



ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

(фотометрия и турбидиметрия)

Учебное пособие



Иваново 2018

**Министерство образования и науки Российской Федерации
Ивановский государственный химико-технологический университет**

**Физико-химические
методы анализа
(фотометрия и турбидиметрия)**

Учебное пособие

Иваново 2018



УДК 543.4:543.07

Авторы:

Н.М. Березина, А.В. Волков, М.И. Базанов, Н.Г. Дмитриева

Физико-химические методы анализа (фотометрия и турбидиметрия):
учеб. пособие/ [Н.М. Березина и др.]; Иван. гос. хим. технол. ун-т. – Иваново,
2018. –104 с.

Учебное пособие содержит теоретический материал, касающийся основных положений и приемов определения и расчета концентрации в фотометрических методах анализа, а также методики проведения практических работ по фотометрическому и турбидиметрическому анализу природных и промышленных объектов. Приведены оптические схемы и описание приборов, используемых в анализе, инструкции по работе с ними.

Предназначено для студентов 2–4 курсов всех технологических направлений бакалавриата и магистратуры Ивановского государственного химико-технологического университета.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского
государственного химико-технологического университета

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор М.Е. Ключева («Ивановская государственная
медицинская академия» Минздрава России);

доктор технических наук, доцент Е.П. Гришина (Институт химии растворов
им. Г.А. Крестова РАН)

© ФГБОУ ВО «Ивановский
государственный химико-
технологический университет»,
2018

1. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

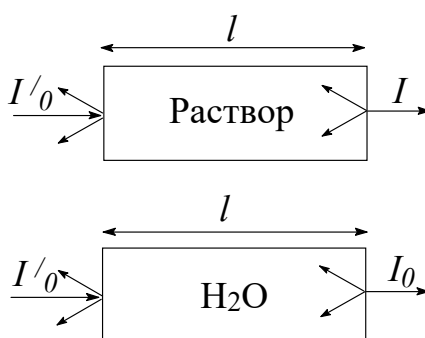
1.1. Краткие теоретические сведения

Фотометрические методы анализа основаны на измерении поглощения света молекулами или ионами вещества, находящимися в растворе (традиционный термин «свет» в данном случае включает в себя также излучение вне видимой области спектра). Частота или длина волны поглощаемого излучения индивидуальна для каждого вещества, и на этом основан качественный анализ по светопоглощению.

Основой количественного анализа является закон Бугера–Ламберта–Бера:

$$I = I_0 10^{-\varepsilon l c},$$

где I_0 – интенсивность света, направленного на раствор сравнения и поглощающий раствор; I – интенсивность света, прошедшего через поглощающий раствор; c – концентрация вещества, моль/л; l – толщина светопоглощающего слоя, см; ε – молярный коэффициент светопоглощения.



В аналитической химии часто используют величину, называемую

пропускание (T): $T = \frac{I}{I_0}$.

Пропускание связано с оптической плотностью (A) раствора соотношением:



$$-\lg T = -\lg \frac{I}{I_0} = A.$$

Еще одна формулировка закона Бугера–Ламберта–Бера:

$$A = \varepsilon l c.$$

Если $l = 1$ см и $c = 1$ моль/л, то $A = \varepsilon$, в этом случае ε называется *молярным коэффициентом светопоглощения*.

Возможности современных измерительных приборов таковы, что они позволяют измерять величину A от 0,02 до 3,0. Однако для получения удовлетворительных по точности результатов значения измеряемой оптической плотности должны находиться в пределах:

$$0,05 \leq A \leq 1,0.$$

Графическая зависимость оптической плотности от концентрации окрашенного вещества выражается прямой, проходящей через начало координат. Эта зависимость соблюдается при выполнении определенных условий (работа с разбавленными растворами, монохроматичность падающего света и т.д.).

Цвет раствора. Подбор светофильтра

Окраска вещества связана с избирательным светопоглощением. Вещество, не поглощающее свет, бесцветно. Если вещество поглощает излучение с длинами волн 400–760 нм (видимый свет), то оно окрашено. Если вещество поглощает все лучи видимой области спектра, то оно черное. Непоглощенный свет доходит до сетчатки глаза, поэтому мы воспринимаем вещества различно окрашенными.

Различно окрашенные растворы в разной степени поглощают падающий световой поток, в зависимости от длины волны. Для подбора длины волны падающего света используют светофильтры.

Светофильтром называют оптическую деталь, изготовленную из материала с избирательным пропусканием света (обычно это плоское цветное



стекло). Светофильтры пропускают из сложного излучения лишь ту часть спектра, которая поглощается окрашенным раствором, но задерживают остальную часть его. При помощи светофильтров удастся выделить ту спектральную область, в которой расположен максимум поглощения в спектре исследуемого вещества. Правильный подбор светофильтров имеет большое значение для результатов колориметрического определения.

Таблица 1

Цветовое восприятие электромагнитного излучения

Воспринимаемый цвет (пропускаемый)	Окраска светофильтра	Область длин волн, нм
Желто-зеленый	Фиолетовая	400–450
Желтый	Синяя	450–480
Оранжевый	Сине-зеленая	480–490
Красный	Голубовато-зеленая	490–500
Фиолетовый	Желто-зеленая	560–575
Синий	Желтая	575–590
Зелено-синий	Оранжевая	590–625
Голубовато-зеленый	Красная	625–750
Зеленый	Пурпурная	750–800

Более точно светофильтр, пригодный для того или иного случая колориметрии, подбирают опытным путем.

1.2. Основные приемы определения и расчета концентрации в фотометрических методах анализа

1.2.1. Прямые методы

В прямых методах используется зависимость физико-химического свойства, называемого *аналитическим сигналом* или просто *сигналом*, от природы вещества и его количества или концентрации. Свойством, зависящим от природы вещества, является, например, длина волны поглощаемого света, а



количественной характеристикой служит интенсивность сигнала – интенсивность поглощения света, характеризуемая величиной оптической плотности.

Связь интенсивности аналитического сигнала I с концентрацией вещества c имеет различный характер. Во многих случаях эта зависимость (уравнение связи) выражается простым линейным соотношением

$$I = k c,$$

где k – константа, характеризующая молярное свойство.

Наибольшее распространение в практике фотометрического анализа получили следующие методы прямого количественного определения:

- 1) градуировочного графика;
- 2) молярного свойства;
- 3) добавок;
- 4) дифференциальной фотометрии.

Все они предусматривают использование стандартных образцов или стандартных растворов.

Метод градуировочного графика

Измеряется оптическая плотность нескольких стандартных образцов или нескольких стандартных растворов и строится градуировочный график (рис. 1), обычно в координатах $A - c_{\text{ст}}$, где $c_{\text{ст}}$ – концентрация определяемого компонента в стандартном образце или стандартном растворе. Затем в тех же условиях измеряется оптическая плотность анализируемой пробы. По градуировочному графику находится концентрация анализируемого вещества. Интервал концентраций на градуировочном графике должен охватывать предполагаемую область анализируемых концентраций. Желательно, чтобы градуировочный график был линейным, поскольку нелинейность значительно снижает точность результатов анализа.



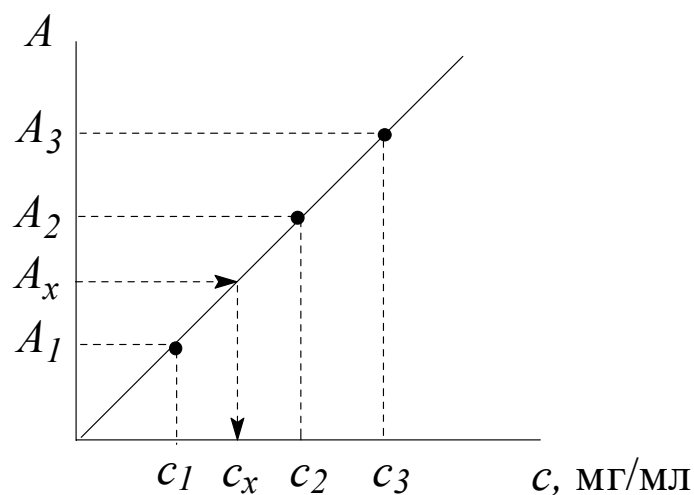


Рис. 1. Градуировочный график

Метод молярного свойства

(молярного коэффициента светопоглощения)

Измеряется оптическая плотность для нескольких стандартных образцов или растворов и рассчитывается средняя величина молярного свойства:

$$\varepsilon = A_{\text{ст}}/lc_{\text{ст}}.$$

Затем в тех же условиях измеряется оптическая плотность анализируемой пробы и по соотношению $c_x = A_x/\varepsilon l$ рассчитывается концентрация анализируемого компонента.

Метод добавок

Сначала измеряется оптическая плотность анализируемой пробы, затем в пробу вводится известное количество стандартного раствора $c_{\text{ст}}$ и снова измеряется оптическая плотность. Если A_x – оптическая плотность пробы, а $A_{x+\text{ст}}$ – оптическая плотность после добавки стандартного раствора, то очевидно:

$$A_x = \varepsilon l c_x,$$

откуда

$$A_{x+\text{ст}} = \varepsilon l (c_x + c_{\text{ст}}).$$



$$C_x = C_{\text{ст}} \frac{A_x}{A_{x+\text{ст}} - A_x}.$$

Можно использовать также графический метод нахождения c_x с помощью этого уравнения, откладывая на графике $A_{x+\text{ст}}$ как функцию $c_{\text{ст}}$. Из рис. 2 видно, что $c_x = -c_{\text{ст}}$ при $A_{x+\text{ст}} = 0$.

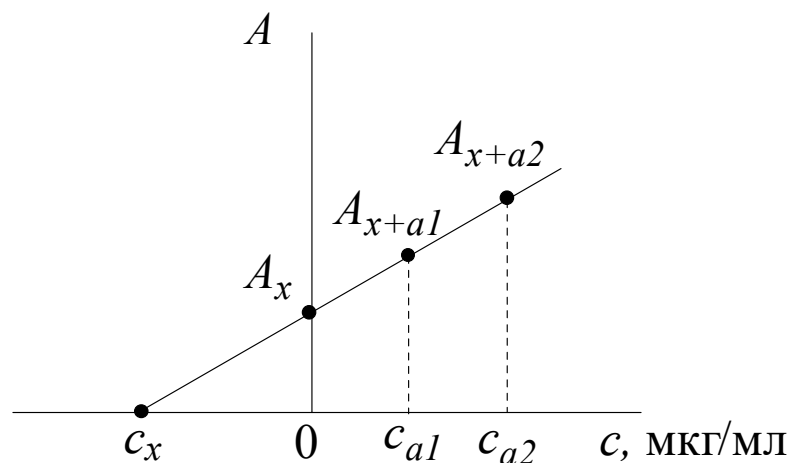


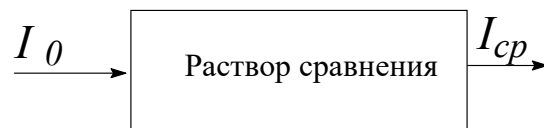
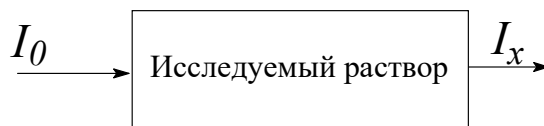
Рис. 2. Градуировочный график метода добавок

Метод дифференциальной фотометрии

Применение метода дифференциальной фотометрии позволяет производить фотометрирование интенсивно окрашенных растворов, сохранив при этом, а иногда и увеличив, точность определения по сравнению с обычной фотометрией.

Один из вариантов метода заключается в следующем. В одну кювету помещают исследуемый раствор, в другую – стандартный раствор определяемого вещества (раствор сравнения).





Тогда T в первой и второй кювете:

$$\frac{I_x}{I_0} = T_x, \quad \frac{I_{cp}}{I_0} = T_{cp}.$$

Отношение $\frac{T_x}{T_{cp}} = T_{отн}$ – называется *относительным пропусканием*, а

$-\lg T_{отн} = A_{отн}$ – *относительной оптической плотностью*.

$$A_{отн} = -\lg \frac{T_x}{T_{cp}} = -\lg T_x + \lg T_{cp} = A_x - A_{cp},$$

Тогда $A_{отн} = \varepsilon l c_x - \varepsilon l c_{cp} = \varepsilon l c_x - const.$

Следовательно, градуировочный график, построенный в координатах «относительная оптическая плотность ($A_{отн}$) – концентрация определяемого вещества (c)», будет представлять собой прямую, отсекающую на оси абсцисс отрезок, соответствующий концентрации стандартного раствора, помещенного в кювету сравнения (рис. 3).

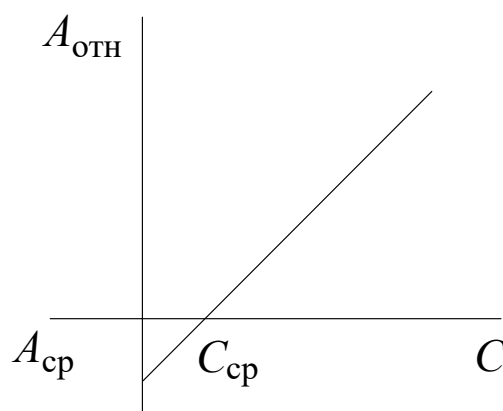


Рис. 3. Градуировочный график метода дифференциальной фотометрии



Для построения графика используют как минимум четыре стандартных раствора. Первый из них – с наименьшей концентрацией – помещают в кювету сравнения и измеряют значения $A_{\text{отн}}$ трех других растворов.

1.2.2. Косвенные методы

Метод фотометрического титрования

Фотометрическое титрование – это разновидность титриметрического анализа, которая заключается в том, что в процессе титрования исследуемого раствора фиксируют изменение оптической плотности. Используют обычные реакции, применяемые в количественном анализе; точку эквивалентности устанавливают по максимальному изменению оптической плотности. Предполагается, что поглощение раствора подчиняется закону Бугера–Ламберта–Бера. Титрование проводят непосредственно в спектрофотометрах, снабженных специальными кюветными крышками с отверстиями для установки полумикробюретки и мешалки, в кюветах объемом 25 мл. По полученным данным строится кривая титрования в координатах « $A - V$ » или « $\Delta A / \Delta V - V$ », где V – объем добавленного титранта, мл. Точку эквивалентности (т.э.) определяют по кривой титрования (рис. 4).



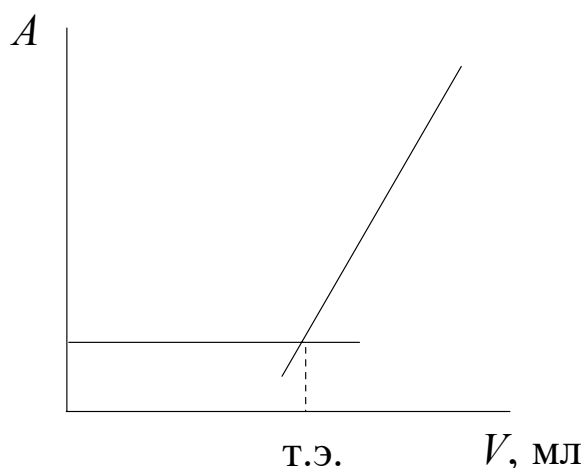


Рис. 4. Кривая фотометрического титрования железа (II) $K_2Cr_2O_7$

Расчет содержания анализируемого вещества выполняется обычными методами, принятыми в титриметрическом анализе.

1.3. Расчеты результатов определений физико-химическими методами анализа

В результате анализа обычно требуется найти массовую долю вещества в образце или его концентрацию. В ряде случаев необходимо рассчитать массу определяемого элемента или его соединения. При расчетах рекомендуется соблюдать следующие указания:

1. В физико-химических методах анализа часто используется метод градуировочного графика в координатах «свойство-концентрация определяемого вещества». При расчете концентраций стандартных растворов учитывают все произведенные разбавления, г/мл:

$$c_1 = \frac{T_{cm} V_{ct} V' \dots V_1}{V_K V'_K \dots V_p},$$

$$c_2 = \frac{T_{cm} V_{ct} V' \dots V_2}{V_K V'_K \dots V_p},$$



$$c_n = \frac{T_{cm} V_{ст} V' \dots V_n}{V_k V'_k \dots V_p},$$

где $T_{ст}$ – титр стандартного раствора, г/мл; $V_{ст}$ – первоначальный объем стандартного раствора, взятый для получения более разбавленного раствора в мерную колбу вместимостью V_k (раствор I); V' – объем раствора (I), разбавленный в мерной колбе V'_k (раствор II) и т.д.; V_n – объем пробы раствора, полученного при последнем разбавлении раствора, взятый в мерную колбу вместимостью V_p , где производился перевод анализируемого вещества в форму, пригодную для измерения данным методом.

В ряде случаев градуировочный график строят в координатах «свойство – масса вещества», тогда абсциссы точек графика рассчитывают по соотношениям, г:

$$m_1 = \frac{T_{cm} V_{ст} V' \dots V_1}{V_k V'_k},$$

$$m_2 = \frac{T_{cm} V_{ст} V' \dots V_2}{V_k V'_k}.$$

2. Для расчета содержания анализируемого вещества в пробе по результатам, полученным с помощью градуировочного графика, используют несколько формул в зависимости от того, в каких единицах измерения требуется выразить результат. Во всех случаях, прежде всего, рассчитывают массу вещества X в анализируемом растворе:

$$m(X) = \frac{c(X) V_k V'_k \dots V_m}{V' \dots V_n},$$

где $m(X)$ – масса анализируемого вещества в навеске или первоначальном объеме пробы, г; $c(X)$ – концентрация определяемого вещества, найденная по графику, г/мл; V_k, V''_k – вместимости мерных колб, в которых проводилось приготовление и последовательное разбавление исследуемого раствора;



V_m – вместимость мерной колбы, в которой содержится приготовленный к измерению раствор с анализируемым веществом; V' , V'' – объемы исследуемого раствора, взятые для последовательного разбавления в колбы V_K' , V_K'' и т. д.; V_{II} – объем раствора, полученного при последовательном разбавлении, взятый в колбу V_m .

Вычислив массу анализируемого вещества в пробе, можно рассчитать либо его концентрацию в исследуемом растворе, либо его массовую долю (%).

Пример 1. Для построения градуировочного графика при нефелометрическом определении сульфат-иона 25 мл раствора H_2SO_4 , содержащего $2,15 \cdot 10^{-4}$ г/мл ($T_{(H_2SO_4/SO_4^{2-})}$), поместили в мерную колбу вместимостью 100 мл и довели водой до метки. Затем в такие же мерные колбы поместили 20,0; 15,0; 10,0; 6,00 и 2,00 мл этого раствора, добавили реагенты, необходимые для получения устойчивой суспензии $BaSO_4$. Довели водой до метки и измерили кажущуюся оптическую плотность ($A_{каж}$) раствора в каждой колбе, получив следующие значения $A_{каж}$: 0,51; 0,62; 0,80; 0,98 и 1,35 соответственно. Пробу анализируемого раствора 50,0 мл разбавили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. Затем 20,0 мл этого раствора перенесли в мерную колбу вместимостью 100,0 мл, приготовили в ней суспензию $BaSO_4$ и довели до метки. При измерении получили $A_{каж} = 0,72$. Определить содержание SO_4^{2-} в растворе, г/мл.

