицю 4.1, будують калібрувальний графік в координатах Е – pH. Лінійність залежності Е – pH є критерієм придатності скляного електроду для подальших вимірювань.

Таблиця 4.1.

№ станд. розчи-ну	Приготування стандартних розчинів	Концент-рація розчину, моль/л	$[H^+]$, моль/л	pH	E_1, мВ	E_2, мВ	E_3, мВ	Серед-днє зна-чення, Е, мВ
1	осн. розчин	0,1						
2	10мл осн.розчину+90мл H_2O	0,01						
3	10мл розчину 2 + 90 мл H_2O	0,001						
4	10мл розчину 3 + 90 мл H_2O	0,0001						
5	10мл розчину 4 + 90 мл H_2O	0,00001						

2. Проведення аналізу

У викладача одержують розчин хлоридної кислоти з невідомою концентрацією. Вносять досліджуваний розчин в потенціометричну комірку і проводять вимірювання в режимі „mV” (три паралельних вимірювання). За калібрувальним графіком визначають pH досліджуваного розчину, розраховують концентрацію іонів H^+. Результати аналізу заносять в таблицю 4.2.

Таблиця 4.2

№ вимірювання	Е, мВ	Середнє значення Е, мВ	Концентрація йонів H^+ в досліджуваному розчині, моль/л
1			
2			
3			

Висновок:

_____

_____

_____

„Зараховано” „_____”_____ _____

Заняття № 4

Тема 5

Вольтамперометрія, теоретичні основи методи.
Якісний і кількісний полярографічний аналіз. Амперометричне титрування.
Кулонометричні методи аналізу

1. Значення теми для вивчення наступних дисциплін та практичної діяльності:

Вольтамперометричні методи ─ це група електрохімічних методів аналізу, які засновані на використанні залежності між електричними параметрами електрохімічної комірки, до якої прикладено зовнішній потенціал, і властивостями досліджуваного розчину в цій комірці. Розрізняють полярографію (пряма вольтамперометрія) і амперометричне титрування (непряма вольтамперометрія).

Полярографію застосовують не лише для аналізу катіонів, але й для аналізу аніонів, які можуть відновлюватися на катоді, а також для аналізу органічних речовин. Полярографічний метод аналізу є фармакопейним і використовується для визначення саліцилової кислоти, норсульфазолу, вітаміну B_1, алкалоїдів, келліну в порошках і таблетках, препаратів миш'яку, глікозидів серцевої дії, а також кисню в різноманітних домішках у фармацевтичних препаратах.

Амперометричне титрування також є фармакопейним методом: застосовується для аналізу лікарських препаратів в поєднанні з об'ємними методами аналізу (йодометрія, нітритометрія, аквametрія і неводне титрування).

2.Основні питання теми:

2.1. Вольтамперометричні методи аналізу, їх класифікація.
2.2. Принцип полярографічного методу.
2.3. Параметри полярографічної хвилі, що використовуються для якісного аналізу.
2.4. Параметри полярографічної хвилі, що використовуються для кількісного аналізу.
2.5. Принципова схема полярографа, її основні елементи.
2.6. Суть амперометричного титрування.
2.7. Вибір потенціалів індикаторного електроду в амперометрії.
2.8. Переваги амперометричного титрування перед полярографією.

3. Література:

3.1. Конспект лекцій.
3.2. Гайдукевич О.М., Болотов В.В. та ін. Аналітична хімія: Навчальний посібник – Х.: Основа, Вид-во НФАУ 2000. – с.368-382.

4. Тестовий контроль та еталони відповідей:

4.1. При визначенні плюмбуму (II) полярографічним методом наважку досліджуваної речовини, що містить плюмбум, масою m = 1,0000 г, розчинили в 100,00 мл води, яка містить і фоновий електроліт. При полярографуванні 5,00 мл приготовленого розчину одержали полярограму з висотою полярографічної хвилі плюмбуму h = 10 мм (рис.5.1). В аналогічних умовах провели полярографування 5,00 мл стандартного розчину з молярною концентрацією плюмбуму (II) C(st) = 0,01 моль/л і одержали полярограму з висотою h(st) = 20 мм (рис.5.1). Розрахуйте масову частку μ плюмбуму (II) в досліджуваному розчині.

Відповідь:

Масова частка плюмбуму (II) в досліджуваному зразку масою *m* дорівнює:

$$\mu = \frac{m(Pb)}{m} \cdot 100\%$$

де $m(Pb)$ ─ маса плюмбуму в зразку, г:

$$m(Pb) = C(Pb) \cdot M \cdot V$$

C(Pb) — молярна концентрація плюмбуму у приготовленому для аналізу розчині, *моль/л*; *V* — об'єм приготовленого розчину, мл; *M* — молярна маса плюмбуму, 207,2 г/моль.

Молярну концентрацію плюмбуму в розчині, що полярографується, можна знайти методом стандартних розчинів на основі рівняння Ільковича:

$$h = K \cdot C(Pb), \qquad h(st) = K \cdot C(st)$$

$$\frac{h}{h(st)} = \frac{C(Pb)}{C(st)}, \qquad C(Pb) = \frac{h}{h(st)} \cdot C(st)$$

Підставляючи числові значення h, h(st) і C(st), одержимо:

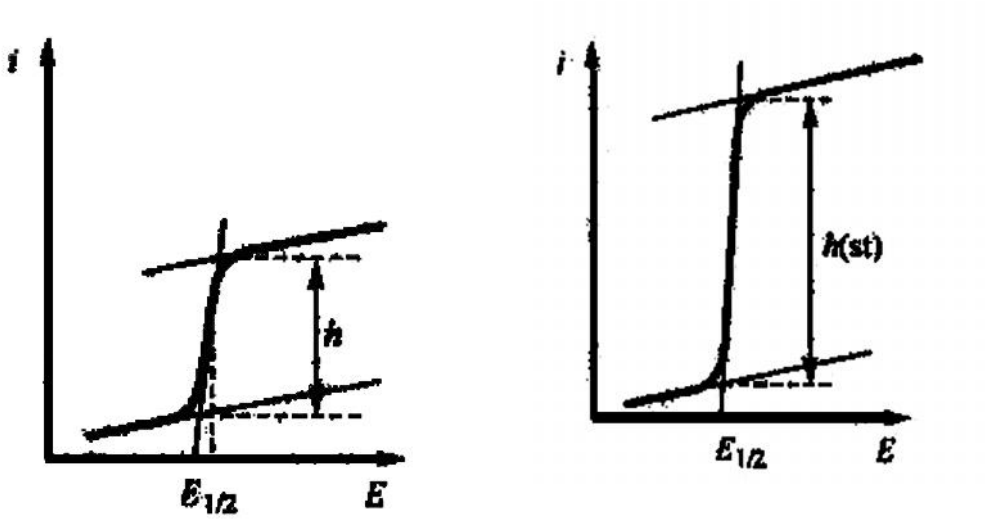
$$C(Pb) = \frac{10}{20} \cdot 0{,}01 = 0{,}005 моль/л$$

Маса плюмбуму у досліджуваному розчині дорівнює:

$$m(Pb) = 0{,}005 \cdot 207{,}2 \cdot 0{,}1 = 0{,}1036 г$$

Масова частка плюмбуму (II) у досліджуваному розчині:

$$\mu = \frac{0{,}1036}{1{,}0000} \cdot 100\% = 10{,}36\%$$



1 2

Рис.5.1 Полярограми досліджуваного (1) і стандартного (2) розчинів, які містять плюмбум

4.2. Полярографічно методом калібрувального графіка визначали вміст плюмбуму (II) в алюмінієвому сплаві. Для цього наважку алюмінієвого сплаву масою 4,848 г розчинили і розчин довели водою в мірній колбі до 50,00 мл. При полярографуванні цього розчину була зареєстрована висота полярографічної хвилі плюмбуму h_x = 7,0 мм. Розрахуйте масову частку (%) плюмбуму у сплаві.

