

2.2.35. ОСМОЛЯЛЬНІСТЬ

ПРИНЦИП

ЗАГАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ

Осмоляльність — це міра загальної кількості хімічних речовин на кілограм розчинника й, отже, є показником осмотичного тиску розчину. Осмоляльність залежить від моляльної концентрації речовин, розчинених у розчині, від їх дисоціації та відхилення від ідеальних розчинів (закон Рауля).

У Міжнародній системі (СІ) осмоляльність виражають у молях на кілограм, проте частіше використовуються одиниці, які не входять до СІ, а саме осмоль на кілограм (осмоль/кг) та її частинна одиниця міліосмоль на кілограм (мосмоль/кг). Одиницю осмоль визначають як кількість молів розчиненої речовини, яка зумовлює осмотичний тиск розчину.

Осмоляльність розчину (ξ_m), що містить i розчинених речовин, обчислюють за формулою:

$$\xi_m = \sum v_i m_i \phi_{m,i}$$

де v_i — сумарне число сполук, які утворюються з одної молекули i -ої розчиненої речовини в результаті дисоціації; якщо розчинена речовина не дисоціює, $v_i = 1$;

m_i — моляльність i -ої розчиненої речовини в розчині, у молях на кілограм розчинника;

$\phi_{m,i}$ — осмотичний коефіцієнт i -ої розчиненої речовини за моляльності m , безрозмірна величина.

Осмотичний коефіцієнт (ϕ) — це міра відхилення розчину від ідеального. Для ідеального розчину його величина дорівнює 1 осмоляльність дорівнює моляльності.

У разі реального неідеального розчину на осмотичний коефіцієнт впливає взаємодія між компонентами розчину (тобто молекулами, іонами, розчинником). Чим складніший склад розчину, тим важче визначити цей коефіцієнт.

З цієї причини вимірювання колігативної властивості розчину, такої як зниження температури замерзання, використовується як практичний спосіб визначення осмоляльності одержанням загальної міри внеску різних розчинених речовин у розчині.

ПРИНЦИП ВИМІРЮВАННЯ

Осмоляльність визначають вимірюванням зниження температури замерзання (ΔT_f) розчину, якщо у монографії не зазначено інше. Залежність між осмоляльністю і зниженням температури замерзання виражають співвідношенням:

$$\Delta T_f = K_f \times \xi_m,$$

де K_f — моляльна криоскопічна стала, яка залежить від розчинника. Для води значення K_f становить приблизно 1.86 К·кг/осмоль (тобто додавання 1 моля речовини, яка не дисоціює в розчині, до 1 кг води призводить до зниження температури замерзання приблизно на 1.86 К).

ОБЛАДНАННЯ

Осмометр для вимірювання зниження температури замерзання зазвичай складається з:

- відповідного мірного посуду;
- пристрій для охолодження зразка;
- чутливого до температури резистора (термістора) з відповідним пристроєм для вимірювання різниці струму або потенціалу. Вимірювальний пристрій може показувати або значення температури, або безпосередньо значення осмоляльності;
- пристрій для індукування затвердіння у разі переохолодження.

ПРОЦЕДУРА

КАЛІБРУВАННЯ І КОРИГУВАННЯ

У багатьох приладах калібрування та коригування поєднані в одній процедурі, яку часто зазначають як калібрування; проте на практиці це є двоетапним процесом. Перший етап (калібрування) складається з порівняння виміряних і передбачуваних значень осмоляльності розчинів порівняння, а на другому етапі прилад налаштовується для збігу виміряних та передбачуваних значень. Уся процедура виконується за необхідності (наприклад, відхилення перевищує визначений критерій прийнятності) або через відповідні проміжки часу, як визначено в системі управління якістю користувача.

Дотримуються інструкцій виробника щодо калібрування та/або коригування приладу, використовуючи щонайменше два розчини порівняння з відомою осмоляльністю, наприклад ті, які наведені в таблиці 2.2.35.-1. Можуть використовуватись комерційно доступні сертифіковані розчини з осмоляльністю, рівною або близькою до наведеної. Якщо нижня референсна точка відповідає нулю, як розчин порівняння використовують воду Р.

Рекомендується обирати розчини порівняння з осмоляльністю на межах передбачуваного аналітичного діапазону вимірювань для зразка (тобто скоригований діапазон). Якщо необхідно, зразки можуть бути виміряні за межами скоригованого діапазону. У таких випадках для перевірки точності приладу у цьому діапазоні необхідно провести додаткову перевірку точності (див. нижче) при значенні, близькому до передбачуваного значення осмоляльності зразка.