

ΑΣΚΗΣΗ 11

ΦΘΟΡΙΣΜΟΜΕΤΡΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΙΝΙΝΗΣ

Σκοπός της άσκησης

- Η εισαγωγή των φοιτητών στη χρήση και λειτουργία του φθορισμομέτρου
- Η εξοικείωσή τους με τις έννοιες μοριακή φωταύγεια, φθορισμός, κβαντική απόδοση και φθορισμός και δομή.
- Η εξοικείωσή τους με την προετοιμασία δειγμάτων για τον προσδιορισμό οργανικών ενώσεων με φθορισμομετρία.
- Ο ποσοτικός προσδιορισμός κινίνης σε φαρμακευτικά σκευάσματα και ποτά.

Τι θα πρέπει να έχουμε μελετήσει πριν έρθουμε στο εργαστήριο

Η θεωρία της φθορισμομετρίας βρίσκεται στο κεφάλαιο 15 του βιβλίου «Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης» των Skoog – Holler – Nieman (Μτφ Μ. Καραγιάννης, Κ. Ευσταθίου, Ν. Χανιωτάκης). Αν και τα κεφάλαια είναι ιδιαίτερα μεγάλα, θα πρέπει να μελετήσουμε τα εξής σημεία:

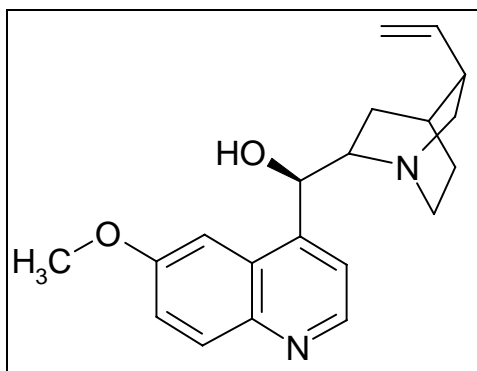
- Θεωρία φθορισμού (σελ. 417-423)
- Φθορισμός και δομή (σελ. 424-427)
- Οργανολογία φθορισμού (σελ. 429-431)

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Όταν ένα μόριο διεγείρεται με απορρόφηση ακτινοβολίας, τείνει να αποβάλει την ενέργεια που έχει προσλάβει και να επανέλθει στη θεμελιώδη κατάσταση. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η επί πλέον ενέργεια αποδίδεται στο περιβάλλον με μορφή θερμότητας. Κάτω από ορισμένες συνθήκες, και εφ' όσον το επιτρέπει η δομή του μορίου, η επιπλέον ενέργεια αποβάλλεται με μορφή δευτερεύουσας ακτινοβολίας. Η εκπομπή αυτή της ακτινοβολίας γίνεται σε χρόνο 10^{-8} περίπου s, και λέγεται **φθορισμός**.

Κάτω από ορισμένες συνθήκες, η σχέση που συνδέει την ένταση φθορισμού με τη συγκέντρωση της ουσίας που φθορίζει, είναι γραμμική. Αυτό επιτρέπει τον ποσοτικό προσδιορισμό της ουσίας με βάση τη σχέση $F = k C$.

Η κινίνη, σχηματίζει με οξέα άλατα. Τα υδατικά διαλύματα του θεικού της άλατος εμφανίζουν χαρακτηριστικό φθορισμό, που επιτρέπει τον φθορισμομετρικό της προσδιορισμό. Η κινίνη φθορίζει μόνο σε όξινα διαλύματα, όπου βρίσκεται με τη μορφή μονο- και δι-πρωτονιωμένων κατιόντων, υπάρχει δε γραμμική σχέση μεταξύ της έντασης φθορισμού και της συγκέντρωσης της κινίνης. Ο συντακτικός τύπος της κινίνης είναι αυτός που φαίνεται παρακάτω



2. ΑΡΧΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Ο προσδιορισμός της κινίνης γίνεται με τη βοήθεια καμπύλης βαθμονόμησης προτύπων διαλυμάτων κινίνης σε H_2SO_4 0,050 M, σε φθορισμόμετρο JEANWAY-6200 (σχήμα 1).

3. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

1. Διάλυμα H_2SO_4 0,050 M.
2. Πρότυπο διάλυμα κινίνης 1,000 mg/L (ppm)
3. Σειρά Α προτύπων διαλυμάτων κινίνης, σε ογκομετρικές φιάλες 100 ml για την καμπύλη βαθμονόμησης, που περιέχουν 10,0 , 20,0 50,0 και 100 $\mu\text{g/L}$ (ppb) κινίνης. Τα διαλύματα αυτά παρασκευάζονται λίγο πριν από τις μετρήσεις από το διάλυμα (2) και αραιώση με H_2SO_4 0,050 M μέχρι τη χαραγή.
Το άγνωστο διάλυμα κινίνης παραλαμβάνεται σε ογκομετρική φιάλη 100 ml και αραιώνεται επίσης με H_2SO_4 0,050 M, μέχρι τη χαραγή.