Решение. Используя уравнения, рассчитываем концентрацию в каждой точке градуировочного графика:

$$T_{(H_2SO_4/SO_4^{2-})} = 2,15 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл};$$

$$c_1 = \frac{2,15 \cdot 10^{-4} \cdot 25 \cdot 20}{100 \cdot 100} = 10,8 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл};$$

$$c_2 = \frac{2,15 \cdot 10^{-4} \cdot 25 \cdot 15}{100 \cdot 100} = 8,10 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл};$$



$$c_3 = \frac{2,15 \cdot 10^{-4} \cdot 25 \cdot 10}{100 \cdot 100} = 5,30 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл};$$

$$c_4 = \frac{2,15 \cdot 10^{-4} \cdot 25 \cdot 6}{100 \cdot 100} = 3,20 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл};$$

$$c_5 = \frac{2,15 \cdot 10^{-4} \cdot 25 \cdot 2}{100 \cdot 100} = 1,08 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл}.$$

По графику, построенному в координатах « $A_{\text{каж}} - (-\lg c(\text{SO}_4^{2-}))$, г/мл» (рис. 5), находим $\lg c_x$, а затем c_x – концентрацию SO_4^{2-} в исследуемом растворе, полученном при последнем разбавлении. Она равна $6,16 \cdot 10^{-6}$ г/мл.

Тогда масса SO_4^{2-} в объеме пробы равна:

$$m(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{6,16 \cdot 10^{-6} \cdot 100 \cdot 100}{20} = 3,08 \cdot 10^{-3} \text{ г, а концентрация } \text{SO}_4^{2-} \text{ в исходном}$$

$$\text{растворе: } c(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{3,3 \cdot 10^{-3}}{50} = 6,16 \cdot 10^{-5} \text{ г/мл или } 61,6 \text{ мг/л}.$$

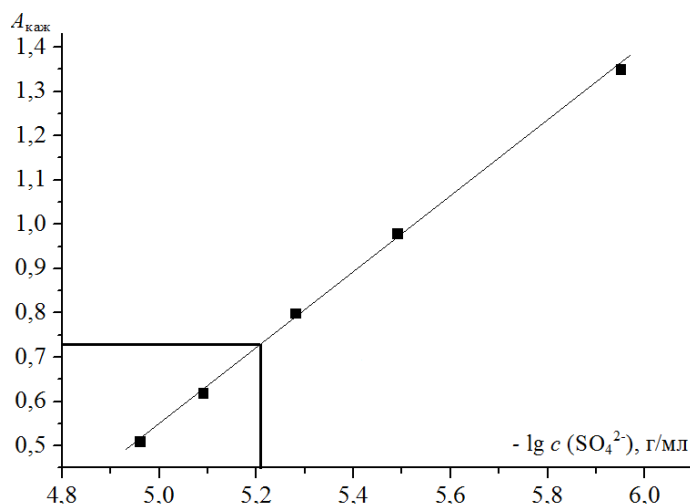


Рис. 5. Градуировочный график для определения концентрации SO_4^{2-} нефелометрическим методом

Пример 2. При определении железа в технической H_2SO_4 фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой навеску H_2SO_4 массой 5,1284 г количественно перенесли в мерную колбу вместимостью 100,0 мл, куда добавили все реагенты, необходимые для получения окрашенного



соединения, и довели водой до метки. Измеренная оптическая плотность этого раствора A_x оказалась равной 0,20.

Для построения градуировочного графика приготовили стандартный раствор I путем растворения навески 0,4210 г железоаммонийных квасцов $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ в 50,0 мл разбавленной хлороводородной кислоты. Из этого раствора взяли 10,0 мл и разбавили водой в мерной колбе вместимостью 100 мл (раствор II). В мерные колбы вместимостью 100 мл отмерили 1,00; 2,00; 3,00; 4,00 мл раствора II, добавили все реактивы, необходимые для получения окрашенного комплекса, довели до метки водой и измерили оптическую плотность каждого раствора. Она оказалась равной 0,08; 0,18; 0,24; 0,32 соответственно. Определить массовую долю (%) железа в анализируемой серной кислоте.

Решение. Рассчитываем титр стандартного раствора I по железу:

$$T_{\text{квасцов} / \text{Fe}} = \frac{m_{\text{квасцов}} M(\text{Fe})}{M(\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,4210 \cdot 55,85}{482,18 \cdot 50} = 0,98 \cdot 10^{-3} \text{ г/мл.}$$

Находим абсциссы точек градуировочного графика:

$$c_1 = \frac{0,98 \cdot 10^{-3} \cdot 10 \cdot 1}{100 \cdot 100} = 0,98 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл;}$$

$$c_2 = \frac{0,98 \cdot 10^{-3} \cdot 10 \cdot 2}{100 \cdot 100} = 1,96 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл;}$$

$$c_3 = \frac{0,98 \cdot 10^{-3} \cdot 10 \cdot 3}{100 \cdot 100} = 2,94 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл;}$$

$$c_4 = \frac{0,98 \cdot 10^{-3} \cdot 10 \cdot 4}{100 \cdot 100} = 3,92 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл.}$$

По графику, построенному в координатах $A - c_{\text{ст}}/(\text{Fe})$ г/мл (рис. 6), находим c_x — концентрацию железа в растворе, приготовленном для измерения — $2,4 \cdot 10^{-6}$ г/мл.

Тогда масса железа в навеске пробы равна:



$m(Fe) = 2,4 \cdot 10^{-6} \cdot 100 = 2,4 \cdot 10^{-4}$ г, а массовая доля (%) железа в H_2SO_4 составляет:

$$\omega(Fe) = \frac{2,4 \cdot 10^{-4} \cdot 100}{5,1284} = 4,72 \cdot 10^{-3} \%$$

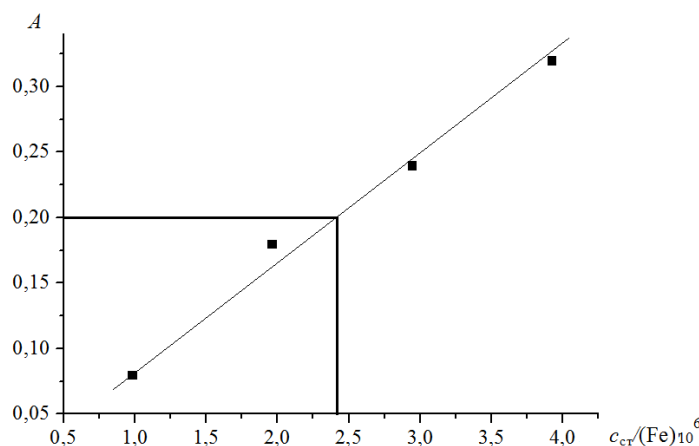


Рис. 6. Градуировочный график фотометрического определения железа с сульфосалициловой кислотой

Пример 3. При проведении какого-либо титрования массу анализируемого вещества рассчитывают по формуле:

$$m(X) = \frac{c_{cm} V_m}{1000} M(f_{эkv} X),$$

где $m(X)$ — масса вещества X в пробе, г; $c_{ст}$ — нормальная концентрация титранта; V_T — объем титранта в точке эквивалентности, мл; M — молярная масса определяемого вещества X ; $f_{эkv} X$ — фактор эквивалентности вещества X в данной реакции.

Контрольные вопросы к разделу 1

1. Приведите основной закон светопоглощения Бугера–Ламберта–Бера. Что такое молярный коэффициент поглощения?
2. Как связана оптическая плотность со светопропусканием раствора?



3. Каким образом можно выбрать подходящий светофильтр для измерения оптической плотности, исходя из собственной окраски раствора?
4. Какие существуют приемы определения концентрации в методе прямой фотометрии?
5. Какими методами определения концентрации вещества можно пользоваться, если свойства раствора не подчиняются закону Бугера–Ламберта–Бера?
6. В чем заключается особенность дифференциальной фотометрии?
7. Что такое относительное пропускание и относительная оптическая плотность в дифференциальной фотометрии?
8. На чем основана косвенная фотометрия (фотометрическое титрование)?



2. НЕФЕЛОМЕТРИЧЕСКИЙ И ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

2.1. Краткие теоретические сведения

В нефелометрическом анализе используется явление рассеяния света твердыми частицами, находящимися в растворе во взвешенном состоянии. Обычно рассеяние света наблюдают в направлении, перпендикулярном к направлению падающего света. Интенсивность светорассеяния подчиняется уравнению:

$$I_r = I_0 k c \quad \text{или} \quad \frac{I_r}{I_0} = k c,$$

где I_r и I_0 – интенсивности рассеянного и падающего света; k – коэффициент, зависящий от свойств суспензии и типа прибора; c – концентрация.

Введем обозначение $\frac{I_r}{I_0} = T_{\text{каж}}$ – кажущийся коэффициент пропускания.

Получаем:

$$T_{\text{каж}} = k c.$$

Прологарифмируем уравнение и введем обозначение $A_{\text{каж}}$:

$$-\lg \frac{I_r}{I_0} = A_{\text{каж}} = -\lg k - \lg c; \quad A_{\text{каж}} = \text{const} - \lg c.$$

Здесь $A_{\text{каж}}$ – кажущаяся оптическая плотность. Как видно из рис.7, зависимость $A_{\text{каж}} - c$ не является линейной. Линейный градуировочный график может быть построен как в координатах $T_{\text{каж}} - c$, так и в координатах $A_{\text{каж}} - \lg c$ (рис. 7).

Турбидиметрический анализ основан на измерении светового потока, прошедшего через мутную среду. Ослабление интенсивности света при этом описывается формулой, аналогичной уравнению Бугера–Ламберта–Бера:

$$-\lg \frac{I}{I_0} = k l c,$$

где k – эмпирическая постоянная; l – толщина слоя раствора; c – концентрация.



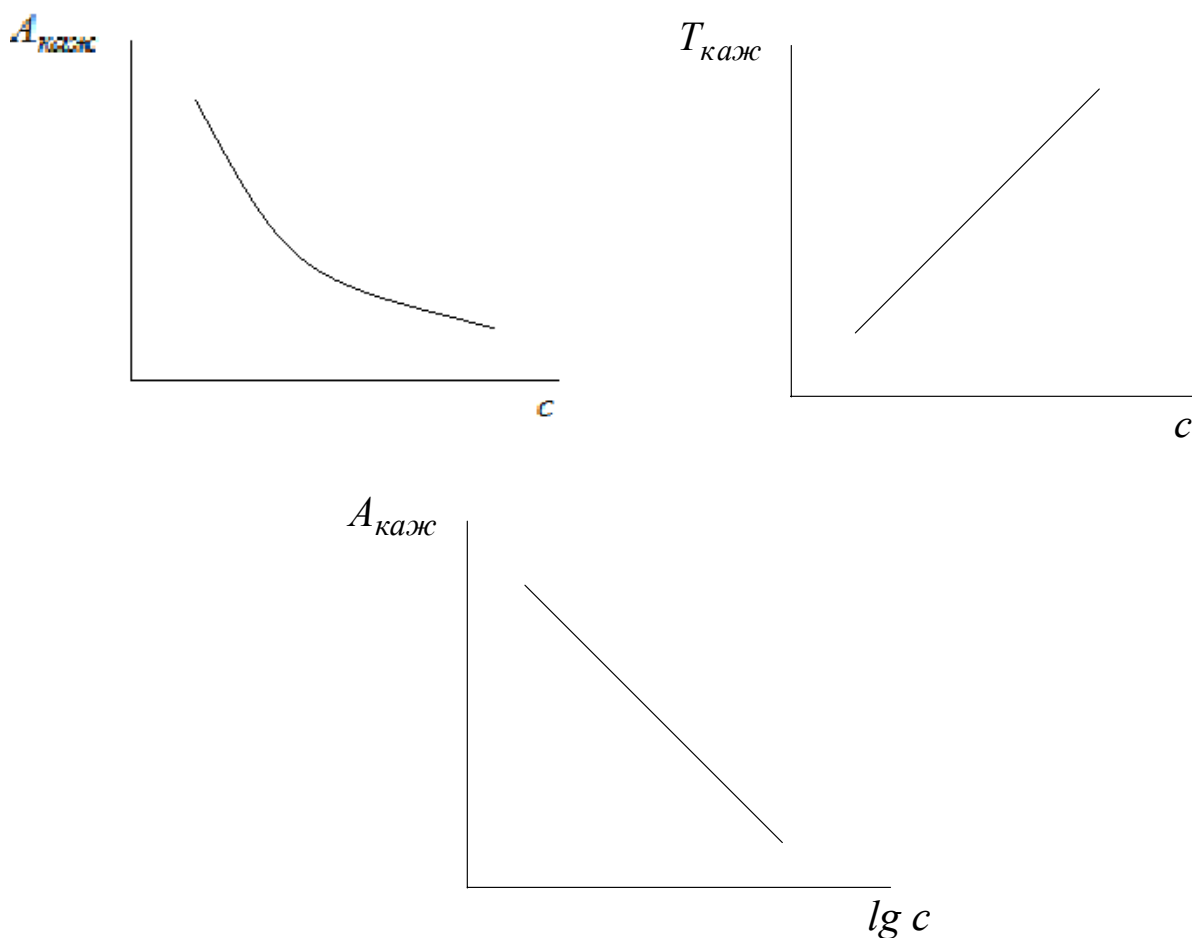


Рис. 7. Вид градуировочных графиков, используемых в нефелометрическом анализе

Для нахождения концентрации применяют метод градуировочного графика.

Достоинством нефелометрических и турбидиметрических методов является их высокая чувствительность, что особенно ценно по отношению к элементам, для которых отсутствуют цветные реакции. Однако погрешность нефело- и турбидиметрических методов несколько больше, чем фотометрических, что связано с трудностями получения суспензий, обладающих одинаковыми размерами частиц, стабильностью во времени и т.п.



2.2. Приборы и техника измерений

Для турбидиметрического анализа могут быть использованы фотоэлектроколориметры, а также фотометры типа ЛМФ. Однако анализ растворов со слабой мутностью, светопропускание которых незначительно отличается от светопропускания растворителя, на ФЭКах проводить нельзя. Методика определения концентрации вещества по уменьшению интенсивности света как в окрашенных, так и в мутных растворах одна и та же. Поэтому все указания по работе на ФЭКах являются общими как для колориметрических, так и турбидиметрических измерений.

Для нефелометрического анализа используют специальные приборы – нефелометры, которые здесь не приводятся.

Контрольные вопросы к разделу 2

1. На чем основан нефелометрический анализ?
2. Почему термины «оптическая плотность» и «пропускание» в нефелометрии употребляют с определением «кажущиеся»?
3. Какие виды градуировочных графиков используются в нефелометрии?
4. На чем основан турбидиметрический анализ? В чем различие методов нефелометрии и турбидиметрии?
5. От каких экспериментальных условий зависит точность измерений оптической плотности мутных сред?
6. Почему погрешность нефело- и турбидиметрических методов выше погрешности фотометрических методов?
7. Какие приборы используются для нефелометрического и турбидиметрического анализа?



3. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ И ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Метрологические характеристики методов анализа и теоретические основы статистической обработки результатов изложены в учебнике В.П.Васильева «Аналитическая химия». Гравиметрический и титриметрический методы анализа. – Кн 1. – М.: Дрофа, 2003. В данном пособии приводятся методики и примеры статистической обработки результатов анализа.

В отсутствие грубых погрешностей при проведении n параллельных определений наиболее вероятным результатом будет среднее арифметическое полученных величин (математическое ожидание) \bar{X} .

Если X_1, X_2, \dots, X_n – результаты параллельных определений компонента в пробе одним и тем же методом, то среднее арифметическое определяется выражением:

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_i + \dots + X_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} X_i}{n}.$$

Отдельные результаты параллельных определений X_1, X_2, \dots, X_n рассеяны в некотором интервале значений от X_{\min} до X_{\max} , называемом размахом варьирования R . Разность между отдельным результатом и средним значением называют случайным отклонением или единичным отклонением или просто отклонением d_i :

$$d_i = X_i - \bar{X}.$$

Для характеристики рассеяния используется величина стандартного отклонения:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{f}},$$



где $(X_i - \bar{X})$ – единичное отклонение, т.е. отклонение отдельного измерения от среднего арифметического; $n-1 = f$ – число степеней свободы; n – число параллельных определений.

Эту величину называют также средним квадратичным отклонением или средней квадратичной погрешностью отдельного результата.

Для оценки воспроизводимости вычисляют стандартное отклонение или среднюю квадратичную погрешность среднего результата:

$$S_{\bar{X}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (X_i - \bar{X})^2}{n(n-1)}}.$$

Результаты измерений характеризуются доверительным интервалом δ среднего значения \bar{X} , который рассчитывается по формуле:

$$\delta = t_{p,f} \frac{S}{\sqrt{n}},$$

где $t_{p,f}$ – коэффициент Стьюдента, зависящий от числа параллельных определений n ; p – доверительная вероятность, обычно принимаемая равной 0,95 (табл.2).

Таблица 2

Коэффициенты Стьюдента

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$t_{0,95,f}$	12,7	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,36	2,31	2,26

Точность измерения, выраженная в процентах от среднего значения \bar{X} , называется *относительной ошибкой* прямого определения:

$$\Delta = \frac{\delta}{\bar{X}} 100.$$

Результаты анализа обычно представлены как $\bar{X} \pm \delta$ или $\bar{X} \pm S_{\bar{X}}$. Это эквивалентно указанию четырех величин: \bar{X} , $S_{\bar{X}}$, n , p .



Результаты вычисления не могут быть точнее, чем используемые измерения. Расчет результатов проводят всегда с сохранением одной лишней цифры по сравнению с числом цифр в конечном результате. В конечном результате эту цифру округляют. Результат измерения и погрешность должны быть выражены числами с одинаковым количеством знаков после запятой. Поэтому их округляют в одинаковой степени. Например, в четырех параллельных определениях олова в бронзе фотометрическим методом в виде тиомочевинного комплекса были получены следующие результаты (W_{Sn} , %): 4,80; 4,65; 4,84; 4,61. В соответствии с выражением средним арифметическим будет значение:

$$\bar{X} = (4,80 + 4,65 + 4,84 + 4,61) / 4 = 4,725 \text{ \%}.$$

В среднем значении, как видно, приведена одна «лишняя» значащая цифра по сравнению с исходными данными. Это сделано для того, чтобы не вносить погрешности за счет округления при проведении последующих расчетов с использованием среднего значения. Однако не следует приводить и слишком много «лишних» цифр (3–4) и более, так как это вызывает дополнительные затраты времени на вычисления, не улучшая реальной точности результата. Нередко студенты автоматически записывают полностью все число, которое «выдает» ПК или микрокалькулятор, что является, конечно, неприемлемым, поскольку не характеризует достигнутую точность. Таким образом, во всех промежуточных вычислениях, включая расчет среднего арифметического, следует приводить на одну значащую цифру больше, чем число знаков в исходных данных. Округляется только конечный результат.