Дані для побудови градуювального графіку наведені у таблиці:

$C_{Pb} \cdot 10^6$, г/мл	0,25	0,50	0,75	1,00	1,25
h, мм	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0

Розрахуйте масову частку (%)плюмбуму (II) у сплаві .

Відповідь:

Будуємо калібрувальний графік в координатах $h - C_{Pb.}$ (рис.5.2). За графіком знаходимо концентрацію плюмбуму, яка відповідає h_x = 7,0 мм. Вона дорівнює $0{,}87 \cdot 10^{-6}$ г/мл. Розраховуємо масову частку (%) плюмбуму у сплаві:

$$\mu(Pb) = \frac{C_x \cdot V_к \cdot 100}{m_{спл}} = \frac{0.87 \cdot 10^{-6} \cdot 50 \cdot 100}{4{,}848} = 8{,}97 \cdot 10^{-4}\%$$

де $V_к$ — об'єм мірної колби, мл.

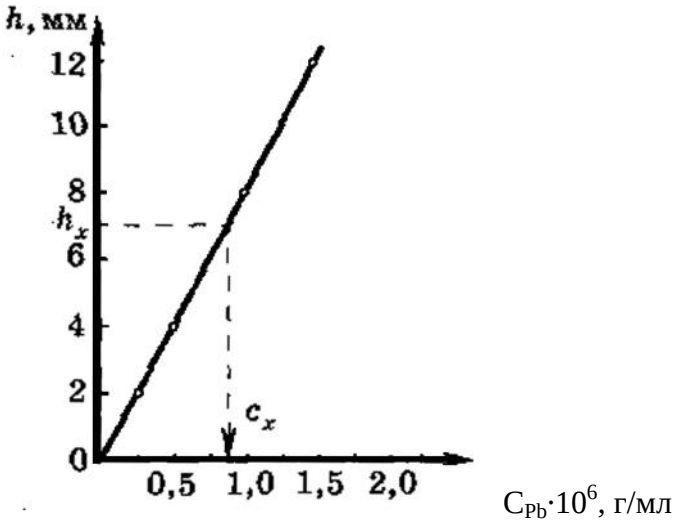


Рис. 5.2. Калібрувальний графік для визначення плюмбуму (II)

4.3. При амперометричному титруванні 10,00 мл розчину цинку сульфату з $T(ZnSO_4/Zn)$ = 3,00 · 10^{-4} мг/мл помістили у мірну колбу ($V_к$ = 50,00 мл) і довели до мітки водою. Аліквоту одержаного розчину ($V_п$ = 10,00 мл) відтитрували розчином $K_4[Fe(CN)_6]$. Результати титрування наведені у таблиці:

$V(K_4[Fe(CN)_6])$,мл	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6
I_d, мА	0	0	0	0	0	0	1	2	3

Розрахувати $T(K_4[Fe(CN)_6]/Zn)$.

Відповідь:

Будуємо криву амперометричного титрування в координатах I_d — $V(K_4[Fe(CN)_6])$ (рис.5.3) і знаходимо, що у точці еквівалентності об'єм титранту дорівнює:

$V(K_4[Fe(CN)_6])_{TE}$ = 1,00 мл

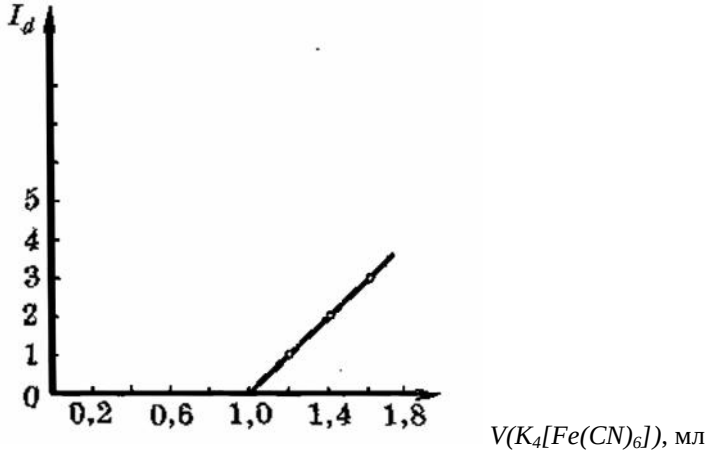


Рис.5.3. Крива амперометричного титрування йонів цинку (II)

Розраховуємо *T(K₄[Fe(CN)₆]/Zn):*

$$T\left(K_4\left[Fe(CN)_6\right]/Zn\right)=\frac{T\left(ZnSO_4/Zn\right)\cdot V(ZnSO_4)}{V\left(K_4\left[Fe(CN)_6\right]\right)_{TE}}\cdot\frac{V_n}{V_к}=\frac{3{,}00\cdot10^{-4}\cdot10\cdot10}{50\cdot1{,}0}=6{,}0\cdot10^{-4}\ мг/мл$$

5. Завдання для закріплення матеріалу (виконати в робочому зошиті):

5.1. Вміст нікелю у розчині визначили полярографічно методом порівнювання стандартних розчинів. Висота полярографічної хвилі $1{,}0\cdot10^{-3}$ М стандартного розчину дорівнює 56 мм, а висота полярографічної хвилі досліджуваного розчину дорівнює 62 мм. Розрахувати концентрацію нікелю у вихідному розчині.