Σχήμα 1. Φθορισμόμετρο JEANWAY

Μέτρηση της έντασης φθορισμού των προτύπων και αγνώστων διαλυμάτων

1. Συνδέστε το φθορισμόμετρο με ρευματοδότη 220 V-AC
2. Στρέψτε το κουμπί τροφοδοσίας στη θέση ON και το κουμπί της λάμπας στη θέση ON. Το όργανο αφήνεται για θερμική ισοροπία για 30 λεπτά.
3. Τοποθετείστε το φίλτρο διέγερσης (φίλτρο συμβολής 340 nm) και το φίλτρο εκπομπής (cut-off Kodak 2B, 395 nm) στους κατάλληλους υποδοχείς.
4. Τοποθετείστε την κυψελίδα με το πυκνότερο διάλυμα (100 ppb) στην κατάλληλη υποδοχή δείγματος.
5. Πιέστε το κουμπί MODE. Στην οθόνη θα εμφανισθεί (---). Πιέζοντας το κατάλληλο κουμπί (επίδειξη από τον επιβλέποντα) επιλέγουμε τον αριθμό των δεκαδικών ψηφίων (μία θέση).
6. Πιέστε το κουμπί MODE. Στην οθόνη εμφανίζεται μια αριθμητική τιμή (η έντασης φθορισμού του διαλύματος σε τυχαίες μονάδες). Πιέστε το κουμπί CAL ώστε να εμφανισθεί η ένδειξη 100,0.
7. Απομακρύνετε την κυψελίδα με το πυκνό πρότυπο των 100 $\mu\text{g/L}$ και τοποθετείστε την κυψελίδα με το λευκό διάλυμα (τυφλό) (διάλυμα H_2SO_4 0,050 M). Πιέστε το κουμπί CAL. Στην οθόνη εμφανίζεται η τιμή 00,0. Αν χρειαστεί επαναλάβετε τα σημεία 6 και 7 μέχρι η ρύθμιση να μην μεταβάλετε.
8. Τοποθετήστε διαδοχικά τις κυψελίδες με τα πρότυπα διαλύματα κινίνης στην κατάλληλη υποδοχή της κυψελίδας και σημειώστε την ένδειξη φθορισμού.

9. Τοποθετείστε την κυψελίδα με το άγνωστο δείγμα και σημειώστε την ένδειξη φθορισμού.

Κατασκευάστε καμπύλη βαθμονόμησης και υπολογίστε τη συγκέντρωση της κινίνης στο άγνωστο διάλυμα σε $\mu\text{g/L}$ (ppb).

Πριν φύγουμε από το εργαστήριο

1. Καθαρίζουμε τα σκεύη που χρησιμοποιήσαμε.
2. Δείχνουμε στον επιβλέποντα τους υπολογισμούς για την εύρεση των συγκεντρώσεων των προτύπων διαλυμάτων και του ζητούμε τυχόν διευκρινήσεις για τη συγγραφή της έκθεσης και τις ερωτήσεις αυτοαξιολόγησης.

Οδηγίες για τη συγγραφή της έκθεσης

1. Θα περιγράψουμε συνοπτικά την αρχή της φθορισμομετρίας. Θα περιγράψουμε συνοπτικά την οργανολογία που χρησιμοποιήσαμε.
2. Θα παραθέσουμε τη χημική δομή της κινίνης και θα εξηγήσουμε γιατί φθορίζουν τα όξινα διαλύματα της.
3. Θα παραθέσουμε τα αποτελέσματα μέτρησης των προτύπων και του αγνώστου σε πίνακες, Θα κατασκευάσουμε την καμπύλη αναφοράς και θα υπολογίσουμε την εξίσωση παλινδρόμησης με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων. Από την εξίσωση της ευθείας θα υπολογίσουμε τη συγκέντρωση του αγνώστου διαλύματος (ο κάθε φοιτητής έχει το δικό του άγνωστο διάλυμα). Δίνουμε το τελικό αποτέλεσμα σε πλαίσιο. Προσοχή στα σημαντικά ψηφία! Δε θα ξεχάσουμε να αναφέρουμε τον αριθμό του δείγματος που αναλύσαμε.
4. Κατά τη συνοπτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων, θα αναφέρουμε και τυχόν πειραματικές δυσκολίες και ασυνήθιστα ή απρόβλεπτα προβλήματα που παρουσιάστηκαν κατά την εκτέλεση της ανάλυσης.

6. ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ ΑΥΤΟΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ

1. Από το βιβλίο «Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης» των Skoog – Holler – Nieman (Μτφ Μ. Καραγιάννης, Κ. Ευσταθίου, Ν. Χανιωτάκης), να απαντήσετε στις ερωτήσεις 15-1, 15-3, 15-6 και 15-11, σελ. 443 - 445.