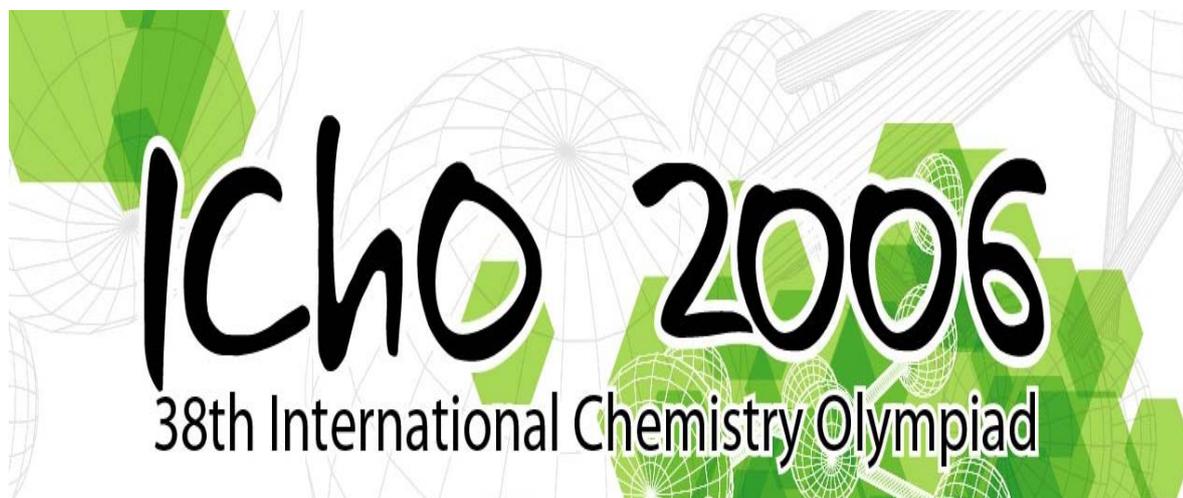


**Химия для жизни,
Химия для лучшей жизни**



Экспериментальный тур



**5 июля 2006 г.
Кёнсан, Корея**

ПРИБОРЫ, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

Задачи 1 и 2

спектрофотометр	1	
кювета (длина оптического пути 1 см)	1	
картридж C18	4	
10 мл шприц	1	
1 мл шприц	1	
Пастеровская пипетка	3	
1 мл пипетка	1	
5 мл пипетка	1	
зеленое устройство для наполнения пипеток	1	
10 мл мерная колба	2	
бюретка в штативе	1	
пробирка	20	
металлический штатив для пробирок	1	
50 мл колба Эрленмеера	1	
100 мл стакан	2	
силиконовая груша для Пастеровских пипеток	2	
трехцветная шариковая ручка	1	
промывалки с жидкостями:	3	
	Solution E	33% раствор этанола в воде
	NaOH solution	раствор NaOH с концентрацией менее 5 ммоль/л
	water	дистиллированная вода
100 мл банки с растворами		6
	Solution R	Раствор красного красителя в Solution E
	Solution B	Раствор синего красителя в Solution E
	Solution MD	Раствор, содержащий красный и синий красители
	Solution MA	Водный раствор смеси уксусной и салициловой кислот
	KHP	Водный раствор гидрофталата калия
	Phenolphthalein	0.05% раствор фенолфталеина

Задача 3

пробирка	95	
штатив для пробирок	1	
шпатель	2	
1.5 мл градуированная пипетка (полиэтиленовая)	15	
пинцет металлический	1	
фломастер для подписывания пробирок	1	
индикаторная бумага	1	
100 мл бутылки	3	
	95% EtOH	95% этанол
	CH ₃ CN	ацетонитрил
	water	Дистиллированная вода
30 мл бутылочки с пипетками		6
	1M HCl	1M раствор HCl
	1M NaOH	1M раствор NaOH
	2,4-DNPH	3% раствор 2,4-динитрофенилгидразина
	CAN	20% раствор церий(IV) аммоний нитрата
	0.5% KMnO ₄	0.5% раствор KMnO ₄
	2.5% FeCl ₃	2.5% раствор FeCl ₃
10 мл бутылочки с образцами		7
	U-1	
	U-2	
	U-3	
	U-4	
	U-5	
	U-6	
	U-7	