Для примера рассчитаем доверительный интервал для приведенных выше результатов определения олова в бронзе ($n = 4$, $p = 0,95$):

$$S = \sqrt{\frac{(0,075)^2 + (-0,075)^2 + (0,115)^2 + (-0,15)^2}{4 - 1}} = 0,112.$$

$$S_{\bar{X}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \frac{0,112}{\sqrt{4}} = 0,056.$$



При $n = 4$ коэффициент Стьюдента равен 3,18. Следовательно:

$$\pm \delta = 3,18 S_x = 3,18 \frac{S}{\sqrt{n}} = 3,18 \cdot 0,056 = 0,178.$$

Истинное содержание олова находится в пределах от $\bar{X} - \delta$ до $\bar{X} + \delta$, т.е. от 4,55 до 4,90, и окончательный результат может быть записан как $\omega(\text{Sn}) = (4,73 \pm 0,18) \%$.

$$\text{Относительная погрешность: } \Delta = \frac{\delta}{\bar{X}} 100 = \frac{0,18}{4,73} 100 = 3,81 \%.$$

Контрольные вопросы к разделу 3

1. Что называется размахом варьирования для нескольких параллельных определений?
2. Что учитывает величина стандартного отклонения?
3. Что называют доверительным интервалом и как он рассчитывается?

4. ПРИБОРЫ И ТЕХНИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Прибор для измерения светопоглощения состоит из ряда узлов, соединенных в определенной последовательности. Прибор должен выполнять две основные задачи:

- 1) разложить полихроматический свет по длинам волн и выделить нужный интервал длин волн;
- 2) оценить поглощение света веществом при выбранной длине волны.

Каждый прибор включает: источник излучения, устройство для выделения нужного интервала длин волн (монокроматор или светофильтр), кюветное отделение, детектор, преобразователь сигнала, индикатор сигнала (шкалу или цифровой счетчик). Порядок расположения узлов может быть разным (например, монокроматор может стоять до кюветы или после нее).

Типичные источники излучения в спектрофотометрии – лампа накаливания с вольфрамовой нитью, дейтериевая (водородная) лампа или галогенокварцевая лампа. Эти источники излучают в широкой области спектра,

поэтому излучение нужно монохроматизировать. Приборы, в которых для монохроматизации используют монохроматоры, называют спектрофотометрами (отсюда – спектрофотометрический метод анализа), а те, в которых необходимый интервал длин волн выделяют светофильтром, называют фотоэлектроколориметрами (ФЭК) (табл. 3, 4).

В абсорбционной спектроскопии измеряется не абсолютное значение оптической плотности, а разность оптических плотностей исследуемого раствора и раствора, оптическая плотность которого принята за нуль (раствор сравнения). Кювета (рис. 8), в которую помещают исследуемый раствор, называется рабочей, а кювета для раствора сравнения – кюветой сравнения. Обе кюветы должны быть по возможности идентичны. Основное требование к кюветам – прозрачность в области спектра, в которой ведется измерение оптической плотности. Для работы в видимой области кюветы изготавливают из стекла. В ультрафиолетовой области используют кюветы из кварца, так как стекло не пропускает УФ. По форме кюветы бывают: прямоугольные и цилиндрические.

Для некоторых работ требуются кюветы специальной конструкции. Для исследования кинетики реакций применяют термостатированные кюветы (с «рубашкой» из стекла, через которую циркулирует вода с определенной температурой). В автоматических установках используют проточные кюветы.

Для приема сигнала в видимой и УФ-областях обычно применяют фотоэлементы и фотоумножители. Наиболее употребительны сурьмяно–цезиевые (в диапазоне 180–650 нм) и кислородно – цезиевые (в диапазоне 600–1100 нм) фотоэлементы.

В зависимости от способа измерения различают одно- и двухлучевые приборы, от способа монохроматизации – фотоэлектроколориметры и спектрофотометры, от способа регистрации – визуальные, регистрирующие и нерегистрирующие приборы.



Таблица 3

Основные характеристики фотоэлектроколориметров типа КФК

(спектральная область 315–990 нм)

Марка прибора	Источник излучения	Диспергирующий элемент	Спектр-интервал, выделяемый монохроматором, нм	Приемник излучения	Регистрирующий прибор
КФК-2	Галогенная лампа КГМ-6,3–15	Светофильтры	20–45	Фотоэлемент Ф-26 (315–540 нм) и фотодиод ФД-7К (ФД-24К)	Микроамперметр типа М907 или М907–10
КФК-2ПМ	Галогенная лампа КГМН-6,3–15	Светофильтры	20–45	Фотоэлемент Ф-26(315–540 нм) и фотодиод ФД-24К	Цифровое табло
КФК-3	Галогенная лампа КГМ-12	Дифракционная решетка	≤ 7	Фотодиод ФД-288Б	Цифровое табло

Таблица 4

Спектральные характеристики светофильтров фотоэлектроколориметров

КФК-2 и КФК-2МП

Номер светофильтра	Длина волны, соответствующая максимуму пропускания, нм		Ширина полосы пропускания, нм	
	КФК-2	КФК-2МП	КФК-2	КФК-2МП
1	315±5	315±5	35±15	35±15
2	364±5	364±10	25±10	45±10
3	400±5	400±5	45±10	45±10
4	440±10	440±10	40±15	40±15
5	490±10	490±10	35±10	35±10
6	540±10	540±10	25±10	25±10
7	590±10	590±10	25±10	30±10
8	670±5	670±5	20±5	20±5
9	750±5	750±5	20±5	20±5
10	870±5	870±5	25±5	25±5
11	980±5	980±5	25±5	25±5



Фотоэлектроколориметры имеют простую конструкцию и пригодны для измерений в видимой и ближней (до 300 нм) УФ-областях. Оптические детали этих приборов изготовлены из стекла или просветленного стекла. Фотоэлектроколориметры используют чаще всего для проведения серийных определений концентраций веществ.

Спектрофотометры имеют более сложную конструкцию и часто снабжены электронными устройствами (усилителями фототока, дисплеями). Оптические детали изготовлены из кварца. Спектрофотометры применяют для получения спектров поглощения, а также для анализа веществ с узкой полосой поглощения или веществ с близкими характеристиками спектров.

Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2

1. ОПИСАНИЕ ПРИБОРА

Принцип измерения коэффициента пропускания состоит в том, что на фотоприемник направляются поочередно различные световые потоки: полный и прошедший через исследуемую среду, и определяется отношение этих потоков.

Принципиальная оптическая схема фотометра приведена на рис. 8.

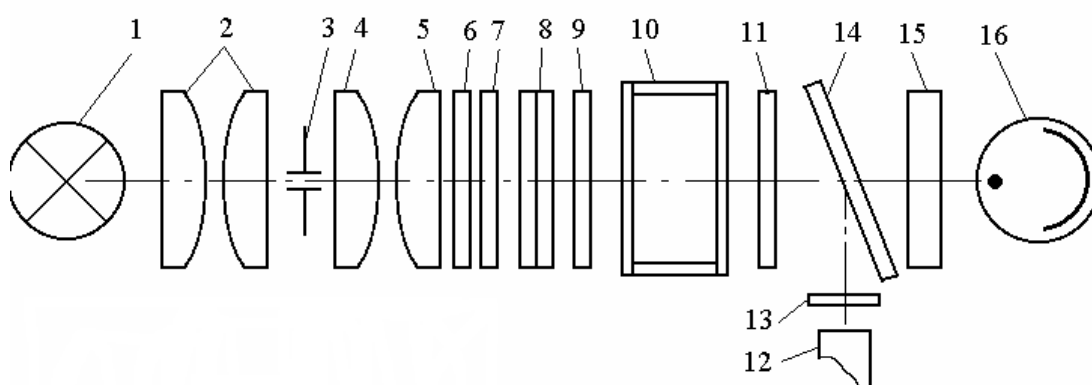


Рис. 8. Оптическая схема фотоэлектроколориметра КФК-2: 1 – лампа накаливания; 2 – конденсатор; 3 – щель диафрагмы; 4, 5 – объектив; 6, 7 – теплозащитные фильтры; 8, 14 – светофильтр; 9, 11 – защитное стекло; 10 – кювета; 12 – фотодиод; 13, 16 – матовое стекло; 15 – делитель светового потока; 16 – фотоэлемент



2. ПОДГОТОВКА К РАБОТЕ

2.1. Колориметр включить в сеть за 15 минут до начала измерений. Во время прогрева кюветное отделение должно быть открыто (при этом шторка перед фотоприемниками перекрывает световой пучок).

2.2. Ввести необходимый по роду измерения цветной светофильтр.

2.3. Установить минимальную чувствительность колориметра. Для этого ручку «ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ» (рис. 9) необходимо установить в положение 1, ручку «УСТАНОВКА 100 ГРУБО» – в крайнее левое положение.

2.4. Перед измерениями и при переключении фотоприемников проверить установку стрелки колориметра на «0» по шкале коэффициентов пропускания T при открытом кюветном отделении. При смещении стрелки от нулевого положения ее подводят к нулю с помощью потенциометра «НУЛЬ», выведенного под шлиц.

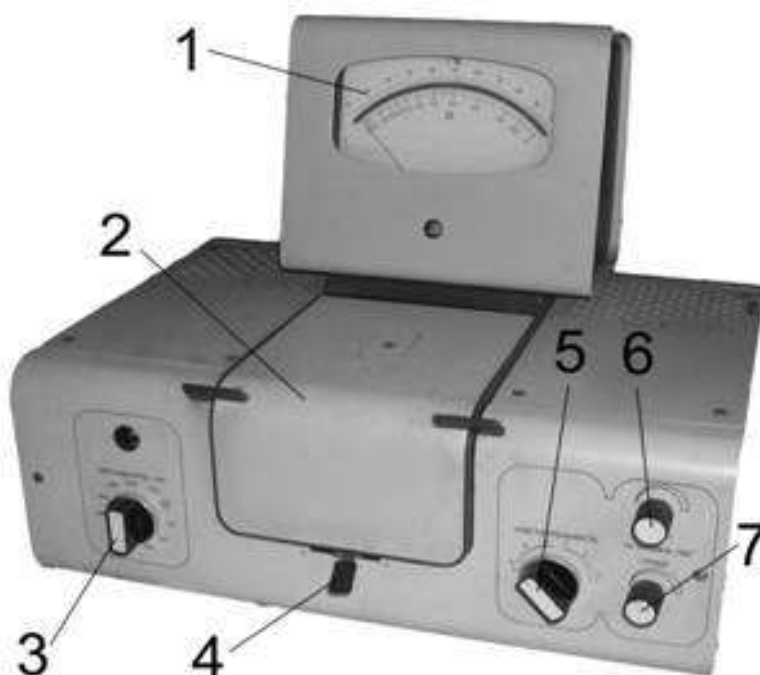


Рис. 9. Внешний вид фотоэлектроколориметра КФК-2: 1 – микроамперметр; 2 – крышка кюветного отделения; 3 – ручка «Установк 100 грубо»; 4 – ручка установки чувствительности прибора; 5 – ручка перестановки кювет; 6 – ручка установки светофильтра; 7 – источник света



3. ПОРЯДОК РАБОТЫ

3.1. Измерение коэффициента пропускания

3.1.1. В световой пучок поместить кювету с растворителем или контрольным раствором, по отношению к которому производятся измерения.

3.1.2. Закрыть крышку кюветного отделения.

3.1.3 . Ручками «ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ» и «УСТАНОВКА 100 ГРУБО» и «ТОЧНО» установить отсчет «100» по шкале колориметра.

3.1.4. Затем поворотом ручки кювету с растворителем или контрольным раствором заменить кюветой с исследуемым раствором.

3.1.5. Снять отсчет по шкале колориметра, соответствующей коэффициенту пропускания исследуемого раствора в процентах. Для регистрирующего прибора типа М 907-10 отсчет снимают по шкале коэффициентов пропускания Т в процентах или по шкале Д – в единицах оптической плотности. Абсолютная погрешность измерения коэффициента пропускания не превышает 1%.

3.1.6. Измерение провести 3–5 раз и окончательное значение измеренной величины определить как среднее арифметическое из полученных значений.

3.2. Определение концентрации вещества в растворе

При определении концентрации вещества в растворе следует соблюдать следующую последовательность в работе:

- выбор светофильтра;
- выбор кюветы;
- построение градуировочной зависимости для данного вещества;
- измерение оптической плотности исследуемого раствора и определение концентрации вещества в растворе.



3.2.1. Выбор светофильтра

Наличие в колориметре узла светофильтров и набора кювет позволяет подобрать такое их сочетание, при котором погрешность в определении концентрации будет наименьшей.

Выбор светофильтра проводят следующим образом. Наливают раствор в кювету (о выборе размера кювет см. ниже) и определяют оптическую плотность для всех светофильтров.

По полученным данным строят зависимость, откладывая по горизонтальной оси длины волн, соответствующие максимуму коэффициента пропускания светофильтров, указанные в описании колориметра, а по вертикальной оси – соответствующие значения оптической плотности раствора. Отмечают тот участок кривой, для которого выполняются следующие условия:

- оптическая плотность имеет максимальную величину;
- ход кривой примерно параллелен горизонтальной оси,

т. е. оптическая плотность мало зависит от длины волн. Светофильтр для работы выбирают так, чтобы длина волны, соответствующая максимуму коэффициента пропускания светофильтра, приходилась на отмеченный выше участок спектральной кривой испытуемого раствора.

Если эти условия выполняются для нескольких светофильтров, то выбирают тот из них, для которого чувствительность колориметра выше.

3.2.2. Выбор кюветы

Относительная ошибка определения концентрации раствора будет различной при работе на разных участках шкалы колориметра и достигает минимума при значении оптической плотности 0,4.

Поэтому при работе на колориметре рекомендуется, путем соответствующего выбора кювет, работать вблизи указанного значения оптической плотности.



Предварительный выбор кювет проводится визуально, соответственно интенсивности окраски раствора. Если раствор интенсивно окрашен (темный), следует пользоваться кюветами с малой рабочей длиной. В случае слабоокрашенных растворов рекомендуется работать с кюветами с большой рабочей длиной.

В предварительно подобранную кювету наливают раствор и измеряют его оптическую плотность, вводя в ход лучей соответствующий для данного раствора светофильтр.

Второе условие может для некоторых растворов не иметь места, тогда при выборе светофильтра ограничиваются выполнением первого условия.

При измерении ряда растворов кювету заполняют раствором средней концентрации. Если полученное значение оптической плотности составляет примерно 0,3–0,5 – выбирают данную кювету для работы с этим раствором. В том случае, когда это условие не выполняется, следует испробовать другую кювету. Если величина измеренной оптической плотности больше 0,5–0,6, берут кювету меньшей рабочей длины, если величина оптической плотности меньше 0,3–0,2, следует выбрать кювету с большей рабочей длиной.

3.2.3. Построение градуировочного графика для данного вещества

Построение градуировочного графика проводят следующим образом. Готовят ряд растворов данного вещества с известными концентрациями, охватывающими область возможных изменений концентраций этого вещества в исследуемом растворе.

Измеряют оптические плотности всех растворов и строят градуировочный график, откладывая по горизонтальной оси известные концентрации, а по вертикальной соответствующие им значения оптической плотности.

3.2.4. Определение концентрации вещества в растворе

По градуировочному графику в дальнейшем определяют неизвестную концентрацию вещества в исследуемых растворах. Для этого раствор наливают



в ту же кювету, для которой построена градуировочная зависимость, и, выбрав тот же светофильтр, определяют оптическую плотность раствора.

Затем по градуировочному графику находят концентрацию, соответствующую измеренному значению оптической плотности.

Примечания:

1. Часто в работе бывает удобнее пользоваться градуировочными таблицами, которые составляются по данным градуировочной зависимости.
2. Градуировочный график следует время от времени проверять.

Фотоэлектрический колориметр-нефелометр ФЭК-60

1. ОПИСАНИЕ ПРИБОРА

Фотоэлектрический колориметр ФЭК-60 предназначен для определения концентраций окрашенных растворов, взвесей, эмульсий и коллоидных растворов путем сравнения световых потоков, проходящих через образцовую и испытываемую жидкости, или путем предварительной градуировки прибора по набору стандартных растворов различных концентраций. Измерения производятся в интервале длин волн спектра от 360 нм до 1000 нм. Цена деления шкалы светопропускания измерительной диафрагмы 0,5 %. Прибор обеспечивает измерение светопропускания с абсолютной погрешностью ± 1 %.

Большая чувствительность прибора дает возможность измерять в области спектра от 400 нм до 950 нм пропускания оптически плотных растворов относительным методом, т.е. по отношению к менее плотному контрольному раствору.

Прибор снабжен набором кювет с различным объемом в пределах от 0,5 мл до 50 мл. В качестве источника света применяется лампа накаливания СЦ-61 (8 В, 20 Вт). Приемником света служит один из двух фотоэлементов: сурьмяно-цезиевый фотоэлемент типа СВЦ-4 для области от 360 нм до 620 нм или кислородно-цезиевый фотоэлемент типа ЦВ-4 для области спектра для



620 нм до 1000 нм. В приборе имеется 9 пар светофильтров. Из них одна пара – для измерений в ближней УФ-области, пять – для видимой и три для ближней ИК-области спектра.

Оптическая схема прибора приведена на рис. 10. Нить лампы Л с помощью двух конденсаторов K_1 и K_2 и двух зеркал Z_1 и Z_2 изображается на линзах O_1 и O_2 . Эти изображения нити лампы проектируются линзами O_1 и O_2 , сводятся зеркалами Z_3 , Z_4 и призмой П в плоскости фотокатода фотоэлемента Ф.

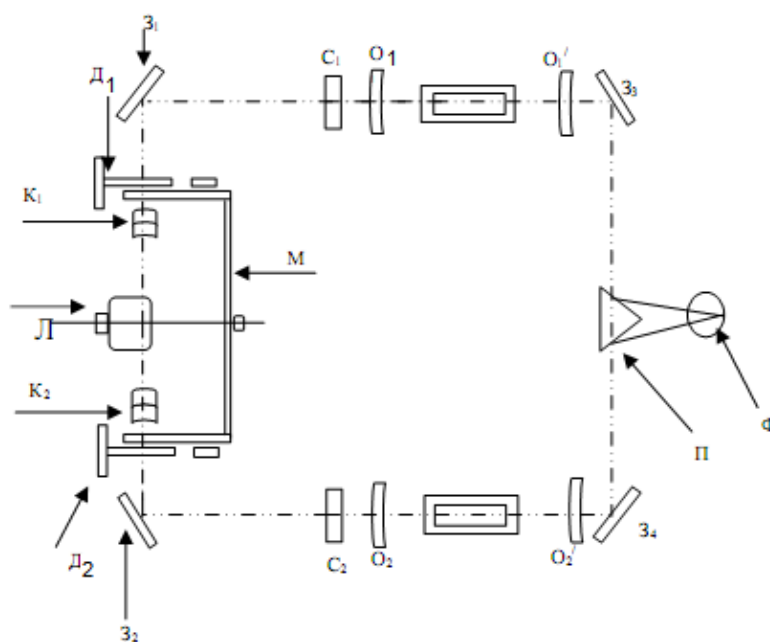


Рис. 10. Оптическая схема прибора ФЭК-60

Модулятор М, помещенный за конденсаторами, моделирует световые потоки, правый и левый, в противофазе. Световые потоки, пройдя светофильтры и кюветы, попадают на фотокатод фотоэлемента и возбуждают переменный электрический ток, пропорциональный разности световых потоков левой и правой ветви прибора. В правый световой пучок включаются последовательно одна или другая кюветы (с раствором и растворителем).