5.2. Для визначення вмісту $ZnSO_4$ використали метод амперометричного титрування розчином калію гексаціаноферату (II) за реакцією осадження:

$$3ZnSO_4+2K_4[Fe(CN)_6]\rightarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2+3K_2SO_4$$

1,0243г препарату внесли в мірну колбу (V=25,00см^3), довели водою до мітки. 5,00 см^3 одержаного розчину внесли в електролізер, добавили 30,00 см^3 фонового електроліту і провели амперометричне титрування 0,03020 Н розчином $K_4[Fe(CN)_6]$ при потенціалі +0,76В. Одержані дані наведені в таблиці:

$V(K_4[Fe(CN)_6])$, см^3	0	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00
I, мА	2,0	2,0	2,1	1,9	2,0	2,1	2,0

$V(K_4[Fe(CN)_6])$, см^3	3,50	4,00	4,50	5,00	5,50	6,00
I, мА	6,0	12,2	18,0	24,3	30,2	35,0

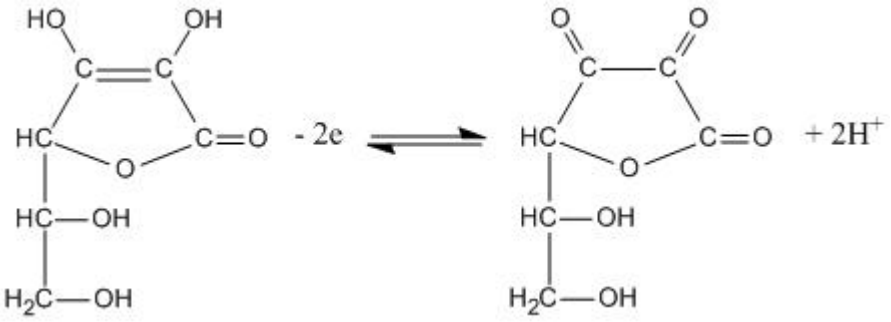
1. Побудуйте криву амперометричного титрування і визначте кінцеву точку титрування.
2. Визначте масову частку цинку сульфату в препараті.

Примітка: розведенням розчину внаслідок додавання титранту знехтувати.

6. Лабораторні роботи:

Лабораторна робота 5.1.
Полярографічне визначення аскорбінової кислоти

Аскорбінова кислота (γ-лактон-2,3-дегідро-L-гулонової кислоти) окислюється на ртутному краплинному електроді в дегідроаскорбінову кислоту за схемою:



Етапи полярографічних визначень

Полярографічний аналіз проводять з використанням спеціального приладу − полярографу, схема якого наведена на рис. 5.4:

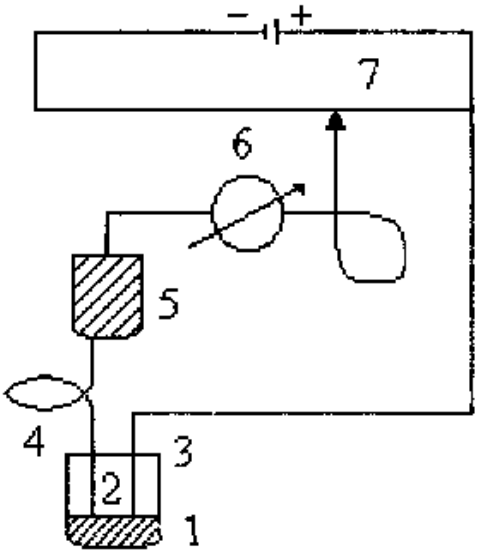


Рис.5.4. Схема полярографу

1 — шар ртуті; 2 — розчин досліджуваної речовини; 3 — електролізер; 4 — ртутний краплинний електрод; 5 — резервуар зі ртуттю; 6 — мікроамперметр; 7 — реохорд

1. Електрохімічну комірку заповнюють досліджуваним розчином, вносять фоновий електроліт.

2. Через розчин продувають інертний газ (N_2, Ar) протягом 5 хвилин для видалення розчиненого кисню, що знаходиться в розчині.

3. Підключають до полярографа електроди електрохімічної комірки.

4. Вибирають необхідний режим роботи полярографа: амплітуду розгортки поляризуючої напруги, початкову напругу, чутливість.

5. Реєструють полярограму не менше 3 разів.

6. Відключають комірку від полярографа і заповнюють дистильованою водою, при цьому ртутний краплинний електрод залишають в комірці.

Під час роботи ретельно додержуйтесь техніки безпеки і правил роботи зі ртуттю.

Методика виконання роботи

1. Приготування стандартних розчинів аскорбінової кислоти для побудови калібрувального графіка

Точну наважку аскорбінової кислоти (0,05 г) кількісно переносять в мірну колбу на 50,00 $см^3$, розчиняють у воді, доводять водою до мітки і ретельно перемішують. Вміст аскорбінової кислоти в вихідному стандартному розчині 1 $мг/см^3$.

Стандартні розчини № 1-6 готують у відповідності з даними табл.5.1. Мірними піпетками відміряють необхідні об'єми вихідного стандартного розчину аскорбінової кислоти і ацетатного буферного розчину в пробірці і ретельно перемішують. Одержані розчини по черзі вносять в електролітичну комірку і продувають азот протягом 15 хвилин. Знімають полярографічну криву анодної поляризації, починаючи з E = - 0,4 В, визначаючи для кожного розчину висоту полярографічної хвилі.

Будують калібрувальний графік, відкладаючи на осі ординат висоту полярографічної хвилі, а на осі абсцис — вміст аскорбінової кислоти в розчині, $мг/см^3$.

Таблиця 5.1

Приготування стандартних розчинів аскорбінової кислоти

№ стандартного розчину	V вихідного стандартного розчину, $см^3$	V буферного розчину, $см^3$	Загальний об'єм розчину, $см^3$	Вміст кислоти, $мг/см^3$
1	3,00	7,00	10,00	0,30
2	4,00	6,00	10,00	0,40
3	5,00	5,00	10,00	0,50
4	6,00	4,00	10,00	0,60
5	7,00	3,00	10,00	0,70
6	8,00	2,00	10,00	0,80

2. Визначення аскорбінової кислоти

Точну наважку аскорбінової кислоти (близько 0,05 г) кількісно переносять в мірну колбу на 50,00 $см^3$, розчиняють у воді і доводять до мітки, ретельно перемішують. Відбирають вимірювальними піпетками 5,00 $см^3$ одержаного розчину, 5,00 $см^3$ ацетатного буферного розчину і вносять їх в електролітичну комірку, продувають азот протягом 15 хвилин і знімають полярограму як вказано вище. Визначають висоту хвилі і за калібрувальним графіком знаходять вміст аскорбінової кислоти C_x. Масову частку аскорбінової кислоти (μ) розраховують за формулою:

$$\mu = \frac{C_x \cdot V_x}{m} \cdot 100\%$$

Лабораторна робота 5.2
Амперометричне визначення іонів Zn^{2+}

В основі аналізу лежить визначення точки еквівалентості за різкою зміною диференційного струму в процесі титрування йонів цинку розчином калію гексаціаноферату (II) за реакцією:

$$3Zn^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{4-} + 2K^+ \leftrightarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow$$

Під час титрування реєструється струм електрохімічного окислення титранту на аноді:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} - 1e \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-}$$

Катодом служить насичений каломельний електрод.