Как пользоваться спектрофотометром

Спектрофотометр состоит из трех частей: источника света, детектора и кюветного отделения. Кювету следует помещать в кюветное отделение таким образом, чтобы этикетка была направлена в сторону источника света. Для измерения оптической плотности необходимо выполнить следующие действия:

- a) Заполните кювету примерно на 3/4 раствором E и вставьте кювету в кюветное отделение.
- b) Наведите курсор на кнопку REFERENCE и нажмите три раза. Далее нажмите на кнопку MEASURE три раза. На экране отобразятся значения оптической плотности при десяти длинах волн в интервале между 470 и 650 нм с шагом 20 нм. Все значения оптической плотности будут близки к нулю.
- c) Заполните кювету раствором образца и нажмите на кнопку MEASURE три раза. На экране высветятся значения оптической плотности для образца при тех же длинах волн. Записывайте последние значения в соответствующие ячейки таблиц на листе ответов.

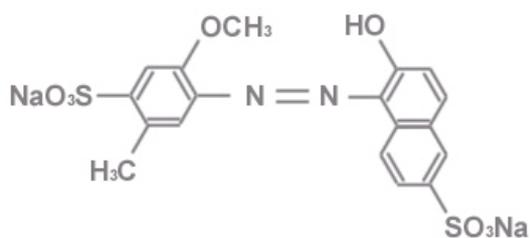
Как пользоваться картриджем C18

- a) В картридже имеются два отверстия: отверстие для заполнения картриджа (входное) и отверстие, из которого вытекает жидкость (выходное). Входное отверстие имеет больший диаметр.
- b) Для промывки или элюирования сначала отберите жидкость соответствующим шприцом и присоедините шприц ко входному отверстию картриджа. Далее медленно переместите жидкость в картридж, надавливая на поршень шприца.
- c) Для загрузки образца в картридж присоедините 10 мл шприц ко входному отверстию. Используя пипетку на 1 мл, перенесите 1.00 мл аликвоту раствора образца в шприц. Выдавите раствор образца в картридж, используя поршень. Убедитесь, что в шприце не осталось ни капли раствора образца. Избегайте попадания воздуха в картридж после внесения в него образца (не продувайте картридж воздухом).
- d) Для повторного использования картриджа промойте его раствором E.
- e) Перед тем, как вынуть поршень из шприца, отсоедините шприц от картриджа.

ЗАДАЧА 1

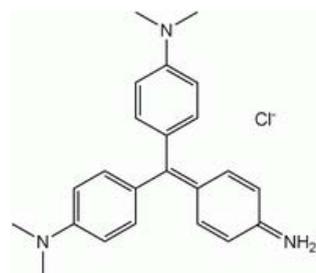
ХРОМАТОГРАФИЯ НА ОБРАЩЕННЫХ ФАЗАХ: СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Хроматографическое разделение с последующим спектрофотометрическим анализом широко используется на практике. Например, органические вещества в сложной смеси часто анализируют жидкостной хроматографией на обращенных фазах с последующим спектрофотометрическим детектированием. В хроматографии на обращенных фазах обычно используют гидрофобные взаимодействия между функциональными группами вещества неподвижной фазы (обычно октадецильные группы) с гидрофобными остатками анализируемого вещества. При соответствующем выборе рабочей длины волны детектора хроматограмму можно упростить, а необходимое вещество определить селективно. В данной задаче практического тура вы должны провести спектрофотометрический анализ красителей с их разделением и без разделения.