Для уменьшения чувствительности прибора в оба плеча включаются нейтральные светофильтры из прилагаемого комплекта. В этом случае светофильтр в оправе надевается на оправу линз O_1 и O_2 . Щелевая диафрагма



D_1 , расположенная в правом пучке (в измерительном), при вращении связанного с ней барабана изменяет свою площадь и тем самым изменяет интенсивность правого светового потока, падающего на фотоэлемент. Щелевая диафрагма D_2 , расположенная в левом пучке, служит для ослабления интенсивности левого светового потока, падающего на тот же фотоэлемент.

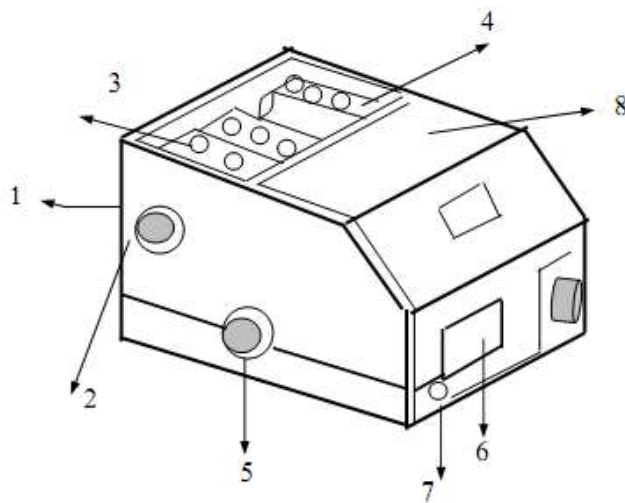


Рис. 11. Устройство фотоэлектроколориметра ФЭК-60: 1 – отсчетный (правый) барабан щелевой диафрагмы; 2 – рукоятка перемещения каретки кювет; 3, 4 – барабаны светофильтров; 5 – компенсационный барабан левого светового потока; 6 – ручка шторки светофильтров; 7 – рукоятка установки нуля прибора; 8 – кюветная камера

Все основные узлы прибора (рис. 11) смонтированы на основании нижнего корпуса: осветитель, мотор с модулятором, опорный фотоэлемент, светофильтры, кюветодержатели, диафрагмы, усилитель, фотоэлементы. К нижнему корпусу винтами крепится верхний корпус.

Светофильтры располагаются в двух барабанах 3, 4, связанных между собой цилиндрической зубчатой передачей. Вращение барабанов проводится от рукоятки 2. В барабаны установлены по 9 светофильтров, которые могут быть поочередно включены в ход световых пучков прибора. Положение каждого светофильтра фиксируется.



Кюветодержатели – правый и левый расположены в кюветной камере. В правом кюветодержателе устанавливаются две кюветы, в левом – одна. Переключение кювет в правом световом пучке производят поворотом рукоятки до упора 5.

Диафрагмы – измерительная (правая) и компенсационная (левая) представляют собой прямоугольник, две боковые грани которого при вращении рукоятки могут перемещаться навстречу друг другу, при этом ширина щели изменяется от максимального значения до нуля. С измерительной диафрагмой связан отсчетный барабан, на котором нанесены две шкалы: шкала коэффициентов светопропускания (черная) и шкала оптической плотности (красная). Связь между делениями обеих шкал определяется формулой:

$$A = -\lg \frac{100}{\tau},$$

где A – оптическая плотность; τ – коэффициент светопропускания.

Шкала нанесена таким образом, что максимальное раскрытие щелевой диафрагмы соответствует 100 % светопропускания, а полное ее закрытие – 0 %.

2. ПОДГОТОВКА К РАБОТЕ

Подсоединить ФЭК-60 к сети 220 В и включить тумблер СЕТЬ. Перед измерениями необходимо проверить «электрический нуль». Эта проверка осуществляется следующим образом: закрыть измерительную и компенсационную диафрагмы. Стрелка микроамперметра должна установиться на нуль.

Если этого нет, то вращением в ту или другую сторону рукоятки потенциометра 7 (рис. 11) добиться нулевого положения стрелки.

3. ПОРЯДОК РАБОТЫ

3.1. В основу прибора положен принцип уравнивания интенсивности двух световых модулированных потоков при помощи переменной щелевой

диафрагмы. Правый световой пучок является измерительным, левый – компенсационным.

В случае работы с растворами на всех фильтровых колориметрах измеряется светопропускание исследуемого раствора по отношению к растворителю или контрольному раствору; при этом измерение светопропускания исследуемого раствора по отношению к растворителю называется абсолютным измерением, а измерение величины светопропускания исследуемого раствора по отношению к контрольному – относительным измерением.

3.2. Для измерения оптической плотности в правый и левый пучки света прибора поместите одинаковые кюветы с растворителем. Барабан измерительной диафрагмы установите на отсчет 100, левым барабаном произведите уравнивание обоих световых потоков. Затем в правое плечо прибора вместо кюветы с растворителем поместите кювету с раствором; при этом стрелка микроамперметра отклонится от нулевого положения. Снимите показания с микроамперметра.

Спектрофотометр СФ-56

1. ОПИСАНИЕ ПРИБОРА

Спектрофотометр СФ-56 (рис. 12) предназначен для измерения спектральных коэффициентов направленного пропускания жидких и твердых прозрачных веществ в области спектра от 190 до 1100 нм.

Принцип действия спектрофотометра основан на измерении отношения двух световых потоков: светового потока, прошедшего через исследуемый образец, и потока, падающего на исследуемый образец (или прошедший через контрольный образец).

В монохроматический поток излучения поочередно вводятся «темная зона», расположенная на блоке светофильтров, контрольный образец и исследуемый образец. При введении контрольного образца изменением



ширины щели и чувствительности блока ФПУ автоматически устанавливается определенный уровень сигнала. При введении в поток излучения исследуемого образца световой поток изменяется пропорционально коэффициенту пропускания образца. С выхода блока ФПУ снимаются сигналы.

Коэффициент пропускания исследуемого образца T рассчитывается по формуле:

$$T = \frac{U - U_m}{U_k - U_m} 100,$$

где U_k – напряжение, пропорциональное световому потоку, падающему на образец; U – напряжение, пропорциональное световому потоку, прошедшему через образец; U_m – напряжение, пропорциональное темновому току блока ФПУ.

Измеренное значение коэффициента пропускания отображается на экране видеомонитора.



Рис. 12. Внешний вид спектрофотометра СФ-56

Оптическая схема прибора представлена на рис. 13.



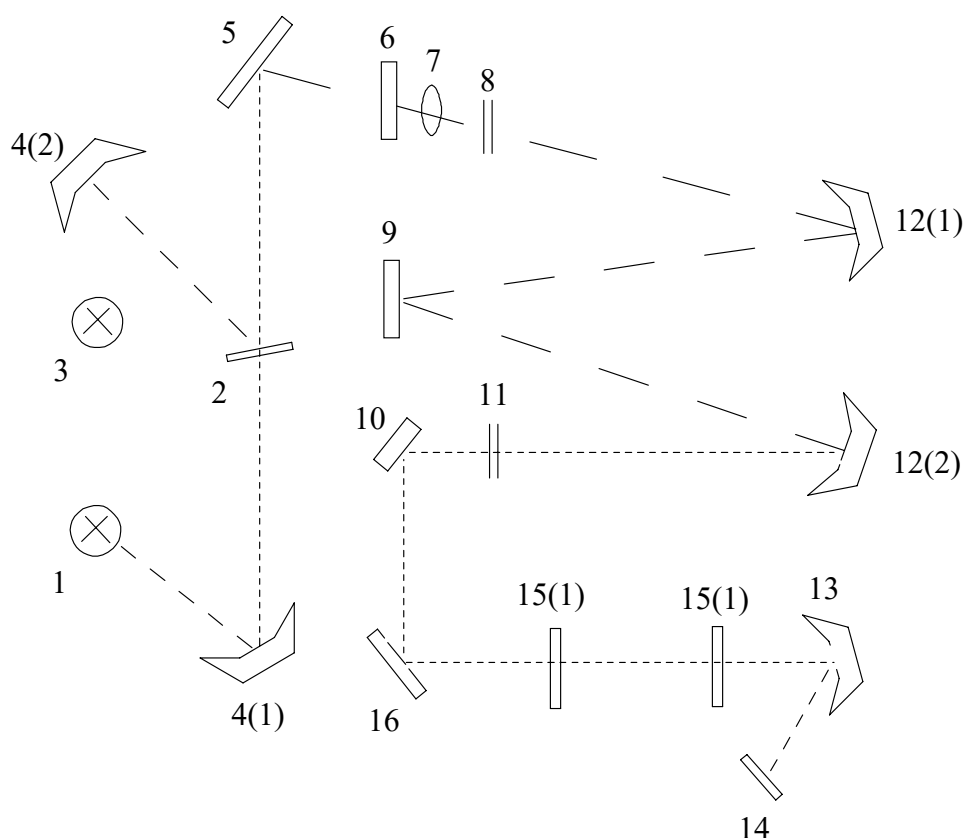


Рис. 13. Оптическая схема прибора СФ-56

В качестве источников излучения для спектрофотометра используются дейтериевая лампа 1 – для работы в области спектра от 190 до 340 нм и галогенная лампа 3 – для работы в области спектра от 340 до 1100 нм.

Смена источников излучения производится автоматически при помощи плоского зеркала 2, которое в рабочем положении перекрывает световой поток от дейтериевой лампы, направляя на входную щель монохроматора световой поток от галогенной лампы.

При помощи эллиптического зеркала 4 и плоского зеркала 5 светящее тело каждого источника излучения проецируется на входную щель 8 монохроматора с увеличением 5.

Для уменьшения рассеянного света и устранения высших порядков дифракции перед монохроматором установлен блок со светофильтрами 6. Линза 7 служит для согласования оптических систем осветителя и монохроматора.



Двойной монохроматор построен по горизонтальной схеме с постоянным углом отклонения 12 со сложением дисперсий и состоит из двух вогнутых дифракционных решеток 12 с переменным шагом и криволинейным штрихом и сферического зеркала 9, выполняющего роль средней щели.

Сканирование спектра осуществляется одновременным поворотом решеток обоих монохроматоров на одинаковый угол.

На выходную щель 11 проецируется изображение входной щели с увеличением 1.

Оптическая система кюветного отделения и приемного устройства, состоящая из трех торических зеркал 10, 13, 16, формирует изображение выходной щели в кюветном отделении в плоскости установки образца с увеличением 1 и изображение выходного зрачка на фотоприемнике 14 блока ФПУ с увеличением 0,2. На входе и выходе кюветного отделения установлены защитные пластины 15.

В качестве фотоприемника излучения используется фотодиод с приемной площадкой размером 7х7 мм.

2. ПОДГОТОВКА К РАБОТЕ

Включение спектрофотометра:

- включить тумблер на блоке питания;
- включить ЭВМ.

Стабильная работа спектрофотометра обеспечивается через 30 мин после его включения. Стабильная работа дейтериевой лампы обеспечивается через 30 мин после ее включения.

3. ПОРЯДОК РАБОТЫ

Программа спектрофотометра СФ-56 поставляется вместе с комплектом спектрофотометра. Программа обеспечивает управление прибором, получение спектра на экране дисплея и на бумаге в виде таблицы или графика и обработку получаемых спектров.



Фотометрические титраторы

Приборы для фотометрического титрования либо выпускаются в виде готовых титраторов, либо могут быть собраны из самостоятельно существующих приборов и принадлежностей. В любом случае в комплект установки входят три основных узла: фотометрический блок, блок автоматического титрования БАТ-15 или бюретка для титранта, электромешалка или магнитная мешалка.

Порядок работы на титраторе, состоящем из фотометрического блока на базе КФК-2 и титровальной установки:

1) в кюветное отделение фотоэлектроколориметра вставляют кюветодержатель с двумя кюветами, в одной из которых находится раствор анализируемого вещества, а во второй раствор сравнения (растворитель);

2) меняя светофильтр, снимают спектр поглощения исследуемого раствора, измеряя оптическую плотность относительно раствора сравнения в диапазоне длин волн от 400 до 750 нм. На основании полученного спектра выбирают оптимальную длину волны;

3) ручкой устанавливают выбранный светофильтр и производят замену кюветодержателя;

4) устанавливают кювету размером 5×5 см, в которой будет проводиться титрование;

5) настраивают прибор. Для этого в кювету наливают воду и ручками устанавливают стрелку показывающего прибора на 100 по шкале светопропускания Т;

6) заполняют кювету анализируемым раствором до метки на стенке кюветы;

7) вставляют в отверстие в КФК-2 стеклянную мешалку и носик микробюретки;

8) устанавливают нужное число оборотов мешалки и включают ее;



9) приступают к титрованию.

Контрольные вопросы к разделу 4

1. В чем заключается принцип работы приборов для измерения оптической плотности? Какие приборы вы знаете?
2. Охарактеризуйте основные узлы приборов спектрофотометрии?
3. Какие типы источников излучения используются в спектрофотометрии?
4. Какие требования предъявляются к кюветам для работы в определенной области спектра?
5. Какие приемники сигнала используются для работы в видимой и УФ-области спектра?
6. В чем отличие спектрофотометра от фотоколориметра?
7. Как устроен прибор для фотометрического титрования?

5. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА

Работа 5.1. Фотометрическое определение железа в присутствии никеля

Сущность работы. Растворы солей никеля и тиоцианатного комплекса железа имеют различную окраску, что позволяет выделить участок спектра, где светопоглощение тиоцианата железа достаточно велико, а светопоглощение соли никеля в присутствии тиоцианат-иона незначительно. Выбрав светофильтр и фотометрируя анализируемый раствор дважды – без добавления тиоцианат-иона и после его добавления, получают соответственно два значения оптической плотности. Первое (A_0) соответствует светопоглощению соли никеля в присутствии тиоцианат-иона, второе (A) – суммарному



светопоглощению соли никеля и тиоцианата железа. Разность $\Delta A = A - A_0$ пропорциональна концентрации железа в растворе.

Аппаратура, реактивы, посуда

Фотоэлектроколориметр.

Железоаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – стандартный раствор с концентрацией железа около 0,15 мг/мл.

Сульфат никеля $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – титрованный раствор с концентрацией никеля около 8,0 мг/мл.

Тиоцианат калия (аммония) – KSCN (NH_4SCN) – раствор с массовой долей 10 %.

Хлороводородная кислота HCl – 2 М раствор.

Колбы мерные вместимостью 100 и 50 мл.

Пипетка вместимостью 20 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Выполнение работы

1. Выбор светофильтра и построение градуировочного графика

Для выбора оптимального светофильтра снимают кривые светопоглощения растворов соли никеля и тиоцианатного комплекса железа. Для этого в мерную колбу вместимостью 50 мл помещают 10 мл стандартного раствора железоаммонийных квасцов и доводят до метки водой (раствор I). Аликвоту 10 мл раствора (I) помещают в колбу вместимостью 50 мл, подкисляют 5 мл HCl , прибавляют 5 мл раствора тиоцианата калия (аммония) и доводят до метки водой. Приготовленный раствор фотометрируют при различных светофильтрах в кювете с толщиной слоя 1 см. Затем так же фотометрируют неразбавленный раствор соли никеля, поместив его непосредственно в кювету.

Полученные для железа и никеля данные наносят на один график в координатах «оптическая плотность – длина волны». На основании кривых светопоглощения производят выбор светофильтра. Подходящим является тот участок спектра, где поглощение тиоцианатного комплекса железа является максимальным, а поглощение соли никеля – незначительным.



Для построения градуировочного графика готовят несколько разбавленных растворов железоаммонийных квасцов. Для этого берут точно отмеренные объемы (от 2 до 10 мл) раствора (I) в мерные колбы вместимостью 50 мл, каждый раз прибавляя туда 5 мл HCl и 5 мл раствора тиоцианата калия (аммония). Доводят растворы до метки водой и измеряют оптическую плотность каждого при выбранном светофильтре ($l=1$ см). График, построенный в координатах «оптическая плотность – концентрация железа», является градуировочным.

2. *Определение железа в исследуемом растворе*

Анализируемый раствор, представляющий собой смесь солей железа и никеля, в колбе вместимостью 100 мл доводят до метки водой. Затем его дважды фотометрируют. Сначала берут пипеткой 20 мл в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 5 мл HCl и доводят до метки водой. Измеряют оптическую плотность полученного раствора при выбранном светофильтре (A_0) и толщине слоя 1 см. В другую такую же колбу берут 20 мл разбавленного исследуемого раствора, добавляют 5 мл HCl, 5 мл тиоцианата калия (аммония) и доводят водой до метки. Измеряют оптическую плотность этого раствора при тех же условиях (A). Находят $\Delta A = A - A_0$ и с помощью градуировочного графика определяют концентрацию железа. Рассчитывают массу железа в исследуемом растворе в миллиграммах, учитывая все произведенные разбавления.

Работа 5.2. Определение железа в технической серной кислоте

Сущность работы. Железо (III) образует с сульфосалициловой кислотой ряд комплексов, состав и окраска которых зависят от кислотности раствора.

При $pH \sim 3$ образуется соединение фиолетового цвета состава 1:1.

Светопоглощение этого комплекса максимально при 510 нм ($\epsilon=1600$).



При $\text{pH} = 4-9$ образуется соединение состава 1:2, имеющее красный цвет, а при $\text{pH} = 9-11,5$ – желтое комплексное соединение состава 1:3 ($\lambda_{\text{max}}=416$ нм, $\varepsilon=4000$). При $\text{pH} \sim 12$ комплекс разлагается с выделением гидроксида железа.

Железо (II) не образует окрашенных соединений с сульфосалициловой кислотой. Однако в аммиачной среде Fe (II) легко окисляется до Fe (III), поэтому в этих условиях можно определять суммарное содержание железа.

Содержание железа в технической серной кислоте регламентируется ГОСТом, в соответствии с которым оно не должно превышать 0,02 %.

Определение концентрации железа выполняется фотометрическим методом по реакции образования желтого комплекса с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде.

Аппаратура, реактивы, посуда

Фотоэлектроколориметр.

Кислота сульфосалициловая $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S}$ – раствор с массовой долей 25 %.

Квасцы железоаммонийные $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, к.

Аммиак NH_3 – водный раствор с массовой долей 10 %.

Кислота серная H_2SO_4 х.ч. – 0,05 М раствор.

Пипетка градуированная вместимостью 10 мл и простая вместимостью 2 мл.

Колбы мерные вместимостью 100 и 50 мл.

Цилиндры мерные вместимостью 10 и 25 мл.

Выполнение работы

1. Приготовление стандартного раствора железоаммонийных квасцов

Точную навеску квасцов массой около 0,086 г взвешивают на аналитических весах, переносят с помощью воронки в мерную колбу вместимостью 100 мл и растворяют в 5 мл H_2SO_4 при нагревании. После растворения и охлаждения доводят раствор до метки водой. Рассчитывают точную концентрацию железа в полученном растворе (грамм/миллилитр). Раствор используют для снятия кривой светопоглощения и для построения градуировочного графика.