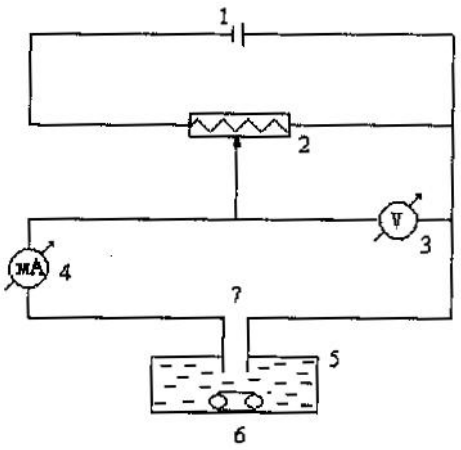


Рис.5.5. Схема установки для амперометричного титрування

1 — джерело струму; 2 — реостат; 3 — вольтметр; 4 — мікроамперметр;
5 — електролітична комірка; 6 — магнітна мішалка; 7 — електроди

Етапи виконання амперометричного титрування

1. Готують електроди для роботи: тверді електроди промивають розчином HNO_3 (1:1) і дистильованою водою; для ртутного краплинного електроду встановлюють необхідну швидкість витікання ртуті.
2. Збирають установку для амперометричного титрування.
3. Заповнюють розчином титранту мікробюретку.
4. В посуд для титрування вносять досліджуваний розчин, фоновий електроліт і занурюють електроди.
5. Встановлюють вибраний потенціал за допомогою потенціометра або реостата і частоту обертання твердого електрода у межах 200-600 об/хвилин.
6. Проводять титрування, додаючи титрант по 0,1 $см^3$, і реєструють показники мікроамперметра.
7. Будують криву титрування в координатах I - $V_т$, і за нею визначають точку еквівалентності.

Методика виконання роботи

1. Вибір електродного потенціалу

В електрохімічну комірку вносять 1,00 $см^3$ розчину титранту (0,03 М $K_4[Fe(CN)_6]$, 30,00 $см^3$ фонового електроліту (0,5М K_2SO_4), занурюють електроди, замикають ланцюг, встановлюють постійну швидкість обертання Pt електроду (400 об/хв) і змінюючи ЕРС у межах від 0 до 2,0 В через 0,2 В реєструють показники мікроамперметра. Будують залежність I від E (полярограма), визначають потенціал напівхвилі ($E_{1/2}$). Оптимальне значення потенціалу індикаторного електроду, при якому буде проводитись амперометричне титрування, вибирають на 0,1 - 0,2 більш від'ємним, ніж оптимальне $E_{1/2.}$

2.Визначення іонів цинку

Приблизно 0,05 г (точна наважка) препарату кількісно переносять в мірну колбу на 50,00 $см^3$, розчинюють у воді, доводять водою до мітки і ретельно перемішують. В комірку піпеткою вносять 5,00 $см^3$ досліджуваного розчину, 30,00 см фонового електроліту, встановлюють постійну швидкість обертання Pt електроду; встановлюють вибране значення потенціалу і титрують з напівмікробюретки розчином $K_4[Fe(CN)_6]$, додаючи порціями по 0,1 $см^3$. Будують криву титрування, визначають точку еквівалентності і роблять розрахунки за формулами титриметричного аналізу.

Контроль засвоєння змістового модулю 7

Мета заняття: перевірити знання студентів, які вони одержали на лекційних і практичних заняттях з наступних розділів:

1. Оптичні методи аналізу, класифікації, теоретичні основи. Рефрактометрія (тема 1)
2. Фотоелектроколориметрія та спектрофотометрія. Умови фотометричного визначення, методи визначення концентрації досліджуваного розчину (тема 2)
3. Електрохімічні методи аналізу, класифікація, характеристика прямих і непрямих електрохімічних методів. Кондуктометрія (тема 3)
4. Потенціометрія, теоретичні основи методу, класифікація (тема 4)
5. Вольтамперометрія, теоретичні основи методи. Якісний і кількісний полярографічний аналіз. Амперометричне титрування. Кулонометричні методи аналізу (тема 5)

Білет для контролю засвоєння змістового модулю 7 включає:

25 тестових завдань. Необхідно вибрати правильну відповідь, а також дати короткі ґрунтовні пояснення, написати рівняння відповідних хімічних реакцій;

Приклади тестових завдань по темам:

Тема 1. Оптичні методи аналізу, класифікації, теоретичні основи. Рефрактометрія

1. Важливою аналітичною характеристикою речовини є її спектр поглинання у ультрафіолетовій (УФ) ділянці спектру. Виникнення спектру поглинання речовини у УФ-ділянці спектра зумовлене:

A. Електронними переходами у молекулі речовини
B. Обертальним рухом молекули у просторі
C. Коливальним рухом атомів, які утворюють ковалентний зв’язок
D. Конформаційними перетвореннями молекули
E. Іонізацією атомів речовини

2. Рефрактометричний метод аналізу застосовують для визначення концентрації речовин. На вимірюванні якого показника заснований цей метод?

A. Показника заломлення
B. Показника поглинання
C. Оптичної густини
D. Кута обертання
E. Електричної провідності

Тема 2. Фотоелектроколориметрія та спектрофотометрія. Умови фотометричного визначення, методи визначення концентрації досліджуваного розчину

1. В методах атомно-абсорбційної спектроскопії використовують:

A. Монохроматичне випромінювання
B. Поліхроматичне випромінювання
C. Відображене світло
D. Заломлений промінь світла
E. Розсіяне випромінювання

2. Зв’язок між інтенсивностями падаючого світлового потоку і світлового потоку, який пройшов крізь розчин, встановлюється законом:

A. Релея
B. Фарадея
C. Бугера-Ламберта-Бера
D. Нернста
E. Ома

Тема 3. Електрохімічні методи аналізу, класифікація, характеристика прямих і непрямих електрохімічних методів. Кондуктометрія

1. Вкажіть фізико-хімічний метод аналізу, заснований на вимірюванні електропровідності досліджуваного розчину:

A. Кулонометрія
B. Кондуктометрія
C. Потенціометрія
D. Полярографія
E. Амперометрія

2. При низькочастотному кондуктометричному титруванні суміші сірчаної та оцтової кислот одержали криву кондуктометричного титрування. Крива кондуктометричного титрування – це:

A. Графік залежності електричної провідності розчину від об'єму доданого титранту
B. Графік залежності сили струму від об'єму доданого титранту
C. Графік залежності дифузійного струму від об'єму доданого титранту
D. Графік залежності електричної провідності від концентрації досліджуваної речовини
E. Графік залежності питомої електричної провідності розчинів електролітів від концентрації електролітів

Тема 4. Потенціометрія, теоретичні основи методу, класифікація

1. Одним із електрохімічних методів аналізу є потенціометрія. Потенціометрія – це метод аналізу, який базується на вимірюванні (визначенні):

A. Потенціалу індикаторного електрода
B. Потенціалу електрода порівняння
C. Потенціалу оксидаційно-відновної системи
D. Потенціалу дифузного шару
E. Дзета-потенціалу

2. Електроди порівняння - це електроди:

A. Виготовлені з інертних металів
B. Потенціал яких відомий і не залежить від зміни концентрації досліджуваного йону
C. Потенціал яких залежить від концентрації певного виду іону
D. Цинковий, каломельний
E. Першого роду

Тема 5. Вольтамперометрія, теоретичні основи методи. Якісний і кількісний полярографічний аналіз. Амперометричне титрування. Кулонометричні методи аналізу

1. Кулонометрія базується на вимірюванні кількості електрики, що витрачається на електродну реакцію. Вкажіть, який закон лежить в основі кулонометричного визначення речовин:

A. Фарадея
B. Ома
C. Бугера-Ламберта-Бера
D. Стокса-Ломмеля
E. Архімеда

2. Амперометричне титрування використовують для аналізу деяких фармацевтичних препаратів. Метод амперометричного титрування заснований на:

A. Визначенні точки еквівалентності за різкою зміною дифузійного струму в процесі титрування
B. Вимірюванні різниці потенціалів між електродами у процесі титрування
C. Вимірюванні напруги у комірці під час титрування
D. Іонному обміні між розчином, що аналізується, і катіонітом
E. Іонному обміні між аніонітом і розчином, що аналізують

Змістовий модуль 8

Хроматографічні методи аналізу

Конкретні цілі:

Оволодіти теорією газової та газорідинної хроматографії та їх застосовуванням в аналізі. Засвоїти теорію іонобмінної хроматографії. Іонобмінні смоли. Застосовувати метод для розділення речовин і кількісних визначень компонентів сумішей. Використовувати тонкошарову хроматографію.