Пищевой красный №40 (Food Red No. 40)

Вещество R



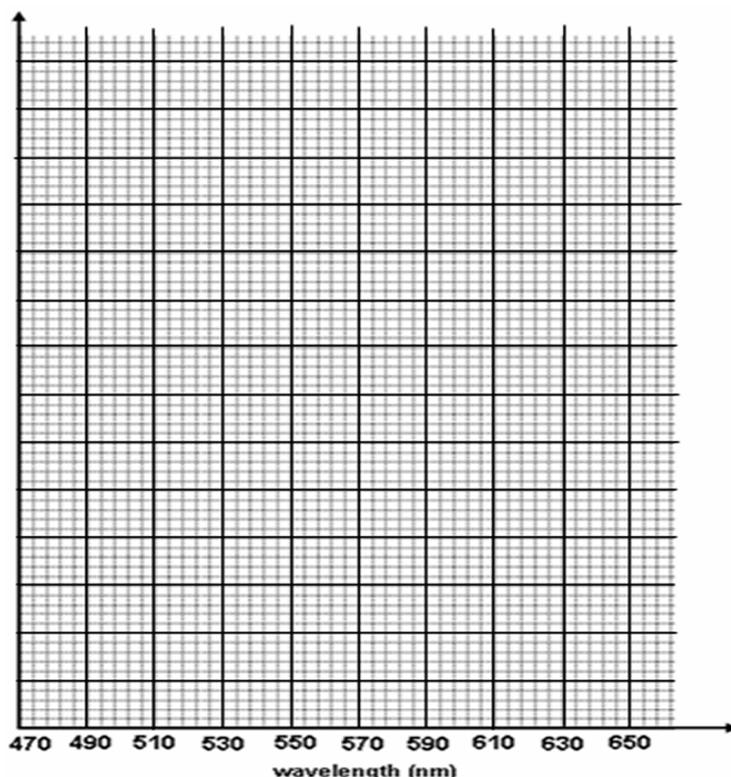
Метилловый фиолетовый 2В (Methyl Violet 2В)

Вещество В

1-1. Спектрофотометрический анализ смеси R и В в растворе

- а) Проведите измерения оптической плотности двух растворов: раствора R (3.02×10^{-5} моль/л) и раствора В (1.25×10^{-5} моль/л). Запишите полученные результаты в таблицу. Постройте зависимость оптической плотности от длины волны (спектр) для красного красителя красным цветом, а для синего красителя – синим цветом (рис. 1-1).

Рис. 1-1 Спектры поглощения красителей



b) Раствор MD содержит смесь R и B в некотором мольном соотношении. Проведите аналогичные измерения оптической плотности для раствора MD и запишите результаты в таблицу на листе ответов. На рис. 1-1 постройте спектр для раствора MD черным цветом.

с) На основании закона Ламберта-Бера рассчитайте молярную концентрацию каждого красителя в растворе MD.

1-2. Хроматографическое разделение с последующим спектрофотометрическим анализом

a) С помощью шприца на 10 мл промойте картридж примерно 10 мл раствора E.

b) Загрузите аликвоту 1.00 мл раствора MD в картридж.

с) Используя шприц на 1 мл, проведите элюирование раствором E. Соберите раствор, вытекающий из выходного отверстия, в мерную колбу на 10 мл. Повторяйте процедуры элюирования и сбора до полного извлечения красного красителя из картриджа.

- d) Доведите объем раствора в мерной колбе до метки раствором E и перемешайте. Нанесите на колбу фломастером метку F.
- e) Проведите измерение оптической плотности раствора F аналогично эксперименту 1-1 и запишите результаты в таблицу. В процессе элюирования происходит разбавление, поэтому при построении спектра поглощения раствора F умножьте измеренные значения оптической плотности на 10. Постройте спектр поглощения раствора F красной пунктирной линией на рис. 1-1.
- f) Выберите и запишите в лист ответов оптимальную длину волны для определения концентрации красного красителя (R) в растворе F. В пробирках приготовьте три раствора для калибровки путем соответствующего разбавления раствора R (Solution R) раствором E (Solution E), правильно выбрав степень разбавления. Проведите измерения оптической плотности и постройте градуировочный график при выбранной вами длине волны (по оси X откладываете концентрацию, по оси Y – оптическую плотность). Кроме начала координат график должен содержать три точки. Отметьте значение оптической плотности раствора F на градуировочном графике.
- g) Определите из графика значение концентрации красителя R в начальном растворе MD.
- h) Сравните полученное значение концентрации со значением, которое вы получили в эксперименте 1-1. Рассчитайте степень извлечения красителя R ($\frac{\text{количество в элюате}}{\text{количество в исходном растворе}}$) при хроматографическом разделении.