2. Снятие спектра поглощения сульфосалицилата железа, выбор светофильтра и расчет молярного коэффициента светопоглощения

В мерную колбу вместимостью 100 мл помещают 5 мл стандартного раствора железоаммонийных квасцов, приготовленного по п.1, 2 мл раствора сульфосалициловой кислоты, 5 мл аммиака и доводят до метки дистиллированной водой. Хорошо перемешивают и наливают раствор в кювету фотоэлектроколориметра ($l = 1$ см); в качестве раствора сравнения берут воду. Измеряют оптическую плотность полученного раствора на разных светофильтрах, пропускающих свет в области 400–600 нм. Строят кривую светопоглощения в координатах «оптическая плотность – длина волны и выбирают для дальнейшей работы светофильтр, соответствующий максимуму поглощения света окрашенным соединением (λ_{\max}).

По данным измерений рассчитывают молярный коэффициент светопоглощения сульфосалицилатного комплекса железа при λ_{\max} :

$$\varepsilon = \frac{A_{\max}}{lC},$$

где A_{\max} – оптическая плотность окрашенного раствора при длине волны λ_{\max} ; l – толщина светопоглощающего слоя (здесь $l = 1$ см); c – концентрация комплексного соединения железа, моль/л (она равна концентрации железа в окрашенном растворе, моль/л).

3. Расчет навески технической серной кислоты для анализа

Используя ранее полученные по п. 2 значения ε , рассчитывают оптимальную концентрацию сульфосалицилата железа, оптическую плотность которого предстоит измерить:

$$c_{\text{онм}} = \frac{A_{\text{онм}}}{l\varepsilon} = \frac{0,44}{l\varepsilon}.$$



Затем рассчитывают навеску серной кислоты, необходимую для определения в нем железа, принимая во внимание, что содержание железа в анализируемой кислоте не превышает 0,02 %; следует также учесть объем колбы, в которой будет находиться окрашенный раствор. Расчет ведут под руководством преподавателя.

4. Фотометрирование исследуемого раствора

Рассчитанную навеску технической H_2SO_4 взвешивают в сухом закрытом бюксе на аналитических весах, после чего количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, куда предварительно наливают около 20 мл воды. Добавляют 2 мл раствора сульфосалициловой кислоты, 20 мл аммиака и после охлаждения доводят раствор в колбе до метки водой. Перемешивают и измеряют оптическую плотность A_x при выбранном светофильтре ($l=1\text{см}$). Ее величина должна находиться в пределах 0,1–0,70, в противном случае корректируют массу серной кислоты, взятую для анализа, и повторяют измерение.*

* При увеличении навески за счет повышения кислотности может получиться комплекс другого состава, имеющий фиолетовую или розовую окраску. В этом случае в колбу, где проходит колориметрическая реакция, следует добавить больше аммиака – столько, сколько нужно для появления чисто желтой окраски.

5. Выполнение «холостой пробы»

В мерную колбу вместимостью 100 мл помещают 2 мл сульфосалициловой кислоты, 5 мл аммиака и доводят раствор до метки водой. Измеряют оптическую плотность относительно воды (A_0).

6. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика измеряют оптическую плотность 3–5 стандартных растворов железоммонийных квасцов, содержащих различные количества железа. Для этого в мерные колбы вместимостью 100 мл



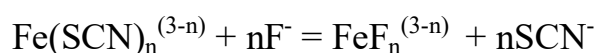
пипеткой помещают различные точно отмеренные объемы стандартного раствора железа (п.1) и в каждую колбу добавляют по 2 мл сульфосалициловой кислоты и по 5 мл аммиака, после чего содержимое колб доводят до метки водой. Объемы стандартного раствора железа, требуемые для построения градуировочного графика, следует выбирать, исходя из значения оптической плотности A_x и учитывая значения A_{\max} , полученное для 5 мл стандартного раствора на данном светофилтре (см. п.2). Объемы должны быть выбраны так, чтобы оптическая плотность стандартных растворов была как больше A_x , так и меньше этой величины. Измеряют оптическую плотность стандартных растворов ($A_{\text{ст}}$) в тех же условиях, что и для исследуемого раствора (п.4), и строят градуировочный график в координатах « $\Delta A - c(\text{Fe})$ г/мл», где $\Delta A = A_{\text{ст}} - A_0$.

7. Расчет содержания железа в серной кислоте

По результатам измерений рассчитывают $\Delta A = A_x - A_0$, после чего по градуировочному графику находят c_x г/мл – концентрацию железа в исследуемом растворе. Рассчитывают массовую долю железа в серной кислоте в процентах.

Работа 5.3. Определение фторида аммония в электролите фторидного цинкования

Сущность работы. Железотиоцианатный комплекс поглощает свет в синезеленой области спектра. В присутствии фторид-иона образуется более устойчивый фторид железа, не имеющий окраски, и раствор тиоцианата железа частично или полностью обесцвечивается:



Следовательно, оптическая плотность раствора, содержащего тиоцианат и соль Fe(III), обратно пропорциональна концентрации фторид-иона в растворе, причем эта зависимость не всегда имеет линейный характер. Для получения воспроизводимых результатов следует соблюдать строгое постоянство условий



фотометрирования: один и тот же избыток тиоцианат-иона, постоянный солевой фон и постоянное значение pH (оптимальное значение pH около 2). Оптическую плотность тиоцианата железа надо измерять сразу же после приготовления растворов, так как интенсивность окраски железотиоцианатного комплекса уменьшается во времени в результате восстановления железа (III) тиоцианат-ионом. Содержание фторид-иона в электролите определяют методом градуировочного графика, который строят по стандартным растворам фторида аммония.

Аппаратура, реактивы, посуда

Фотоэлектроколориметр.

Стандартный раствор NH_4F (или NaF) с содержанием фторид-иона 0,1 мг/мл.

Тиоцианат калия (аммония) KSCN (NH_4SCN) – раствор с массовой долей 5 %.

Железоаммонийные квасцы $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – раствор с концентрацией железа около 0,1 мг/мл.

Раствор электролита для анализа:

$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 75 г/л, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – 35 г/л, NH_4F – 15...35 г/л, H_3BO_3 – 20 г/л.

Раствор фильтруют и анализируют на содержание фторид-иона описанным ниже методом.

Колбы мерные вместимостью 50 мл.

Бюретки вместимостью 25 мл.

Пипетка дифференциальная вместимостью 1 мл.

Выполнение работы

1. Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 50 мл вносят по 5 мл раствора квасцов, по 5 мл раствора тиоцианата калия (аммония) и разные, точно отмеренные, объемы (от 5 до 25 мл) стандартного раствора фторида аммония. Доводят водой до метки, перемешивают и фотометрируют при 450–490 нм в кювете с толщиной слоя 1 см. Строят кривую в координатах «оптическая плотность – содержание F^- -иона в пробе, миллиграммы».

2. Анализ исследуемого раствора

Аликвоту электролита объемом 0,2 мл градуированной микропипеткой помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют те же реактивы в



тех же количествах, что и при построении градуировочного графика, доводят водой до метки, перемешивают и фотометрируют. По градуировочному графику находят содержание фторид-иона во взятой пробе и рассчитывают концентрацию NH_4F в электролите (с г/л). Если оптическая плотность исследуемого раствора окажется в пологой части градуировочного графика, повторяют анализ, уменьшив объем аликвоты.

Работа 5.4. Определение P_2O_5 в почвах

Определение содержания фосфора в почве очень важно с точки зрения оценки плодородия почв и рационального использования фосфорных удобрений.

Общее количество фосфора в почве колеблется от 0,05 до 0,35 %. Большая часть соединений фосфора нерастворима в воде и не доступна для растений. Поэтому практический интерес представляет определение так называемого «подвижного фосфора», т.е. его соединений, которые сравнительно легко переходят в почвенный раствор. Для извлечения фосфора из почвы используют ряд реагентов. Одним из них является 0,2 М раствор хлороводородной кислоты (по Кирсанову), которая растворяет фосфаты кальция, а также большую часть фосфатов железа и алюминия. Фосфор переходит в раствор в виде фосфат-иона. После извлечения фосфор в растворе определяют обычно фотометрическими методами.

Сущность работы. Используется метод, основанный на измерении светопоглощения ванадиймолибденофосфорного комплекса при 400–440 нм. Определение выполняется методом градуировочного графика.

Аппаратура, реактивы, посуда

Фотоэлектроколориметр.

Весы теххимические.

Фосфат натрия двузамещенный – стандартный раствор с концентрацией 0,1 мг/мл в пересчете на P_2O_5 . Готовится по точной навеске Na_2HPO_4 .

Молибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – раствор с массовой долей вещества 10 % (раствор А).



Метаванадат аммония NH_4VO_3 – раствор с массовой долей 0,4 % в хлорной или азотной кислоте (раствор В).

Раствор реагента (раствор С) – готовится непосредственно перед использованием путем смешивания равных объемов растворов А и В.

Колбы конические вместимостью 200–300 мл с пробками.

Воронки стеклянные.

Стакан для взятия навесок почвы вместимостью 100 мл.

Колбы мерные вместимостью 50 мл.

Бюретки вместимостью 25 мл.

Цилиндр мерный вместимостью 25–30 мл.

Пипетки дифференциальные вместимостью 10 мл, 5 мл.

Фильтры беззольные «белая лента».

Выполнение работы

1. Извлечение подвижного фосфора из почвы

На технохимических весах взвешивают методом отсыпания 2–3 навески подготовленной к анализу почвы массой 5–10 г, помещая их в конические колбы. С помощью мерного цилиндра приливают к ним 0,2 М раствор HCl в таком объеме, чтобы соотношение навески почвы к объему растворителя составляло 1:5. Закрывают колбы либо притертыми пробками, либо резиновыми пробками с полиэтиленовой прокладкой и встряхивают содержимое в течение 1 минуты. Оставляют колбы в покое на 15 минут, после чего содержимое взбалтывают и фильтруют в сухие приемные колбы через фильтр «белая лента». Осадки отбрасывают, не промывая, а растворы используют для анализа. Параллельно ставят «холостой опыт». Для этого в коническую колбу помещают такой же объем 0,2 М раствора HCl , фильтруют его и далее проводят через все стадии анализа.

2. Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 50 мл с помощью пипетки помещают 1, 2, 3, 4, 5 мл стандартного раствора фосфата натрия, добавляют из бюретки по 6 мл раствора реагента (раствора С) и доводят до метки водой. Тщательно перемешивают и измеряют оптическую плотность каждого раствора относительно воды в кювете с толщиной слоя 3 см при длине волны 400 или



440 нм. По полученным данным строят градуировочный график в координатах «оптическая плотность – c (P_2O_5) г/мл».

3. Анализ исследуемых растворов

В мерные колбы вместимостью 50 мл пипеткой помещают определенные, точно отмеренные объемы (5–10 мл) исследуемых растворов (объемы записывают). Добавляют в каждую колбу по 6 мл раствора реагента С, доводят водой до метки, перемешивают и фотометрируют при тех же условиях, что использовались при построении градуировочного графика (п.2). Если измеренная оптическая плотность окажется меньше чем 0,1 или больше чем 0,6, повторяют опыты, увеличив или уменьшив соответственно аликвоту взятого при анализе раствора. Измеряют также оптическую плотность «холостой» пробы и, если она не равна нулю, учитывают ее при вычислении.

4. Расчет содержания P_2O_5 в почве

Для каждой из параллельных проб находят ΔA , равное разности между значением оптической плотности исследуемого раствора и «холостого опыта»:

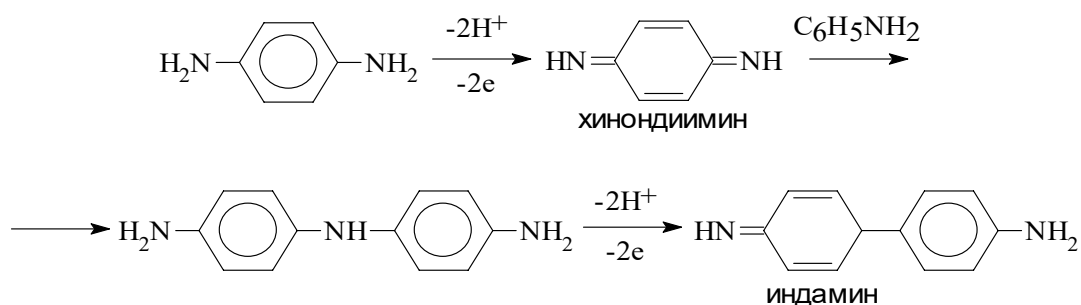
$$\Delta A = A_{\text{иссл}} - A_{\text{хол.}}$$

Используя полученные значения ΔA , по градуировочному графику находят соответствующую ему величину концентрации P_2O_5 – c_x и рассчитывают массу, а затем массовую долю P_2O_5 во взятом образце почвы, учитывая проведенные разбавления.

Работа 5.5. Фотометрическое определение фенилендиамина и его производных

Сущность работы. При окислительной конденсации смеси фенилендиамина и анилина в слабокислой среде получают индамины:





Окислителем может служить хлорид железа (III), персульфат калия, дихромат калия и др.

Продукт реакции индамин содержит хромофорные группы и имеет сине-фиолетовый цвет.

Метод определения фенилендиамина и его производных основан на измерении светопоглощения продукта окислительной конденсации его с анилином.

Метод используется для определения 1,4-дифенилендиамина, диметилпарафенилендиамина, диэтилпарафенилендиамина в виде оснований, либо хлоридов или сульфатов.

Аппаратура, реактивы, посуда

Фотоэлектроколориметр.

Фенилендиамин (кр.) – препарат для приготовления стандартного раствора (1,4-фенилендиамин солянокислый, диметилпарафенилендиамин сернокислый, диэтилпарафенилендиамин солянокислый, диэтилпарафенилендиамин сернокислый).

Хлорид железа (III) – водный раствор с массовой долей 0,3 % *

Анилин гидрохлорид – водный раствор с массовой долей 1 %.

Колбы мерные вместимостью 100 мл, 50 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Пипетки вместимостью 5 и 1 мл.

* Необходимое количество продукта готовят перед работой.

Выполнение работы

1. Приготовление раствора фенилендиамина, выбор светофильтра и построение градуировочного графика



Точную навеску определяемого фенилендиамина массой около 0,05 г, взятую на аналитических весах, растворяют в воде, переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят до метки водой (раствор I). Отбирают пипеткой 1 мл раствора I в мерную колбу вместимостью 100 мл и разбавляют до метки водой (раствор II). Этот раствор используют для построения градуировочного графика.

В несколько мерных колб вместимостью 50 мл помещают различные (от 2 до 15 мл), точно отмеренные объемы раствора II, немного разбавляют водой и добавляют по 5 мл раствора гидрохлорида анилина (из бюретки) и по 1 мл раствора FeCl_3 . Доводят содержимое колб до метки, перемешивают и оставляют на 10 минут.

По истечении этого времени в первую очередь фотометрируют раствор с максимальной концентрацией фенилендиамина. Измеряют его оптическую плотность в кювете с толщиной слоя 3 см при различных светофильтрах (400–750 нм). Строят график зависимости оптической плотности от длины волны и выбирают светофильтр, соответствующий максимальному поглощению индамина.

При выбранном светофильтре фотометрируют остальные растворы. Рассчитывают концентрацию фенилендиамина в каждом растворе, и строят градуировочный график в координатах « $A - c_{\text{ФДА}}$ », где A – оптическая плотность, $c_{\text{ФДА}}$ – концентрация фенилендиамина в стандартном растворе, мг/мл.

2. Анализ технического продукта

Для определения содержания фенилендиамина в техническом продукте точную навеску анализируемого продукта массой около 0,05 г растворяют в воде (или воде, подкисленной HCl) и переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл. Отбирают пипеткой 1 мл этого раствора в колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки водой; получают разбавленный раствор анализируемого вещества.



В мерную колбу вместимостью 50 мл помещают 10 мл разбавленного исследуемого раствора, добавляют те же реактивы, что и при построении градуировочного графика и фотометрируют раствор в тех же условиях.

Если полученная величина оптической плотности слишком мала или слишком велика (находится за пределами градуировочного графика), изменяют (увеличивают или уменьшают) аликвоту разбавленного анализируемого раствора.

По градуировочному графику находят концентрацию определяемого фенилендиамина и рассчитывают массовую долю его в техническом продукте в процентах.

Работа 5.6. Фотометрическое определение этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА) в растворе

Комплексоны являются органическими хелатообразующими соединениями, которые нашли широкое применение в аналитической химии, теплоэнергетике, нефтяной промышленности, строительной технике, производстве строительных материалов, медицине, пищевой промышленности.

В целях контроля технологических процессов, а также загрязнений окружающей среды необходимо определять эти соединения в сточных водах и в ряде природных объектов.

Сущность работы. Для определения этилендиаминтетраацетата натрия можно использовать фотометрический метод, основанный на измерении светопоглощения его комплексного соединения с хромом (III) состава 1:1, устойчивого в интервале pH 3,5–8,0.

Аппаратура, реактивы, посуда

Фотоэлектроколориметр.

Раствор этилендиаминтетраацетата натрия (комплексон III, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $M=372,239$) с титром $1,25 \cdot 10^{-3}$ мг/мл.

Нитрат хрома (III) – 0,1 М раствор.

Ацетатный буферный раствор pH=5.

Колбы мерные вместимостью 50 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Пипетки вместимостью 5 мл.

Выполнение работы

1. Выбор светофильтра и построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 50 мл помещают последовательно 2, 5, 10 и 15 мл стандартного раствора комплексона III. В каждую колбу добавляют по 5 мл ацетатного буферного раствора и по 2 мл раствора нитрата хрома (III). Растворы кипятят на электроплитке в течение 5 минут; охлаждают до комнатной температуры и доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор с максимальной концентрацией этилендиаминтетраацетата фотометрируют при различных светофильтрах в кювете с толщиной слоя 2 см. Полученные данные наносят на график в координатах «оптическая плотность – длина волны». На основании спектра поглощения выбирают светофильтр, соответствующий максимальному поглощению комплексоната хрома(III).

При выбранном светофильтре измеряют оптическую плотность остальных растворов. Строят градуировочный график в координатах «оптическая плотность – концентрация этилендиаминтетраацетата натрия, мг/мл».

2. Анализ исследуемого раствора

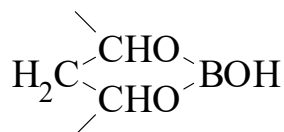
Исследуемый раствор, содержащий неизвестное количество комплексона III, помещают в мерную колбу на 50 мл, добавляют 5 мл ацетатного буферного раствора и 2 мл раствора нитрата хрома (III). Кипятят в течение 5 минут, после чего охлаждают и доводят до метки водой. Измеряют оптическую плотность при выбранном светофильтре и толщине кюветы 2 см.

По градуировочному графику находят концентрацию комплексона в исследуемом растворе c г/мл, и рассчитывают массу комплексона во взятом на анализ растворе.