Засвоїти високоефективну рідинну хроматографію та її застосовування в аналізі речовин і сумішей.

Заняття № 5

Тема 6

Хроматографічні методи аналізу.
Тонкошарова та паперова хроматографії. Застосування в аналізі

1. Значення теми для вивчення наступних дисциплін та практичної діяльності:

Хроматографія — це метод розділення, виявлення і кількісного визначення речовин, який заснований на відмінностях їх поведінки в системі з двох фаз, що не змішуються ─ рухомої і нерухомої. Хроматографію використовують для розділення складних сумішей на компоненти, визначення ступеню чистоти або однорідності хімічних сполук, ідентифікації речовин, кількісного визначення компонентів суміші.

В фармацевтичному аналізі широко застосовується паперова і тонкошарова хроматографії.

2.Основні питання теми:

2.1. Хроматографічні методи аналізу, їх класифікація.
2.2. Характеристика розподільної хроматографії, її використання в аналізі.
2.3. Хроматографічні константи, їх обчислення.
2.4. Суть осадової хроматографії.

3. Література:

3.1. Конспект лекцій.
3.2. Гайдукевич О.М., Болотов В.В. та ін. Аналітична хімія: Навчальний посібник – Х.: Основа, Вид–во НФАУ 2000. – с. 382–390.

4. Тестовий контроль та еталони відповідей:

4.1. Методом тонкошарової хроматографії одержані значення R_f фруктози і сахарози в двох системах розчинників. Система 1: R_f фруктози = 0,31, R_f сахарози=0,29; система 2: R_f фруктози = 0,50, R_f сахарози = 0,36. Виберіть систему розчинників для розділення фруктози і сахарози в суміші.

Відповідь:

Здатність речовини до пересування на папері характеризується величиною R_f, яка показує відношення швидкості руху певної речовини до швидкості руху розчинника.

Для кількісної оцінки здатності розділення речовин розраховують величини R_f. Щоб запобігти впливу будь-яких факторів на значення величин R_f звичайно використовують метод свідків. Свідки стандартних речовин хроматографують паралельно з пробою досліджуваної речовинні. Співпадання значень R_f досліджуваних речовин і взятих в ролі свідків дає можливість встановлювати тотожність речовин.

$$R_f = \frac{L_x}{L_p}$$

де L_x, L_p — відстань, яку пройшла речовина і розчинник відповідно.

Більш точною оцінкою хроматографічної рухомості є величина R_s, яка являє собою відношення величини R_f одної речовини до величини R_f іншої речовини, прийнятої за стандарт. Якщо значення величини R_s менше 1, то розділення речовин практично не відбувається, якщо дорівнює 1, то розділення часткове, якщо більше 1 (1,5 – оптимальне значення), то речовини розділені повністю.

$$\text{Система 1: } R_s = \frac{0{,}31}{0{,}29} = 1{,}07$$

$$\text{Система 2: } R_s = \frac{0{,}50}{0{,}36} = 1{,}4$$

Оскільки, в даній задачі система 2 має більше значення величини R_s, ніж система 1, то потрібно використати систему 2.

4.2. В результаті хроматографування на папері досліджуваного розчину, що містить катіони X^{2+} і Y^{2+}, а також стандартного розчину, що містить катіони Sr^{2+}, з використанням в якості РФ суміші коллідин-вода, одержані такі дані: $l_p = 100$ мм, $l(X^{2+}) = 52$ мм, $l(Y^{2+}) = 26$ мм, $l(Sr^{2+}) = 40$ мм. Розрахуйте відносні показники рухливості R_S, ідентифікуйте катіони X^{2+} і Y^{2+}, якщо відомо: $R_S(Ba^{2+})=0{,}65$, $R_S(Ca^{2+})=1{,}30$.

Відповідь:

Визначимо величини R_f речовин, що містять катіони X^{2+} і Y^{2+}, а також стандартної речовини, що містить катіони Sr^{2+} — як відношення відстані від стартової лінії до центра кожної плями (речовини) на хроматограмі і відстані від стартової лінії до лінії фронту за формулою:

$$R_f(x) = \frac{L_x}{L_p},$$

де L_x, L_p — відстань (см), яку пройшла речовина і розчинник відповідно.

$$R_f\left(X^{2+}\right) = \frac{L\left(X^{2+}\right)}{L_p} = \frac{5{,}2}{10} = 0{,}52$$

$$R_f\left(Y^{2+}\right) = \frac{L\left(Y^{2+}\right)}{L_p} = \frac{2{,}6}{10} = 0{,}26$$

$$R_f\left(Sr^{2+}\right) = \frac{L\left(Sr^{2+}\right)}{L_p} = \frac{4{,}0}{10} = 0{,}40$$

Більш точною оцінкою хроматографічної рухомості є величина R_S, яка являє собою відношення величини R_f досліджуваної речовини до величини R_f речовини, прийнятої за стандарт (в даному випадку Sr^{2+}). Розрахуємо відносні показники рухливості R_S катіонів X^{2+} і Y^{2+}:

$$R_S\left(X^{2+}\right) = \frac{R_f\left(X^{2+}\right)}{Rf\left(Sr^{2+}\right)} = \frac{0{,}52}{0{,}40} = 1{,}30$$

$$R_S\left(Y^{2+}\right) = \frac{R_f\left(Y^{2+}\right)}{Rf\left(Sr^{2+}\right)} = \frac{0{,}26}{0{,}40} = 0{,}65$$

Порівнюючи розраховані значення R_S катіонів X^{2+} і Y^{2+}, робимо висновок:

- Y^{2+} – це катіони Ba^{2+} ($R_S = 0{,}65$);
- X^{2+} – це катіони Ca^{2+} ($R_S=1{,}30$).

5. Завдання для закріплення матеріалу (виконати в робочому зошиті):

5.1. При хроматографуванні на пластинках „Silufol” розчинів кофеїну і фенобарбіталу були одержані наступні відстані від лінії старту до центру плями кожного з них: 8,7

см і 5,1 см відповідно. Розчинник за цей же час пройшов відстань 10,0 см. Розрахуйте значення R_f для кофеїну і фенобарбіталу і величину R_s для кофеїну відносно фенобарбіталу.