ЗАДАЧА 2

ХРОМАТОГРАФИЯ НА ОБРАЩЕННЫХ ФАЗАХ. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ УКСУСНОЙ И САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТ.

Уксусная кислота (AA) и салициловая кислота (SA) обладают разной полярностью и могут быть разделены на колонке с обращенными фазами, где в качестве элюента используется вода. Первой из колонки выходит (элюируется) уксусная кислота. Общее количество кислот AA и SA в растворе вы должны определить титрованием, а после хроматографического разделения отдельно определить количества AA и SA.

2-1. Определение общего количества AA и SA в растворе MA, содержащем их смесь

a) Оттитруйте 10 мл дистиллированной воды выданным вам раствором NaOH (< 5 ммоль/л). Запишите объем раствора NaOH в расчете на 1 мл дистиллированной воды. Учитывайте полученную поправку на кислотность чистой воды для всех растворов в последующих расчетах.

b) Стандартизируйте раствор NaOH титрованием аликвоты 2.00 мл стандартного раствора КНР (гидрофталата калия) с концентрацией 1.00×10^{-2} моль/л. Повторите титрование и по результатам двух опытов запишите найденную концентрацию раствора NaOH. Укажите, как вы учли кислотность чистой воды.

c) Возьмите аликвоту 1.00 мл раствора MA и определите его общую кислотность. Повторите титрование и по результатам двух опытов запишите общее число молей AA и SA в 1.00 мл раствора MA.

2-2. Разделение на обращенных фазах и титрование

a) Возьмите новый картридж C18. Используя шприц на 10 мл, промойте картридж примерно 10 мл дистиллированной воды. Фломастером пронумеруйте по порядку двадцать пробирок.

b) Загрузите в картридж аликвоту 1.00 мл раствора MA. Соберите жидкость, вытекающую из картриджа (элюат), в пробирку 1 (фракция 1).

с) Загрузите в картридж 1 мл дистиллированной воды. Соберите элюат в пробирку 2 (фракция 2). Повторяйте эту процедуру до получения 20-й фракции.

d) Определите титрованием количество кислоты в каждой пробирке. Запишите объем израсходованного раствора NaOH и количество кислоты в каждой пробирке. Постройте график зависимости количества кислоты от номера пробирки.

е) Кислотность дистиллированной воды и фон, возникающий из-за вымывания остаточных материалов из колонки, необходимо вычесть из полученных результатов. При определении количества элюированной АА, не учитывайте фракции, содержащие лишь следовые количества кислоты.

Пробирки 2 и 3 содержат почти все количество АА. Рассчитайте общее количество элюированной АА. Рассчитайте общее количество элюированной SA, учитывая только пробирки с ее заметным содержанием. Укажите, какие пробирки вы использовали для расчета общего количества каждой из кислот.

f) Рассчитайте мольную долю АА в смеси кислот, находящейся в растворе МА.

ЗАДАЧА 3

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В этой задаче вы должны идентифицировать семь неизвестных твердых соединений. Список возможных соединений приведен в конце задачи. Для идентификации веществ выполните описанные ниже опыты и проанализируйте полученные результаты.

- Неизвестные образцы

U-1, U-2, U-3, U-4, U-5, U-6, U-7

Полезная информация

- a) Масса твердого вещества в ложечке шпателя с горкой составляет около 15-20 мг.**
- b) Перед взятием нового вещества дочиста протирайте шпатель салфетками Kimwipes.**

Методика

- c) Добавив реагент к раствору неизвестного вещества, тщательно перемешивайте содержимое пробирки и внимательно наблюдайте, что происходит.**
- d) Для получения за задачу полного балла вы должны выполнить все предложенные опыты и заполнить все ячейки таблицы на листе ответов.**

Опыт 1: Проба на растворимость

Шпателем внесите в пробирку образец (примерно 15-20 мг) и добавьте 1 мл CH_3CN . Встряхните пробирку и запишите результат пробы. Повторите опыт с 1М раствором HCl , водой и 1М раствором NaOH .