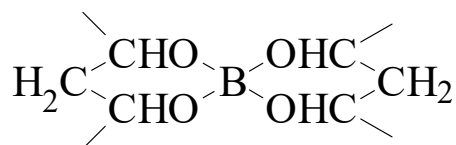
Работа 5.7. Фотометрическое определение поливинилового спирта (ПВС)



Сущность работы. При взаимодействии ПВС с борной кислотой образуется монодиол:



и дидиол:



В присутствии йода (I_3^- ионов) образуются соединения клатратного типа, подобные йодкрахмалу. Максимум светопоглощения продукта реакции находится в красной области ($\lambda > 600 \text{ нм}$).

На основании спектров поглощения растворов смеси ПВС – H_3BO_3 – I_2 и «холостого» раствора H_3BO_3 – I_2 выбирают длину волны, при которой комплекс ПВС – H_3BO_3 – I_2 поглощает свет, а «холостой» раствор имеет минимальное светопоглощение.

Содержание ПВС определяют методом градуировочного графика или методом стандартной добавки.

Аппаратура, реактивы, посуда

Фотоэлектроколориметр.

Стандартный раствор ПВС с концентрацией вещества $1 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл}$.

Боратно-фосфатный буферный раствор $\text{pH } 6,7 \pm 0,1$, раствор H_3BO_3 с концентрацией $0,05 \text{ г/мл}$.

Йод – $0,01 \text{ М}$ раствор.

Колбы мерные вместимостью 100 мл и 50 мл .

Бюретка вместимостью 25 мл .

Пипетки вместимостью 20 , 10 и 2 мл .

1. Выполнение работы методом градуировочного графика

1.1. Выбор условий фотометрирования



Разбавляют стандартный раствор ПВС в 10 раз водой: концентрация ПВС в нем будет равна $1 \cdot 10^{-5}$ г/мл. Берут две мерные колбы вместимостью 50 мл и в одну из них наливают из бюретки 20 мл разбавленного раствора ПВС. Другая колба предназначена для приготовления «холостой» пробы. В обе колбы добавляют пипетками по 20 мл боратно-фосфатного буфера и по 2 мл раствора йода. Доводят растворы в обеих колбах до метки водой, перемешивают и измеряют светопоглощение приготовленных растворов при различных светофильтрах (от 440 до 750 нм) и толщине поглощающего слоя 5 см, используя воду в качестве раствора сравнения.

Строят кривые светопоглощения ($A - \lambda$, нм) на одном графике для обоих растворов и выбирают для дальнейшей работы тот светофильтр, где наблюдается максимальное различие в светопоглощении растворов, содержащих и не содержащих ПВС.

1.2. Построение градуировочного графика

В колбы вместимостью 50 мл вносят 0, 5, 10, 15 и 20 мл разбавленного раствора ПВС (10^{-5} г/мл). Добавляют реагенты, указанные в п.1.1, доводят до метки водой и перемешивают.

При выбранном светофильтре и толщине кюветы 5 см измеряют оптическую плотность растворов и строят график в координатах «оптическая плотность – концентрация ПВС, г/мл».

1.3. Анализ исследуемого раствора

Исследуемый раствор (с содержанием 0,5–2,0 мг ПВС) помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки водой. Пипеткой переносят 10 мл этого раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 20 мл фосфатно-боратного буферного раствора и 2 мл йода. Доводят раствор в колбе до метки водой и фотометрируют при выбранных условиях. По градуировочному графику находят концентрацию ПВС, грамм/миллилитр, и рассчитывают массу ПВС в выданном образце.



2. Выполнение работы методом стандартной добавки

2.1. Условия фотометрирования

Условия фотометрирования выбирают так, как описано выше (п.1.1).

2.2. Анализ исследуемого раствора

Исследуемый раствор ПВС доводят до метки водой в мерной колбе вместимостью 100 мл. Готовят три мерные колбы вместимостью 50 мл. В две колбы помещают по 5 мл исследуемого раствора, после чего в одну из них добавляют 5 мл разбавленного стандартного раствора ПВС с концентрацией $1 \cdot 10^{-5}$ г/мл (*стандартная добавка*). Третья колба предназначена для выполнения «холостого» опыта, и в нее не вносят ни исследуемого, ни стандартного растворов ПВС.

Во все три колбы добавляют пипетками по 20 мл фосфатно-боратного раствора и по 2 мл раствора йода. Доводят растворы до метки водой и перемешивают. Фотометрируют при выбранном светофильтре и толщине кюветы 5 см первый (A_1) и второй (A_2) растворы, используя в качестве раствора сравнения третий раствор, не содержащий ПВС (*нулевой раствор*).

Рассчитывают массу ПВС по формуле:

$$m(\text{ПВС}) = c_{\text{ст}} \frac{A_1}{A_2 - A_1} \frac{50 \cdot 100}{5} 1000 \text{ мг},$$

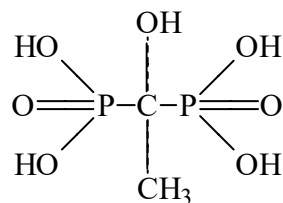
где $c_{\text{ст}}$ – концентрация добавки ПВС, г/мл; A_1 , A_2 – значения оптической плотности исследуемого раствора без добавки и с добавкой, измеренные относительно нулевого раствора; 50 и 100 – вместимость колб, мл; 5 – вместимость пипетки, мл.

Работа 5.8. Фотометрическое определение оксиэтилидендифосфоновой кислоты в растворах

Фосфорилированные комплексоны и композиции на их основе являются эффективными ингибиторами солеотложений и коррозии. Одним из таких комплексонов, часто употребляемым, является оксиэтилидендифосфоновая



кислота (ОЭДФК), образующая со многими металлами устойчивые соединения за счет наличия двух фосфоновых групп.



Сущность метода. Фотометрическое определение ОЭДФК основано на измерении оптической плотности растворов тиоцианатных комплексов железа (III) в присутствии комплексона. Устойчивость комплексонатов железа (III) значительно выше устойчивости тиоцианатных комплексов, поэтому добавление ОЭДФК вызывает протекание реакции



и, как следствие, обесцвечивание раствора.

Если в растворе имеется избыток тиоцианатных комплексов $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, то уменьшение оптической плотности пропорционально содержанию комплексона, и градуировочный график имеет почти линейный характер.

Для предотвращения восстановления иона Fe^{3+} тиоцианат-ионом SCN^- или примесями, присутствующими в растворе, необходимо добавить какой-либо окислитель, например, персульфат калия.

Аппаратура, реактивы, посуда

Фотоэлектроколориметр.

Стандартный раствор ОЭДФК с концентрацией 10 мг/мл. Разбавленный раствор ОЭДФК с концентрацией 1 мг/мл готовят непосредственно перед употреблением.

Тиоцианат калия или аммония – KSCN (NH_4SCN) – раствор с массовой долей 5 %.

Железоаммонийные квасцы $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – раствор с концентрацией железа около 0,1 мг/мл.

Хлороводородная кислота HCl – 1 М раствор.

Персульфат калия ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) или аммония, к.

Колбы мерные вместимостью 50 мл и 100 мл.

Бюретки вместимостью 25 мл.

Пипетки дифференциальные вместимостью 1 и 10 мл.



1. Выбор оптимальных условий и построение градуировочного графика

Подбирают объем стандартного раствора железоммонийных квасцов, обеспечивающий достаточно интенсивную окраску нулевого (не содержащего ОЭДФК) раствора. Для этого в колбу вместимостью 50 мл помещают произвольный (в интервале 3–7 мл) объем раствора железоммонийных квасцов и 5 мл раствора тиоцианата калия (аммония), доводят водой до метки и тщательно перемешивают. Измеряют оптическую плотность в кювете с толщиной слоя 1 см при длине волны 470–490 нм. Значение оптической плотности этого раствора должно быть 0,7–0,8. Если полученное на практике значение оптической плотности отличается от указанного, рассчитывают объем раствора железоммонийных квасцов, который необходим для получения оптимального значения оптической плотности. Для расчета используют закон Бугера–Ламберта–Бера. Рассчитанный и округленный до целочисленного значения объем $V(\text{Fe})$ будет постоянным при приготовлении всех последующих растворов.

Готовят разбавленный раствор ОЭДФК с концентрацией 1 мг/мл. Для этого 10 мл стандартного раствора комплексона помещают в колбу вместимостью 100 мл, доводят водой до метки и перемешивают. Этот раствор используют для построения градуировочного графика. В мерные колбы вместимостью 50 мл наливают из бюреток по 5 мл тиоцианата калия (аммония), по 5 мл раствора HCl и по $V(\text{Fe})$ мл раствора железоммонийных квасцов, подобранного так, как описано выше. Затем добавляют точно отмеренные разные объемы (1, 2, 3, 5, 8 мл) разбавленного стандартного раствора ОЭДФК. Добавляют в каждую колбу с помощью шпателя несколько кристалликов персульфата калия (аммония), доводят водой до метки и тщательно перемешивают растворы. Фотометрирование проводят в условиях, указанных

выше. Градуировочный график строят в координатах «оптическая плотность – концентрация ОЭДФК, мг/мл».

2. Анализ исследуемого раствора

Анализируемый раствор, содержащий ОЭДФК, разбавляют в 100 раз: пипеткой 1 мл раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят водой до метки и перемешивают. Затем в мерную колбу вместимостью 50 мл наливают по 5 мл растворов KSCN и HCl, по V(Fe) мл раствора квасцов. Добавляют персульфат калия, 10 мл разбавленного анализируемого раствора ОЭДФК, доводят водой до метки и после перемешивания измеряют оптическую плотность в тех же условиях, что и при построении градуировочного графика. Рассчитывают концентрацию ОЭДФК (грамм/литр) в исходном растворе.

Работа 5.9. Определение фосфора в нитроаммофоске методом дифференциальной фотометрии

Сущность работы. Метод основан на измерении светопоглощения растворов ванадиймолибденофосфатного комплекса в области 400–420 нм.

В работе используется метод дифференциальной фотометрии. Установка прибора на 100 % по шкале пропусканий (0 оптической плотности) выполняется при прохождении света через раствор сравнения, который содержит анализируемое вещество с известной концентрацией $c_{\text{ср}}$. Затем измеряется оптическая плотность исследуемых растворов ($A_{\text{отн}}$). Градуировочный график представляет собой прямую, отсекающую на оси абсцисс отрезок, соответствующий $c_{\text{ср}}$ (рис.14).



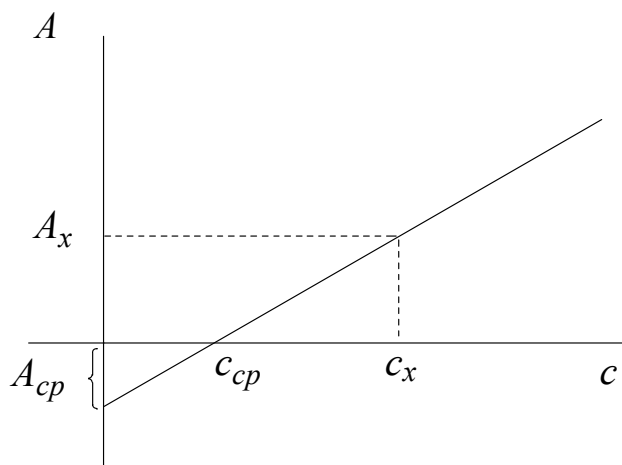


Рис. 14. Градуировочный график в методе дифференциальной фотометрии

Аппаратура, реактивы, посуда

Фотоэлектроколориметр.

Молибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – водный раствор с массовой долей 10 % (раствор А).

Метаванадат аммония NH_4VO_3 – раствор с массовой долей 0,4 % в хлорной (или азотной) кислоте (раствор В).

Раствор С – готовится непосредственно перед использованием смешиванием равных объемов растворов А и В.

Стандартный раствор фосфата натрия с концентрацией 0,1 мг/мл в пересчете на P_2O_5 (готовится по точной навеске Na_2HPO_4).

Хлороводородная кислота HCl – разбавленный раствор (1:1).

Колбы мерные вместимостью 50 и 250 мл.

Пипетка вместимостью 20 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Выполнение работы

1. Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 50 мл наливают из бюретки точно отмеренные (от 5 до 30 мл) объемы стандартного раствора фосфата натрия, добавляют из бюретки по 6 мл реактива (раствора С) и доводят водой до метки. Оптическую плотность каждого раствора измеряют не ранее, чем через 5 минут при 400–420 нм в кювете с толщиной слоя 1 см относительно первого раствора, содержащего наименьший объем стандартного раствора (c_{cp}) (оптическую плотность этого раствора не измеряют: он служит раствором сравнения). По



результатам измерений строят градуировочный график в координатах «оптическая плотность – масса P_2O_5 , мг».

2. Анализ исследуемого образца

Точную навеску образца, ориентировочное значение которой указано преподавателем, взвешивают на аналитических весах и растворяют в 5 мл хлороводородной кислоты (1:1) при нагревании. Охлажденный раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл и доводят до метки водой. Аликвоту 20 мл этого раствора пипеткой помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют из бюретки 6 мл раствора С, доводят водой до метки и через 5 минут измеряют оптическую плотность относительно раствора сравнения ($c_{\text{ср}}$). По градуировочному графику находят массу P_2O_5 во взятой аликвоте и рассчитывают массовую долю P_2O_5 в нитроаммофоске, учитывая все произведенные разбавления.

Работа 5.10. Определение меди в электролите латунирования дифференциально-фотометрическим методом

Сущность работы. Электролит латунирования содержит компоненты $CuSO_4$ и $ZnSO_4$. Ионы меди определяют фотометрическим методом в виде аммиакатов, окрашивающих раствор в интенсивный сине-фиолетовый цвет. Ионы цинка, образующие с аммиаком бесцветные комплексы, определению не мешают. Определение проводят в присутствии избытка аммиака. В этих условиях в растворе образуются максимально координированные комплексы меди $Cu(NH_3)_4^{2+}$.

Ввиду относительно большого содержания меди в образце определение выполняют методом дифференциальной фотометрии.

Аппаратура, реактивы, посуда

Фотоэлектроколориметр.

Сульфат меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, х.ч., к.

Аммиак NH_3 – раствор с массовой долей 5 %.



Серная кислота H_2SO_4 – 1 М раствор.
Колбы мерные вместимостью 100 мл и 50 мл.
Бюретка вместимостью 25 мл.
Пипетка вместимостью 10 мл.

Выполнение работы

1. *Приготовление стандартных растворов меди и выбор светофильтра*

Точную навеску $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ массой $0,78 \pm 0,04$ г количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, растворяют в 5 мл H_2SO_4 и доводят раствор до метки дистиллированной водой (раствор I). Из раствора I готовят шесть стандартных растворов. Для этого, используя бюретку, в мерные колбы вместимостью 50 мл переносят 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0 мл раствора I. Добавляют в каждую колбу по 5 мл раствора аммиака и доводят растворы до метки дистиллированной водой. Оптическую плотность каждого раствора измеряют не ранее чем через 10 минут ($l=2$ см).

Первым фотометрируют раствор, имеющий наиболее интенсивную окраску. Измеряют его оптическую плотность относительно воды в диапазоне длин волн 400–750 нм и строят кривую светопоглощения в координатах «оптическая плотность – длина волны». Выбирают светофильтр, при котором наблюдается максимальное светопоглощение раствора. Этот светофильтр используют для дальнейшей работы.

2. *Построение градуировочного графика*

С выбранным по п. 1 светофильтром поочередно фотометрируют растворы аммиакатов меди, полученные по п. 1, относительно первого стандартного раствора меди (наиболее разбавленного!). По результатам измерения строят градуировочный график в координатах «оптическая плотность – концентрация меди, мг/мл».

3. *Анализ исследуемого раствора*

Анализируемый раствор, состоящий из смеси CuSO_4 и ZnSO_4 , помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, разбавляют до метки водой. Отбирают пипеткой аликвоту 10 мл, переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавляют 5 мл раствора NH_3 , доводят до метки водой и через 10 минут фотометрируют при выбранном по п. 1 светофилтре относительно первого стандартного раствора меди. Измерение повторяют несколько раз и, используя среднее значение оптической плотности, по градуировочному графику находят содержание меди в пробе анализируемого раствора в миллиграммах на миллилитр. Рассчитывают массу меди в анализируемом растворе в миллиграммах, учитывая произведенные разбавления.



ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ СМЕСИ ВЕЩЕСТВ

Работа 5.11. Фотометрическое определение дихромат- и перманганат-ионов при совместном присутствии

Сущность работы. Растворы, содержащие перманганат- и дихромат-ионы, имеют значительно отличающиеся друг от друга спектры поглощения. В спектрах поглощения этих ионов можно выделить участок (λ_1), где поглощением одного из компонентов ($K_2Cr_2O_7$) можно пренебречь. Тогда можно записать:

$$A_{(x)}^{\lambda_1} = A_{(Mn)}^{\lambda_1} = \varepsilon_{(Mn)}^{\lambda_1} c_{(Mn)} l$$
$$A_{(x)}^{\lambda_2} = A_{(Mn)}^{\lambda_2} + A_{(Cr)}^{\lambda_2} = \varepsilon_{(Mn)}^{\lambda_2} c_{(Mn)} l + \varepsilon_{(Cr)}^{\lambda_2} c_{(Cr)} l,$$

где $A_{(x)}^{\lambda_1}$ и $A_{(x)}^{\lambda_2}$ – оптическая плотность анализируемой смеси при длине волны λ_1 и λ_2 соответственно; $A_{(Mn)}^{\lambda_1}$ и $A_{(Mn)}^{\lambda_2}$ – оптическая плотность раствора $KMnO_4$ при длине волны λ_1 и λ_2 ; $A_{(Cr)}^{\lambda_2}$ – оптическая плотность $K_2Cr_2O_7$ при длине волны λ_2 ; $c_{(Cr)}$ и $c_{(Mn)}$ – концентрации хрома и марганца, ε^{λ_1} и ε^{λ_2} – молярные коэффициенты поглощения веществ при длинах волн λ_1 и λ_2 .

Концентрацию хрома и марганца можно найти графическим способом. При этом поступают следующим образом:

- 1) снимают кривые светопоглощения для $KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7$;
- 2) выбирают два светофильтра с длиной волны λ_1 и λ_2 . При этом один из светофильтров соответствует максимальному поглощению $KMnO_4$ (λ_1), а второй – максимальному поглощению $K_2Cr_2O_7$ (λ_2);
- 3) строят градуировочные графики для $KMnO_4$ (1 и 2) и для $K_2Cr_2O_7$ (3) при выбранных светофильтрах. Для $K_2Cr_2O_7$ строят лишь один график, так как при другой длине волны λ_1 его светопоглощение пренебрежимо мало (рис. 15);



- 4) измеряют $A_{(x)}$ исследуемого раствора при λ_1 и λ_2 : $A_{(x)}^{\lambda_1}$ и $A_{(x)}^{\lambda_2}$);
- 5) зная $A_{(x)}^{\lambda_1}$, по графику 1 (для KMnO_4 при λ_1) находят $c_{(\text{Mn})}$;
- 6) с помощью найденного значения $c_{(\text{Mn})}$ по графику 2 (для KMnO_4 при λ_2) находят значение оптической плотности, обусловленное присутствием KMnO_4 – $A_{(\text{Mn})}^{\lambda_2}$;
- 7) по уравнению находят $A_{(\text{Cr})}^{\lambda_2} = A_{(x)}^{\lambda_2} - A_{(\text{Mn})}^{\lambda_2}$.
- 8) с помощью графика III находят $c_{(\text{Cr})}$.