5.2. Значення R_f при хроматографічному розділенні на папері становлять: Cd^{2+} = 0,6; Zn^{2+} = 0,6; Co^{2+} = 0,1; Bi^{3+} = 0,5; Al^{3+} = 0,1. Які з катіонів не можуть бути ідентифіковані в суміші, що містить Co^{2+}, Al^{3+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}, Zn^{2+}. Відповідь обґрунтуйте.

6. Лабораторні роботи:

Лабораторна робота 6.1.
Розділення та виявлення йонів Hg_2^{2+}, Bi^{3+}, Ni^{2+}
методом осадової хроматографії на папері

Мета роботи: визначити йони Hg_2^{2+}, Bi^{3+}, Ni^{2+} методом осадової хроматографії на папері.

Реактиви: 5% розчин тіосечовини, 0,1 М розчин бісмуту нітрату, 0,1М меркурію (I) розчин нітрату, 0,1М розчин нікелю нітрату, реактив Чугаєва, концентрований розчин аміаку.

1. Підготовка до аналізу.

Фільтрувальний папір марки "синя стрічка" занурюють у 5% розчин тіосечовини, виймають з розчину, дають можливість стекти надлишку розчину і висушують на повітрі.

2. Проведення аналізу.

На приготовленому папері підписують ділянки нанесення розчинів нітратів Bi^{3+}, Hg_2^{2+}, Ni^{2+} і на них наносять капілярами по 1 краплині відповідних 0,1М розчинів нітратів.

Спостерігають появу чорного забарвлення в зоні нанесення розчину меркурію (I) нітрату і жовтого забарвлення в зоні нанесення бісмуту нітрату.

Одержані після цього хроматограми промивають за допомогою капіляру 2-3 краплями дистильованої води. Кожну наступну краплю вносять після вбирання попередньої. Промивання повторюють до тих пір, поки розмір зони не збільшиться в 2-3 рази.

Хроматограми підсушують і проявляють парами концентрованого розчину аміаку. У центрі хроматограми з розчином $Hg_2(NO_3)_2$ спостерігають чорну пляму. Хроматограма з розчином $Bi(NO_3)_3$ знебарвлюється. Хроматограму з розчином $Ni(NO_3)_2$ обробляють за допомогою капіляра розчином реактиву Чугаєва: проводять по хроматограмі від її центру до периферії. Спостерігають утворення зони червоного кольору.

Потім одержують за аналогічною методикою хроматограму із сумішшю 0,1 М розчинів нітратів Hg_2^{2+}, Bi^{3+}, Ni^{2+} і проявляють її згідно описаної вище методики. Порівнюють хроматограми 0,1 М розчинів нітратів і досліджуваної суміші.

Висновок:

_____
_____
_____
_____
_____
_____
_____
__

„Зараховано” „_____”_____ _____

Лабораторна робота 6.2.
Ідентифікація риванолу методом тонкошарової хроматографії (ТШХ)

Мета роботи: визначити R_f риванолу.

Реактиви: спиртовий розчин риванолу – 0,05 % (стандарт), досліджувані розчини; система розчинників: вода–оцтова кислота–етанол (5:10:15).

Матеріали і обладнання: хроматографічні камери, мікропіпетки, капіляри, хроматографічні пластинки, УФ-лампа.

1. Підготовка до аналізу.

Проведення тонкошарової хроматографії складається з наступних операцій:

А. Підготовка хроматографічної камери

В хроматографічну камеру, що являє собою скляну посудину з притертою кришкою, вносять систему розчинників для хроматографування (рухома фаза), ретельно закривають камеру і залишають не менше ніж на 2 години для насичення.

Б. Підготовка хроматографічних пластин

Хроматографічну пластинку розрізають на смуги будь–якої ширини у відповідності з розмірами камери. При необхідності, для активації поверхні сорбенту пластинки, її витримують в хроматографічній камері з ацетоном.

2. Проведення аналізу.

А. Нанесення розчинів речовин, що досліджуються

На попередньо підготовленій хроматографічній пластинці, на відстані 1–2 см від краю відмічають олівцем лінію “старт”, а через 10 см лінію “фініш”. На лінію старту точками позначають місця нанесення проб так, щоб між ними була відстань 2,5–3 см, а від краю смуги 1,5–2 см. На позначені місця мікропіпеткою або капіляром наносять стандарт і досліджувані розчини. Кожну наступну краплю розчину наносять після вбирання попередньої. Діаметр плями повинен бути не більше 0,5 см. Хроматографічну пластинку вносять в попередньо підготовлену камеру для хроматографування.

Б. Проявлення хроматограм і обчислення хроматографічних констант

Хроматографування закінчують, коли розчинник сягає лінії “фінішу”. Пластинку висушують. Проявляють хроматограму в УФ–променях.

В. Обробка результатів

Знаходять центр плями і визначають величину R_f як відношення відстані від стартової лінії до центра плями і відстані від стартової лінії до лінії фронту розчинника.

$$R_f = \frac{L_x}{L_p}$$

де L_x, L_p–відстань, яку пройшла речовина і розчинник відповідно

Результати аналізу заносять у таблицю:

Таблиця 6.1.

№ розчину	L_x, *см*	L_p, *см*	R_f

Висновок:

_____
_____
_____
_____
_____

„Зараховано” „_____”_____ _____

Заняття № 6

Тема 7

Іонообмінна хроматографія. Сутність методу, застосування в аналізі.

1. Значення теми для вивчення наступних дисциплін та практичної діяльності:

Іонообмінна хроматографія використовується для розділення електролітів, їх очищення від домішок, концентрування, кількісного визначення, добування кислот, основ, солей, для визначення рідкоземельних металів та при аналізі багатьох лікарських препаратів – таких як, атропіну сульфат, мезатон, папаверіну гідрохлорид, сальсоліну гідрохлорид, фенадон, хініну гідрохлорид, ефедрину гідрохлорид.

2.Основні питання теми:

2.1. Принцип та суть методу іонообмінної хроматографії.
2.2. Класифікація іонітів, їх характеристики.
2.5. Можливості методу іонообмінної хроматографії.

3. Література:

3.1. Конспект лекцій.
3.2. Гайдукевич О.М., Болотов В.В. та ін. Аналітична хімія: Навчальний посібник – Х.: Основа, Вид–во НФАУ 2000. – с. 388–390.

4. Тестовий контроль та еталони відповідей:

4.1. Наважку NaCl масою 0,2015 г розчинили у воді та отриманий розчин пропустили крізь катіоніт у Н-формі. Елюат відтитрували 20,35 см^3 0,1083М розчином NaOH. Визначити масову частку NaCl.