Опыт 2: Проба с 2,4-DNPH (2,4-динитрофенилгидразином)

Поместите в пробирку примерно 15-20 мг неизвестного вещества и растворите его в 2 мл 95% EtOH (Если вещество растворимо в воде, растворите 15-20 мг образца в 1 мл воды). Добавьте 5 капель раствора 2,4-

динитрофенилгидразина (подписан 2,4-DNPH).

Опыт 3: Проба с CAN

Смешайте в пробирке 3 мл раствора церий(IV) аммоний нитрата (подписан CAN) с 3 мл CH_3CN . В другую пробирку поместите примерно 15~20 мг образца и добавьте 1 мл приготовленной смеси. (Если вещество растворимо в воде, растворите 15~20 мг образца в 1 мл воды, а затем добавьте 1 мл CAN). Изменение окраски раствора указывает на возможное присутствие спирта, фенола или альдегида.

Опыт 4: Проба Байера

Растворите в пробирке примерно 15~20 мг образца в 2 мл CH_3CN . (Если вещество растворимо в воде, растворите 15~20 мг образца в 1 мл воды) К полученному раствору медленно добавьте 5 капель 0.5% раствора KMnO_4 , перемешивая содержимое пробирки после добавления каждой капли.

Опыт 5: pH-проба

Растворите в пробирке примерно 15~20 мг образца в 2 мл 95% EtOH. (Если вещество растворимо в воде, растворите 15~20 мг образца в 1 мл воды). pH-индикаторной бумагой измерьте pH раствора.

Опыт 6: Проба с хлоридом железа(III)

К раствору из опыта 5 добавьте 5 капель 2.5% раствора FeCl_3 .

Результаты

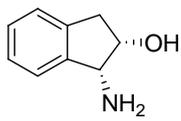
1. Запишите свои результаты в таблицу. Для опытов по определению растворимости впишите в соответствующую клеточку таблицы O, если вещество растворимо, или X, если вещество нерастворимо. Для опытов 2-4 и 6 впишите знак «+», если реакция происходит, или знак «-», если не происходит. В опыте 5 по измерению pH впишите: для кислой среды «a», для щелочной среды «b», для нейтральной среды «n».

Опыт \ Образец		U-1	U-2	U-3	U-4	U-5	U-6	U-7
Растворимость	CH ₃ CN							
	1M HCl							
	вода							
	1M NaOH							
Опыт 2 (2,4-DNPH)								
Опыт 3 (CAN)								
Опыт 4 (KMnO ₄)								
Опыт 5 (pH)								
Опыт 6 (FeCl ₃)								

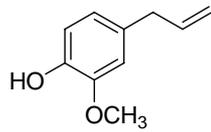
2. На основе результатов опытов определите наиболее вероятные структуры неизвестных соединений из приведенного ниже списка. Запишите в таблицу буквы, соответствующие выбранным вами соединениям.

U-1	U-2	U-3	U-4	U-5	U-6	U-7

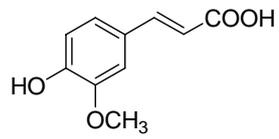
Список возможных соединений



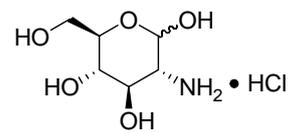
(A)



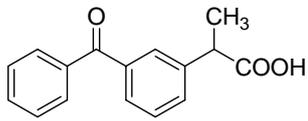
(E)



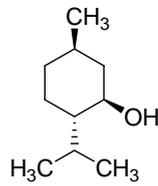
(F)



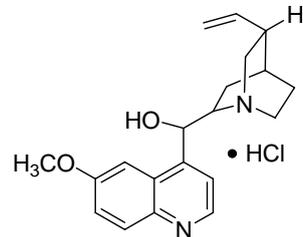
(G)



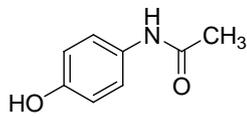
(K)



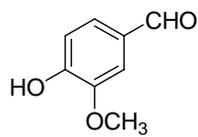
(M)



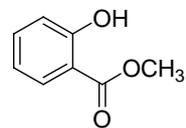
(Q)



(T)



(V)



(W)