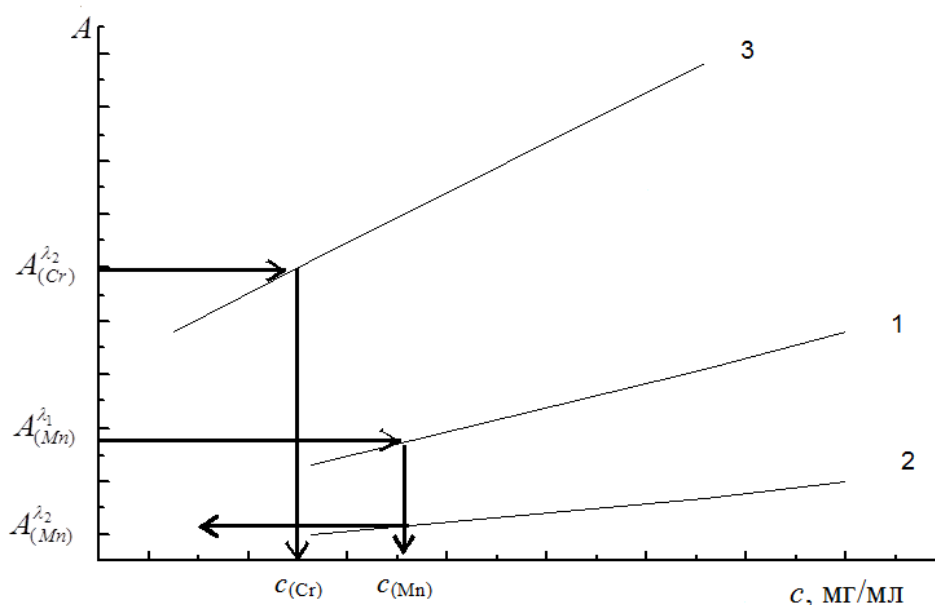


Рис. 15. Градуировочные графики для определения хрома и марганца фотометрическим методом

Если в спектрах поглощения невозможно выделить участок, где поглощал бы только один из компонентов смеси, определение концентрации выполняют не графически, а расчетным путем.

Выбирают два светофильтра — λ_1 и λ_2 , как описано выше. При этих длинах волн измеряют оптическую плотность смеси A_1 и A_2 . Составляют систему уравнений:



$$A_1 = A_{(Mn)}^{\lambda_1} + A_{(Cr)}^{\lambda_1} = (\varepsilon_{(Mn)}^{\lambda_1} c_{(Mn)} + \varepsilon_{(Cr)}^{\lambda_1} c_{(Cr)});$$

$$A_2 = A_{(Mn)}^{\lambda_2} + A_{(Cr)}^{\lambda_2} = \varepsilon_{(Mn)}^{\lambda_2} c_{(Mn)} + \varepsilon_{(Cr)}^{\lambda_2} c_{(Cr)}$$

и решают ее относительно $c_{(Cr)}$ и $c_{(Mn)}$. Молярные коэффициенты светопоглощения дихромат- и перманганат-ионов при λ_1 и λ_2 – $\varepsilon_{Mn}^{\lambda_1}, \varepsilon_{Cr}^{\lambda_1}, \varepsilon_{Mn}^{\lambda_2}, \varepsilon_{Cr}^{\lambda_2}$ вычисляют из данных, полученных при снятии спектров поглощения растворов известной концентрации:

$$\varepsilon^{\lambda_1} = \frac{A_{cm}^{\lambda_1}}{lc_{cm}}; \quad \varepsilon^{\lambda_2} = \frac{A_{cm}^{\lambda_2}}{lc_{cm}}.$$

Аппаратура, реактивы, посуда

Фотоэлектроколориметр типа ФЭК-56 или КФК.

Перманганат калия KMnO_4 – титрованный раствор KMnO_4 с титром по марганцу 0,05 мг/мл.

Дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – титрованный раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с титром по хрому 0,5 мг/мл.

Серная кислота H_2SO_4 – 1 М раствор.

Колбы мерные вместимостью 100 мл.

Бюретки вместимостью 25 мл.

Выполнение работы

1. Выбор светофильтров и построение градуировочных графиков

При помощи бюретки в несколько колб вместимостью 100 мл отбирают точно отмеренные объемы (от 5 до 20 мл) титрованного раствора перманганата калия, добавляют в каждую колбу 5 мл H_2SO_4 , доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Затем точно так же готовят серию стандартных растворов дихромата калия.

Измеряют оптическую плотность для наиболее концентрированных растворов KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при разных светофильтрах, заносят в таблицу и строят кривые светопоглощения растворов в координатах «оптическая плотность – длина волны».



Для работы выбирают такие участки спектра (светофильтры), в области которых поглощение одного компонента максимально, а другого – минимально или равно нулю.

При выбранных светофильтрах измеряют оптическую плотность всех приготовленных растворов KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с различным содержанием Mn и Cr. Данные заносят в табл.5.

Таблица 5

Результаты измерения оптической плотности стандартных растворов

KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Исходный раствор	Номер раствора	Объем исходного раствора, мл	Концентрация определяемого элемента, мг/мл	Оптическая плотность растворов при светофильтрах	
				λ_1	λ_2
KMnO_4	1	5,00			
			
			
			
	.	20,00			
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	1	5,00			
			
			
			
	.	20,00			

Измерение оптической плотности раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ производят только при λ_2 .

В области максимального поглощения дихромат-иона (λ_2) оптическая плотность перманганата калия остается еще значительной. Поэтому для растворов перманганата калия измерение оптической плотности производится при двух выбранных светофильтрах (λ_1 и λ_2).

По полученным данным строят градуировочные графики в координатах «оптическая плотность – концентрация» – два графика для перманганата калия (при λ_1 и λ_2) и один график – для дихромата калия (при λ_2).



2. Анализ исследуемого раствора

Анализируемый раствор помещают в колбу вместимостью 100 мл, подкисляют 5 мл серной кислоты, доводят дистиллированной водой до метки. Перемешивают и фотометрируют при выбранных светофильтрах λ_1 и λ_2 . С помощью градуировочных графиков находят $c_{(Mn)}$ и $c_{(Cr)}$ мг/мл, как указано выше. Рассчитывают массу хрома и марганца в миллиграммах, учитывая проведенные разбавления.

Работа 5.12. Фотометрическое определение железа и никеля при их совместном присутствии

Сущность работы. Растворы солей никеля и тиоцианатного комплекса железа имеют различную окраску. Это позволяет выделить участки спектра, где поглощает только раствор соли никеля (λ_1) или только тиоцианат железа (λ_2). Построив градуировочные графики для никеля при λ_1 и для тиоцианата железа при λ_2 , можно, измерив оптическую плотность анализируемого раствора, содержащего Fe и Ni при этих длинах волн, определить отдельно содержание обоих компонентов.

Аппаратура, реактивы, посуда

Фотоэлектроколориметр.

Железоаммонийные квасцы $NH_4Fe(SO_4) \cdot 12H_2O$ – титрованный раствор с содержанием железа около 0,15 мг/мл.

Сульфат никеля $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – титрованный раствор с содержанием никеля около 10 мг/мл.

Тиоцианат калия (аммония) KSCN (NH_4SCN) – раствор с массовой долей 10 %.

Хлороводородная кислота – 2 М раствор.

Колбы мерные вместимостью 100 и 50 мл.

Бюретки вместимостью 25 мл.

Выполнение работы

1. Выбор светофильтров

Для выбора оптимальных светофильтров снимают кривые светопоглощения растворов соли никеля и тиоцианатного комплекса железа. Для этого в мерную колбу вместимостью 100 мл помещают 20 мл стандартного раствора железоаммонийных квасцов и доводят водой до метки (раствор I).

Аликвоту раствора объемом 10 мл помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, подкисляют 1 мл HCl, добавляют 5 мл раствора тиоцианата калия (аммония) и доводят до метки водой. Приготовленный раствор фотометрируют при различных светофильтрах ($l=1\text{см}$). Затем фотометрируют неразбавленный раствор соли никеля (+ 5 мл KSCN, $V_k = 50\text{ мл}$), помещая его непосредственно в кювету.

По полученным данным строят график в координатах «оптическая плотность – длина волны». На основании кривых светопоглощения выбирают два светофильтра, соответствующих максимальному поглощению каждого из компонентов – соли никеля (λ_1) и тиоцианатного комплекса железа (λ_2).

Затем строят два градуировочных графика – для никеля при длине волны λ_1 и для железа – при длине волны λ_2 .

2. Построение градуировочного графика для железа

Готовят 3–5 растворов железоаммонийных квасцов. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 мл отбирают точно отмеренные объемы (от 2 до 10 мл) раствора I (см.п.1), добавляют в каждую колбу по 1 мл HCl и по 5 мл тиоцианата калия (аммония). Доводят растворы до метки водой и измеряют оптическую плотность при λ_2 ($l=1\text{см}$). Строят график в координатах «оптическая плотность – концентрация железа, мг/мл».

3. Построение градуировочного графика для никеля

Готовят 3–5 растворов соли никеля. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 мл помещают разные (10–50 мл) объемы стандартного раствора соли никеля, доводят водой до метки и фотометрируют при длине волны λ_2 . Строят градуировочный график в координатах «оптическая плотность – концентрация никеля, мг/мл».

4. Приготовление и анализ исследуемого раствора



Исследуемый раствор, представляющий собой смесь солей железа и никеля, доводят до метки водой в колбе вместимостью 100 мл. Оттуда берут аликвоты для определения компонентов смеси.

Определение железа

Для определения железа в мерную колбу вместимостью 50 мл отбирают пипеткой 20 мл разбавленного раствора анализируемой смеси, добавляют 1 мл HCl и 5 мл раствора тиоцианата калия (аммония). Раствор доводят до метки водой и измеряют оптическую плотность при длине волны λ_2 . С помощью градуировочного графика определяют концентрацию железа в анализируемом растворе, мг/мл.

Определение никеля

Анализируемый раствор, находящийся в колбе вместимостью 100 мл, наливают в кювету и измеряют оптическую плотность при длине волны λ_1 . Концентрацию никеля находят с помощью градуировочного графика.

Рассчитывают массу железа и никеля в анализируемом растворе в граммах, учитывая все проведенные разбавления.

Работа 5.13. Фотометрическое определение двух красителей при их совместном присутствии в растворе

Сущность работы. Растворы двух органических красителей – кислотного красного (КК) и кислотного синего (КС) имеют отличающиеся друг от друга спектры поглощения. В спектрах поглощения можно выбрать такие значения длин волн (светофильтры), при одном из которых (λ_1) наблюдается максимальная положительная разность, а при другом – (λ_2) максимальная отрицательная разность величин оптической плотности одного и другого красителя.

Тогда для смеси анализируемых красителей можно записать:



$$A^{\lambda_1} = \varepsilon_{\text{КК}}^{\lambda_1} c_{\text{КК}} + \varepsilon_{\text{КС}}^{\lambda_1} c_{\text{КС}};$$

$$A^{\lambda_2} = \varepsilon_{\text{КК}}^{\lambda_2} c_{\text{КК}} + \varepsilon_{\text{КС}}^{\lambda_2} c_{\text{КС}},$$

где A^{λ_1} и A^{λ_2} – оптическая плотность смеси красителей при λ_1 и λ_2 ; $\varepsilon_{\text{КК}}^{\lambda_1}$, $\varepsilon_{\text{КС}}^{\lambda_2}$, $\varepsilon_{\text{КС}}^{\lambda_1}$, $\varepsilon_{\text{КК}}^{\lambda_2}$ – молярные коэффициенты светопоглощения индивидуальных красителей при λ_1 и λ_2 ; $c_{\text{КК}}$ и $c_{\text{КС}}$ – концентрации красителей.

Решив систему уравнений относительно $c_{\text{КК}}$ и $c_{\text{КС}}$, получаем:

$$c_{\text{КК}} = \frac{\varepsilon_{\text{КС}}^{\lambda_2} A^{\lambda_2} - \varepsilon_{\text{КС}}^{\lambda_2} A^{\lambda_1}}{\varepsilon_{\text{КК}}^{\lambda_2} \varepsilon_{\text{КС}}^{\lambda_1} - \varepsilon_{\text{КС}}^{\lambda_2} \varepsilon_{\text{КК}}^{\lambda_1}} \quad \text{и} \quad c_{\text{КС}} = \frac{\varepsilon_{\text{КК}}^{\lambda_2} A^{\lambda_1} - \varepsilon_{\text{КК}}^{\lambda_1} A^{\lambda_2}}{\varepsilon_{\text{КК}}^{\lambda_2} \varepsilon_{\text{КС}}^{\lambda_1} - \varepsilon_{\text{КС}}^{\lambda_2} \varepsilon_{\text{КК}}^{\lambda_1}}.$$

Выбор светофильтров (λ_1 и λ_2) производится на основании кривых светопоглощения красителей кислотного красного и кислотного синего.

Значения $\varepsilon_{\text{КК}}^{\lambda_1}$, $\varepsilon_{\text{КС}}^{\lambda_2}$, $\varepsilon_{\text{КС}}^{\lambda_1}$, $\varepsilon_{\text{КК}}^{\lambda_2}$ рассчитывают по величинам оптических плотностей $A_{\text{КК}}^{\lambda_1}$, $A_{\text{КС}}^{\lambda_2}$, $A_{\text{КС}}^{\lambda_1}$, $A_{\text{КК}}^{\lambda_2}$, измеренных для стандартных растворов индивидуальных красителей.

Аппаратура, реактивы, посуда

Фотоэлектроколориметр типа КФК или ФЭК-56.

Стандартный раствор кислотного синего (КС) – раствор с массовой долей 0,03 % готовят растворением навески массой 0,03 г в 100 мл воды, содержащей 0,5 г глауберовой соли ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) и 2 мл раствора уксусной кислоты с массовой долей 30 % (раствор I). Рабочий раствор КС готовят непосредственно перед работой разбавлением раствора I водой в 5 раз.

Стандартный раствор красителя кислотного красного (КК) – раствор с массовой долей 0,03 % готовят растворением навески массой 0,03 г в 100 мл воды, содержащей 0,5 г глауберовой соли ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) и 2 мл раствора уксусной кислоты с массовой долей 30 % (раствор II). Рабочий раствор КК готовят непосредственно перед работой разбавлением раствора II водой в 5 раз.

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, крист.

CH_3COOH – раствор с массовой долей 30 %.

Колбы мерные вместимостью 50 мл.

Пипетки вместимостью 10 мл.



Выполнение работы

1. Выбор светофильтров и расчет молярных коэффициентов светопоглощения

Готовят рабочие растворы красителей кислотного синего и кислотного красного, как указано выше.

Снимают кривые светопоглощения этих растворов ($l=1$ см) и на одном графике строят зависимости $A_{\text{кк}} - \lambda$ и $A_{\text{кс}} - \lambda$. Выбирают такие участки спектра (светофильтры), в области которых поглощение КС максимально, а кислотного красного минимально (λ_1) и наоборот – кислотного синего минимально, а КК максимально (λ_2). Величины оптической плотности при выбранных светофильтрах $A_{\text{кк}}^{\lambda_1}, A_{\text{кк}}^{\lambda_2}$ и $A_{\text{кс}}^{\lambda_1}, A_{\text{кс}}^{\lambda_2}$ используют для расчета величин $\varepsilon_{\text{кк}}^{\lambda_1}, \varepsilon_{\text{кк}}^{\lambda_2}, \varepsilon_{\text{кс}}^{\lambda_1}, \varepsilon_{\text{кс}}^{\lambda_2}$ по формуле: $\varepsilon=A/(cl)$, где l – толщина кюветы ($l = 1$ см), c – концентрация красителя, г/л.

2. Анализ исследуемого раствора

Анализируемый раствор помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят до метки водой. Перемешивают и фотометрируют раствор ($l=1$ см) при выбранных длинах волн λ_1 и λ_2 . Если значения оптической плотности, полученные при этом, больше 1,0, разбавляют исследуемый раствор так, чтобы получить значение, близкое к оптимальному (0,4–0,7). Измерив A^{λ_1} и A^{λ_2} , рассчитывают концентрации КС и КК в смеси по уравнениям на странице 71, и их массу в исследуемом растворе в граммах, учитывая все произведенные разбавления.

Работа 5.14. Фотометрическое определение компонентов смеси двух красителей (графический способ расчета)

Сущность работы. В работе используется графический способ нахождения концентрации двух красителей при их совместном присутствии в растворе. Этот способ применим тогда, когда спектры поглощения



индивидуальных веществ значительно отличаются друг от друга и имеют неперекрывающиеся участки. Примером таких веществ являются растворы двух красителей – синего и желтого. В их спектрах можно выделить два участка: при одной длине волны поглощает свет только синий краситель (λ_c); при другой – ($\lambda_{ж}$) – поглощением синего красителя можно пренебречь и считать, что поглощение обусловлено только присутствием желтого красителя. Тогда оптическая плотность смеси при λ_c связана только с присутствием синего красителя $A_{см}^{\lambda_c} = \varepsilon_c^{\lambda_c} l c_c$, а при $\lambda_{ж}$ – только с присутствием желтого красителя $A_{см}^{\lambda_{ж}} = \varepsilon_{ж}^{\lambda_{ж}} l c_{ж}$.

Построив градуировочные графики для каждого из красителей при соответствующих длинах волн, можно найти концентрацию каждого из них в смеси.

Аппаратура, реактивы, посуда

Фотоэлектроколориметр.

Стандартные водные растворы красителей синего и желтого с массовой долей 0,003 %.

Колбы мерные вместимостью 50 мл.

Бюретки вместимостью 25 мл.

Выполнение работы

1. *Снятие спектров поглощения и выбор светофильтров для анализа*

В мерные колбы вместимостью 50 мл помещают отдельно по 10 мл стандартного раствора каждого из красителей и доводят до метки водой. Помещают один из приготовленных растворов в кювету прибора ($l = 1$ см) и измеряют оптическую плотность по отношению к воде, меняя светофильтры в диапазоне длин волн 400–750 нм. Аналогично выполняют измерения с раствором второго красителя.

По полученным данным строят кривые светопоглощения в координатах «оптическая плотность – длина волны» для каждого красителя, помещая их на



одном графике. Выбирают две длины волны: λ_c соответствует максимуму поглощения синего красителя, $\lambda_{ж}$ – максимуму поглощения желтого красителя.

2. Построение градуировочных графиков

В мерные колбы вместимостью 50 мл помещают из бюретки точно отмеренные (от 2 до 8 мл) объемы стандартных растворов красителей – каждого в отдельности – и доводят до метки водой. Перемешивают растворы и измеряют их оптическую плотность ($l=1$ см) при выбранных светофильтрах относительно воды: для желтого красителя только при $\lambda_{ж}$, для синего – при λ_c . Строят два графика в координатах «оптическая плотность – концентрация красителя, г/мл», при этом можно использовать также значения оптической плотности, полученные при измерениях по п.1 (10 мл стандартного раствора красителя).