Відповідь:

1. При пропусканні розчину, який містить хлорид натрію крізь колонку з катіонітом в Н-формі відбувається обмінна реакція, утворюється еквівалентна кількість хлоридної кислоти:

$$R - H + NaCl = HCl + R - Na, \quad f(NaCl) = 1 \quad (1)$$

$$m_E = M \cdot f$$

$$m_E(NaCl) = 58,5 \cdot 1 = 58,5 \text{ (г/моль)}$$

2. В основі титрування лежить реакція нейтралізації:

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O \quad (2)$$

$f(NaOH) = 1$, тому $C_м(NaOH) = C_н(NaOH) = 0,1083$ моль/л

3. Згідно закону еквівалентів:

$$n_E(HCl) = n_E(NaOH) = C_H(NaOH) \cdot V(NaOH) = 0,1083 \cdot 20,35 \cdot 10^{-3} = 2,2 \cdot 10^{-3}(моль)$$

Згідно (1):

$$n_E(NaCl) = n_E(HCl) = 2,2 \cdot 10^{-3}(моль)$$

4. Маса натрію хлориду в досліджуваному зразку:

$$m(NaCl) = n_E(NaCl) \cdot m_E(NaCl) = 2{,}2 \cdot 10^{-3} \cdot 58{,}5 = 0{,}1289(г)$$

5. Масова частка натрію хлориду в досліджуваному зразку:

$$\mu(NaCl) = \frac{m(NaCl)}{m_H} \cdot 100\% = \frac{0{,}1289}{0{,}2015} \cdot 100\% = 63{,}89\%$$

5. Завдання для закріплення матеріалу (виконати в робочому зошиті):

5.1. Наважку препарату масою 0,2894 г, що містить KCl, розчинили в невеликому об'ємі води і пропустили через колонку із ОН-аніонітом. На титрування елюату витрачено 33,95 мл 0,1018 М розчину HCl. Розрахувати масову частку KCl в препараті.

5.2. Наважку речовини масою 1,8617 г, що містить натрію нітрат розчинили в колбі об'ємом 100 мл і пропустили через колонку із катіонітом у Н-формі. Отриманий елюат відтитрували 20,15 мл 0,09886 М розчином натрію гідроксиду. Розрахувати масову частку натрію нітрату у препараті.

Тема 8
Газова хроматографія

1. Значення теми для вивчення наступних дисциплін та практичної діяльності:

Методи газової хроматографії (ГХ) – найсучасніші методи багатокомпонентного аналізу, які характеризуються експресністю, високою точністю, чутливістю та можливістю автоматизації. Методи ГХ дозволяють вирішити широкий діаіпзон аналітичних проблем. В фармації дані методи використовують для контролю якості лікарських субстанцій та препаратів, визначення летких розчинників, залишки яких містяться в лікарських препаратах при їх добуванні.

2. Основні питання теми:

2.1. Принципи, що лежать в основі газо-адсорбційної та газорідинної хроматографії. Основні вузли газового хроматографа.

2.2. Параметри розділення (ступінь розділення, коефіцієнт розділення, число теоретичних тарілок).

2.3. Якісний та кількісний аналіз методом газової хроматографії.

2.4. Високоефективна рідинна хроматографія, її використання в аналізі речовин. Основні теоретичні положення даного методу.

3. Література:

3.1. Конспект лекцій.

4. Тестовий контроль та еталони відповідей:

4.1. При аналізі методом ГРХ лікарського препарату, який включає d,1-ментол, ізо-d,1-ментол, нео-d,1-ментол, одержали хроматограму, на якій піки компонентів характеризуються такими параметрами :

Компоненти суміші	$a_{1/2}$,мм	h,мм
нео-d,1-ментол	3	2
d,1-ментол	4	198
ізо-d,1-ментол	4	53,5

Визначити масову частку компонентів в суміші методом внутрішньої нормалізації.

Відповідь:

Масова частка кожного компонента розраховується за формулою:

$$\mu_x = \frac{S_x}{\sum S_i} \cdot 100\%$$

де S_x – площа піка компонента *x* суміші,

$\sum S_i$ – сума площ піків всіх компонентів суміші.

Для цього розрахуємо площу кожного піку за формулою:

$$S_x = a(X)_{1/2} \cdot h(X)$$

де $a(X)_{1/2}$ – напівширина піку компоненту X,

$h(X)$ – висота піку компоненту X.

Для нео-d,1-ментолу:

$$S_1 = 3 \cdot 2 = 6 \text{ (мм}^2\text{)},$$

для d,1-ментолу:

$$S_2 = 4 \cdot 189 = 792 \text{ (мм}^2\text{)},$$

для ізо-d,1-ментолу:

$$S_3 = 4 \cdot 53{,}3 = 214 \text{ (мм}^2\text{)}$$

Сума площ всіх трьох піків дорівнює:

$$\sum S_i = 6 + 792 + 214 = 1012 \text{ (мм}^2\text{)}.$$

Масова частка (%) дорівнює:

Для нео-d,1-ментолу:

$$\mu_1 = \frac{6}{1012} \cdot 100\% = 0{,}59\%$$

для d,1-ментолу:

$$\mu_2 = \frac{792}{1012} \cdot 100\% = 78{,}26\%$$

для ізо-d,1-ментолу:

$$\mu_3 = \frac{214}{1012} \cdot 100\% = 21{,}15\%$$

5. Завдання для закріплення матеріалу (виконати в робочому зошиті):

5.1. Розрахуйте число теоретичних тарілок *n*, ступінь розділення R_S і масову частку *W* (%) при ГРХ-розділенні суміші ізопропанолу і *н*-пропанолу в наповненій колонці довжиною 1000 мм, якщо на хроматограмі одержані наступні характеристики піків досліджуваних речовин: для ізопропанолу l = 17,5 мм, $a_{1/2}$ =2,5 мм, h = 52,5 мм; для *н*-пропанолу l = 32,5 мм, h = 40 мм, $a_{1/2}$ =3,75 мм.

5.2. При аналізі методом парофазної ГРХ і лікарського препарату каметон, який включає камфору і ментол, в колонках з двома різними рідинними НФ-полярною органічною фазою ПЕГ-20 М і водним розчином NaCl одержали хроматограми, на яких піки камфори і ментолу характеризуються такими параметрами, які виражаються в тих же одиницях вимірювання:

НФ	Ментол		Камфора	
	l	$a_{1/2}$	l	$a_{1/2}$
ПЕГ-20 М	12	1,5	10	0,75
Вода-NaCl	31	10	8	2

Розрахуйте ступінь розділення R_S ментолу і камфори на обох НФ. Зробіть висновок про те, на якій НФ компоненти суміші розділяються повністю.

Контроль засвоєння змістового модулю 8

Мета заняття: перевірити знання студентів, які вони одержали на лекційних і практичних заняттях з наступних розділів:

1. Хроматографічні методи аналізу. Тонкошарова та паперова хроматографії. Застосування в аналізі (тема 6)
2. Іонообмінна хроматографія. Сутність методу, застосування в аналізі (тема 7)
3. Газова хроматографія (тема 8)

Білет для контролю засвоєння змістового модулю 8 включає:

25 тестових завдань. Необхідно вибрати правильну відповідь, а також дати короткі ґрунтовні пояснення, написати рівняння відповідних хімічних реакцій;

Приклади тестових завдань по темам:

Тема 6. Хроматографічні методи аналізу. Тонкошарова та паперова хроматографії. Застосування в аналізі

1. Для розділення сумішей речовин застосовують хроматографічний метод. Хроматографія – це метод аналізу, який базується на перерозподілі речовини між:

A. Рухомою і нерухомою фазами
B. Твердою і газовою фазами
C. Рідкою і твердою фазами
D. Двома рідкими фазами, які не змішуються між собою
E. Рідкою та газовою фазами

2. Для ідентифікації лікарського препарату риванолу застосували метод тонкошарової хроматографії. За механізмом розділення тонкошарова хроматографія відноситься до:

A. Розподільної хроматографії
B. Адсорбційної хроматографії
C. Осадової хроматографії
D. Іонообмінної хроматографії
E. Рідинної хроматографії

Тема 7. Іонообмінна хроматографія. Сутність методу, застосування в аналізі.

1. Вкажіть метод хроматографічного аналізу, в якому при дослідженні компонентів лікарської субстанції в якості сорбенту використовують іоніти:

A. Газова
B. Паперова
C. Іонообмінна
D. Тонкошарова
E. Рідинна

2. У випадку катіонообмінної хроматографії:

A. Нерухома фаза має негативно заряджені функціональні групи, відбувається обмін аніонів
B. Нерухома фаза має негативно заряджені функціональні групи, відбувається обмін катіонів
C. Нерухома фаза має позитивно заряджені функціональні групи, відбувається обмін аніонів
D. Нерухома фаза має позитивно заряджені функціональні групи, відбувається обмін катіонів
E. Нерухома фаза має на поверхні позитивно заряджені функціональні групи і сорбує з рухомої фази аніони.

Тема 8. Газова хроматографія

1. В основі якісного аналізу в газовій і рідинній хроматографії лежить залежність від природи речовини:

A. Часу або об’єму утримування
B. Ширини піку біля основи хроматограми
C. Півширини хроматографічного піку
D. Ширини піку на половині висоти
E. Висоти або площі хроматографічного піку

2. З метою кількісного визначення речовин методом газової хроматографії використовують калібрувальний графік. Калібрувальний графік для газохроматографічного визначення речовин - це залежність:

A. Площі хроматографічного піка від концентрації досліджуваної речовини
B. Часу утримування від об’єму введеної проби
C. Висоти хроматографічного піка від часу утримування
D. Висоти хроматографічного піка від відстані на хроматограмі
E. Висоти піку від відстані утримування

Підсумковий контроль засвоєння модулю 3

1. Класифікація інструментальних методів, їх переваги та недоліки.
2. Сутність та класифікація оптичних методів аналізу.
3. Спектрофотометричні терміни: довжина хвилі, нанометр, хвильове число, пропускання, оптична густина, молярний коефіцієнт поглинання. Області світопоглинання: ультрафіолетова, видима, інфрачервона.
4. Абсорбційно-молекулярна спектроскопія. Спектри поглинання. Основні характеристики. Способи реєстрації.
5. Абсорбційно-молекулярна спектроскопія. Сутність спектрофото-метричного методу аналізу. Спектрофотометрія, фотоколориметрія, колориметрія.
6. Абсорбційно-молекулярна спектроскопія. Прибори, джерела електромагнітного випромінювання.
7. Закони світлопоглинання: Бугера-Ламберта, Бера.
8. Об'єднаний закон Бугера-Ламберта-Бера. Причини відхилення від основного закону поглинання світла. Визначення меж підпорядкування.
9. Молярний та питомий коефіцієнти поглинання, їх взаємозв'язок.
10. Фотоелектроколориметрія. Сутність методу. Умови фотометричних визначень.
11. Абсорбційно-молекулярна спектроскопія. Приклади фотометричних реакцій, вимоги до них. Область застосування спектрофотометричного аналізу.
12. Абсорбційно-молекулярна спектроскопія. Способи визначення концентрації речовин у розчинах.
13. Метод спектрофотометричного титрування. Сутність методу, його переваги та недоліки.
14. Абсорбційно-молекулярна спектроскопія. Диференціальна фотометрія, галузь застосування, принцип визначення концентрації розрахунковим та графічним методом.
15. Атомно-абсорбційна спектроскопія полум'я. Сутність методу. Джерела випромінювання. Способи визначення концентрації. Порівняння атомно-абсорбційного методу з методом фотометрії полум'я.
16. Емісійна фотометрія полум'я. Сутність, принцип методу. Область застосування. Способи визначення концентрації.
17. Екстракційно-фотометричний аналіз. Екстракційні реагенти та екстрагенти. Приклади визначень.
18. Екстракційно-фотометричний аналіз. Екстракційні системи, їх класифікація. Застосування в аналізі неорганічних, органічних речовин та фармацевтичних препаратів.
19. Люмінесцентний метод аналізу. Флюорометрія. Закон Стокса-Ломмеля, правило Левшина, закон Вавілова. Способи визначення концентрацій речовин у кількісному аналізі.
20. Рефрактометрія. Сутність методу та можливості. Застосування в аналізі однокомпонентних і багатокомпонентних сумішей.
21. Поляриметрія, застосування в хімічному та фармацевтичному аналізі. Переваги та недоліки методу.
22. Газова та газорідинна хроматографія. Сутність методів. Застосування в аналізі.
23. Іонобмінна хроматографія. Іонобмінні смоли. Застосування методу для розділення речовин і кількісних визначень компонентів сумішей.
24. Тонкошарова хроматографія. Сутність і можливості хроматографії в якісному та кількісному аналізі індивідуальних речовин і сумішей.
25. Високоефективна рідинна хроматографія. Сутність методу. Застосування в аналізі речовин і сумішей.
26. Потенціометричні методи аналізу.
27. Пряма потенціометрія (іонометрія). Класифікація. Індикаторні електроди. Способи визначення концентрації речовин методом іонометрії.
28. Класифікація електродів, що застосовуються в потенціометрії за механізмом утворення потенціалу; за зворотністю; за призначенням.
29. Електрохімічні реакції. Вимоги до них. Навести приклади електрохімічних реакцій.

30. Потенціометричне титрування. Переваги й недоліки методу. Його застосування в аналізі.
31. Кондуктометричний аналіз. Принцип методу, основні поняття. Пряма кондуктометрія. Використання в аналізі.
32. Кондуктометричне титрування. Застосування кондуктометричного титрування.
33. Полярографічний аналіз. Принцип методу. Полярографічна хвиля, її характеристики. Фактори, які впливають на величину потенціалу напівхвилі.
34. Кількісний полярографічний аналіз. Способи визначення концентрації речовин. Умови проведення полярографічного аналізу.
35. Амперметричне титрування. Криві амперметричного титрування. Переваги та недоліки метода амперметричного титрування.
36. Кулонометричні методи аналізу. Класифікація методів. Умови проведення кулонометричного титрування та його застосування.
37. Використання інструментальних методів аналізу для кількісного визначення хімічних речовин та лікарських засобів.

ЗМІСТ

ВІННИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ МЕДИЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені М.І.Пирогова

Адреса університету:
21018, Україна, Вінниця, вул. Пирогова, 56
Тел.: (0432) 358259; факс: (0432) 323751