3. Анализ исследуемого раствора

Смесь двух красителей, полученную в мерной колбе вместимостью 50 мл, доводят до метки водой. Измеряют оптическую плотность полученного раствора при двух светофильтрах, выбранных по п. 1. С помощью градуировочных графиков для соответствующих компонентов находят c_x – концентрацию каждого из красителей в смеси. Рассчитывают массу того и другого компонента в граммах.

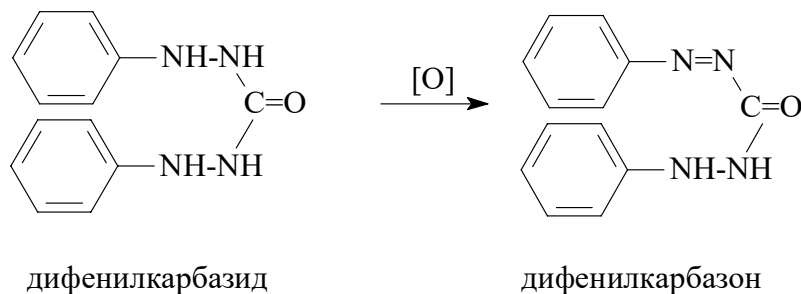
Измерение оптической плотности смеси повторяют несколько раз и проводят статистическую обработку результатов.

Работа 5.15. Фотометрическое определение Cr (III) и Cr (VI) при их совместном присутствии в растворе

Дифенилкарбазид (ДФК) в кислой среде взаимодействует с хромом (VI) с образованием растворимого соединения красно-фиолетового цвета. В спектре поглощения продукта реакции наблюдается интенсивная полоса с $\lambda_{\max} = 546$ нм и $\varepsilon_{\max} = 4,2 \cdot 10^4$.



Эту фотометрическую реакцию изучали неоднократно, однако механизм



Образующиеся в результате этой окислительно-восстановительной реакции продукты Cr(III) и дифенилкарбазон далее взаимодействуют друг с другом с образованием хелата неуставленного состава. В ряде исследований высказывается точка зрения, что соотношение Cr (III) : дифенилкарбазон в хелате равно 1:1. В пользу такого механизма свидетельствует тот факт, что спектр поглощения соединения, образующегося из Cr (VI) и дифенилкарбазида, совпадает со спектром поглощения соединения Cr (III) с дифенилкарбазоном. Однако раствор Cr (III) нельзя использовать для анализа, так как его кинетически инертные аква- и галогенакватомплексы взаимодействуют с дифенилкарбазоном крайне медленно. В то же время с хромат-ионом (дихромат-ионом) хелат образуется мгновенно.

Установлено, что на интенсивность окраски образующегося хелата существенное влияние оказывают чистота реагента и кислотность раствора. Оптимальной является кислотность 0,05–0,1 М по серной кислоте. Не следует использовать для подкисления соляную кислоту. Оптимальное значение pH 1÷2. Таким образом, если анализируемый раствор содержит кислоту, ее надо предварительно нейтрализовать раствором NaOH. Объем раствора NaOH, необходимого для нейтрализации, находят титрованием отдельной пробы исследуемого раствора.

Сущность работы. В одной пробе Cr (III) окисляют персульфатом аммония и определяют суммарное количество хрома. В другой пробе находят концентрацию Cr (VI). По разности полученных результатов рассчитывают содержание Cr (III) в растворе. Для определения концентраций используют метод градуировочного графика.

Аппаратура, реактивы, посуда

Фотоэлектроколориметр.

Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ – титрованный раствор с содержанием хрома около $5 \cdot 10^{-4}$ г/мл.

Дифенилкарбазид (ДФК) $C_{13}H_{14}N_4O$, к.

Персульфат аммония $(NH_4)_2S_2O_8$, к.

Серная кислота H_2SO_4 – 1 М раствор и раствор 1:1.

Ацетон.

Колбы мерные вместимостью 100 мл и 50 мл.

Склянки из темного стекла для хранения растворов реагентов вместимостью 100 мл.

Пипетки дифференциальные вместимостью 5 и 10 мл.

Пипетки простые вместимостью 1 и 2 мл.

Цилиндр мерный вместимостью 25 мл.

Бюретка вместимостью 25 мл.

Груша резиновая для отбора проб ДФК.

Выполнение работы

1. Приготовление растворов реагентов для анализа

1.1. Рабочий раствор $K_2Cr_2O_7$

В мерную колбу вместимостью 50 мл помещают из бюретки 10 мл стандартного раствора $K_2Cr_2O_7$ с титром по хрому около $5 \cdot 10^{-4}$ г/мл. Доводят раствор до метки водой (раствор I). В другую мерную колбу вместимостью 50 мл переносят пипеткой 2 мл раствора I и доводят до метки водой (раствор II). Полученный раствор помещают в бюретку и используют для работы. Рассчитывают титр рабочего раствора $K_2Cr_2O_7$, учитывая сделанные разбавления.

1.2. Раствор дифенилкарбазида (ДФК)



Навеску реактива, необходимую для приготовления 0,5 % раствора, растворяют в 12–13 мл ацетона, и после ее растворения добавляют равный объем воды. Раствор хранят 1–2 дня в склянке из темного стекла. Отбирают раствор с помощью резиновой груши.

1.3. Раствор персульфата аммония

Навеску реактива, необходимую для приготовления 0,5 % раствора, растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 100 мл и доводят до метки. Используют свежеприготовленный раствор.

2. *Снятие спектра поглощения и выбор светофильтра*

В мерную колбу вместимостью 100 мл вносят из бюретки 10 мл рабочего раствора $K_2Cr_2O_7$ (раствора II), прибавляют 1 мл раствора H_2SO_4 (1:1), перемешивают и приливают (с помощью груши) 2 мл свежеприготовленного раствора ДФК. Доводят содержимое колбы до метки водой, перемешивают и через 5 минут измеряют оптическую плотность относительно воды в диапазоне длин волн 400–670 нм ($l = 3$ см). Строят график в координатах «оптическая плотность – длина волны» и для дальнейшей работы выбирают светофильтр, соответствующий максимальной оптической плотности.

3. *Построение градуировочного графика*

В несколько мерных колб вместимостью 100 мл помещают из бюретки определенные, точно отмеренные (от 1 до 15 мл) объемы рабочего раствора $K_2Cr_2O_7$ (раствора II), добавляют по 1 мл раствора H_2SO_4 (1:1), перемешивают и приливают по 2 мл раствора ДФК. Доводят растворы в колбах до метки водой, перемешивают и через 5 минут измеряют оптическую плотность при длине волны, выбранной по п. 2 ($l = 3$ см). Строят градуировочный график в координатах «оптическая плотность – c (Cr) г/мл».

4. *Анализ исследуемого раствора*

4.1. Определение Cr (VI)

В мерную колбу вместимостью 100 мл помещают точно отмеренный объем исследуемого раствора (1–3 мл), добавляют 1 мл раствора H_2SO_4 (1:1),



перемешивают, приливают 2 мл раствора ДФК, доводят до метки водой и через 5 минут измеряют оптическую плотность при выбранных условиях. Если оптическая плотность окажется меньше 0,1 или больше 0,5, повторяют опыт, изменив аликвоту исследуемого раствора. По градуировочному графику находят концентрацию Cr(VI) и рассчитывают массу Cr(VI) в пробе. Определение выполняют для нескольких параллельных проб.

4.2. Определение суммарного содержания хрома

В мерную колбу вместимостью 100 мл помещают тот же, что в п. 4.1. объем анализируемого раствора, добавляют 0,5 мл 1 М раствора H_2SO_4 , 10 мл раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, небольшое количество воды и кипятят раствор в течение 10 минут. Затем охлаждают раствор в колбе под струей воды, добавляют 1 мл раствора H_2SO_4 (1:1), 2 мл ДФК и доводят до метки водой. Через 5 мин измеряют оптическую плотность раствора. Она не должна превышать 0,9. В противном случае повторяют опыт, изменив аликвоту анализируемой смеси. По графику находят суммарную c (Cr) г/мл. Рассчитывают массу хрома в граммах.

5. Расчет содержания Cr (III)

Массу хрома (III) рассчитывают по разности между массой общего хрома, найденной по п. 4.2, и массой Cr (VI), установленной по п. 4.1.



Приложение

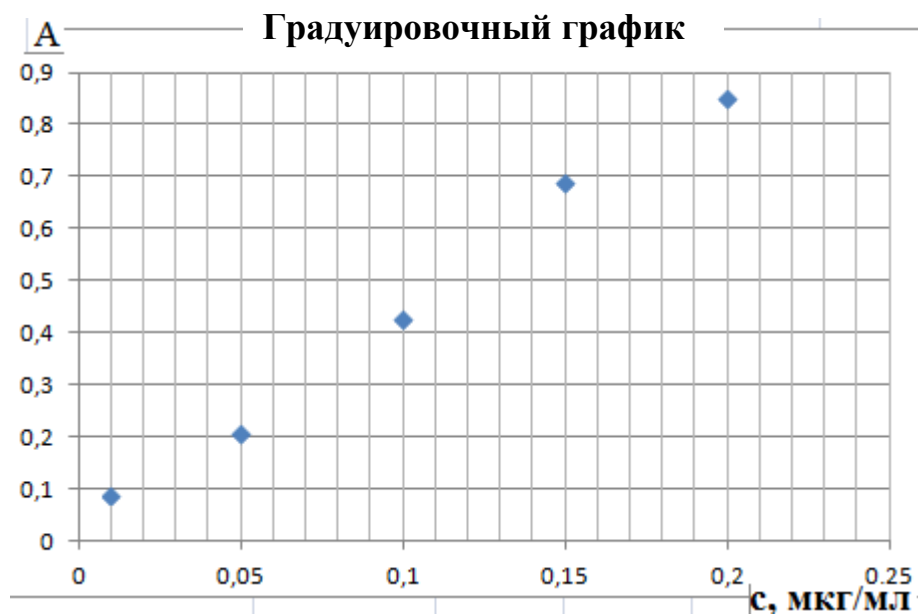
Обработка результатов спектрофотометрического определения элементов с помощью MS Excel (2000–2003)

Построение линейного градуировочного графика и расчет его коэффициентов.

1. Вводят результаты измерений в таблицу.

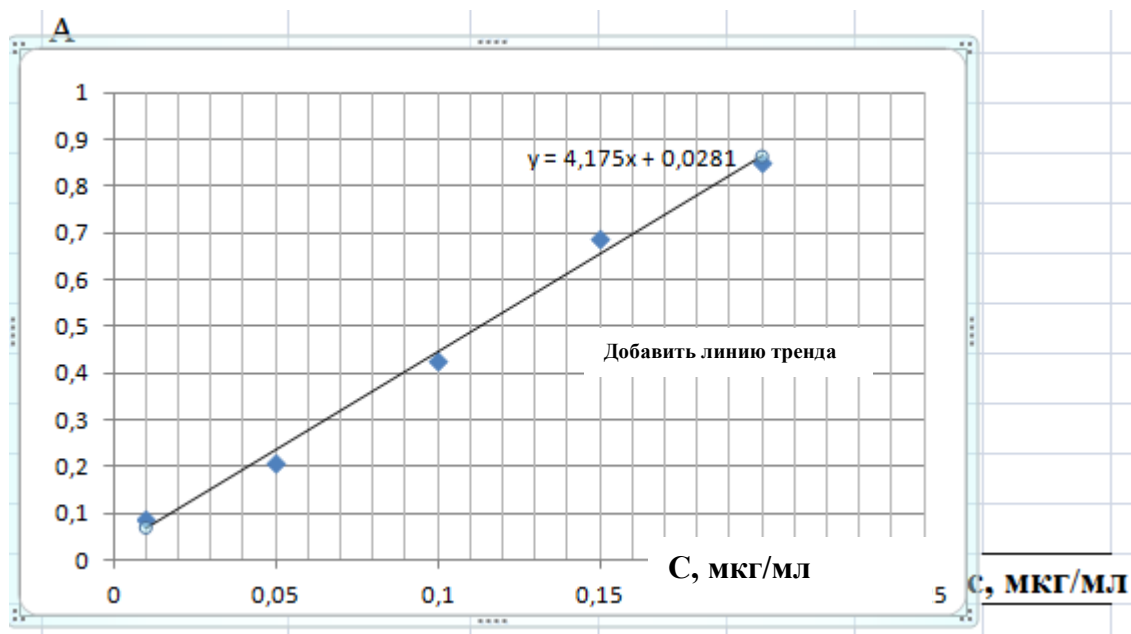
	A	B	C
1	№ раствора	с, мкг/мл	A
2	1	0,01	0,09
3	2	0,05	0,21
4	3	0,1	0,43
5	4	0,15	0,69
6	5	0,2	0,85

2. Строят градуировочный график. Для этого выбирают данные в столбцах В и С, нажимают на кнопку «Мастер диаграмм», выбирают тип диаграммы «Точечная».



3. Правой кнопкой мыши на точке данных выбирают опцию «Добавить линию тренда».





Полученный график можно использовать для графической оценки содержания элемента в анализируемом растворе.

Уравнение градуировочной зависимости можно отобразить на графике, щелкнув правой кнопкой на линии тренда и выбрав в опциях «Формат линии тренда» – «Параметры» – «Отображать уравнение на диаграмме».

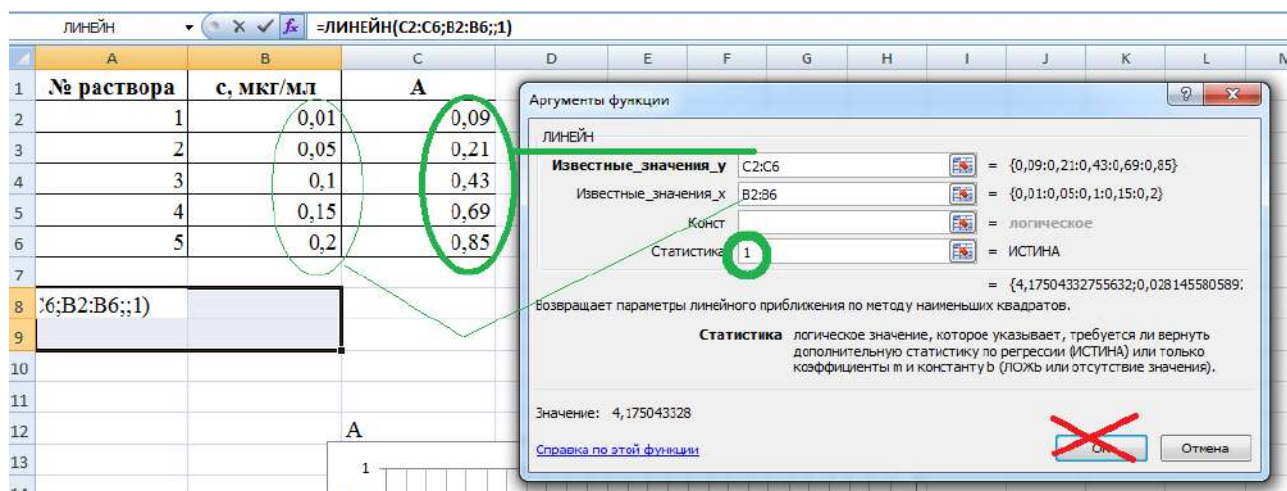
4. Для расчета коэффициентов градуировочной зависимости и их погрешностей выделяют мышью **блок ячеек 2x2** в любом свободном месте рабочего листа.

	А	В	С
1	№ раствора	с, мкг/мл	А
2	1	0,01	0,09
3	2	0,05	0,21
4	3	0,1	0,43
5	4	0,15	0,69
6	5	0,2	0,85
7			
8			
9			
10			

5. В строку функций вводят функцию ЛИНЕЙН (из категории «Статистические»), выполняющую расчет коэффициентов регрессии, нажав на

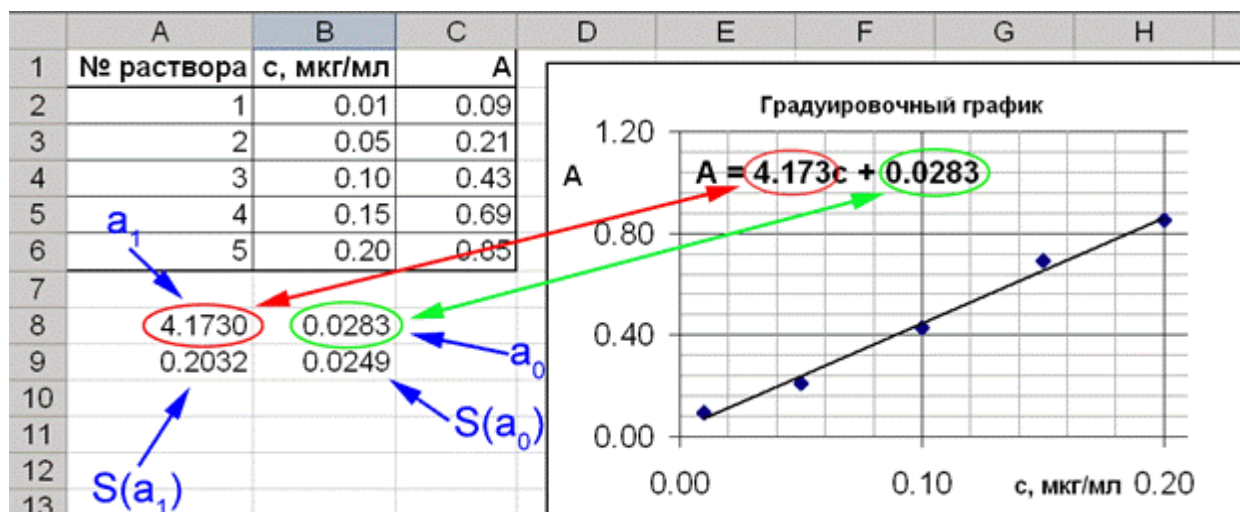


кнопку рядом со строкой функций. В появившемся окне функции задают ее параметры.



«Известные значения y» – диапазон ячеек, содержащий значения A. «Известные значения x» – диапазон, содержащий значения «с». В поле «Статистика» необходимо ввести «1». Не нажимайте на кнопку ОК! Вместо этого нажмите одновременно Ctrl+Shift+Enter, именно в такой последовательности – сначала Ctrl и Shift, а потом, не отпуская их, Enter. В выбранных на шаге 4 ячейках появятся значения коэффициентов регрессии a_i и величины их стандартных отклонений $S(a_i)$.

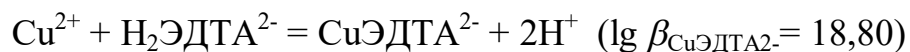
Регрессионное уравнение имеет вид: $A = a_0 + a_1 c$.



ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Работа 5.16. Фотометрическое определение железа (III) и меди (II) при их совместном присутствии

Сущность работы. Последовательное титрование железа (III) и меди (II) раствором этилендиаминтетраацетата (ЭДТА) проводится в кислом растворе ($\text{pH} = 2$). При этом сначала образуется более прочный комплекс ЭДТА с железом – FeЭДТА^- – желтого цвета (максимальное поглощение при $\lambda = 260\text{--}360 \text{ нм}$), а затем комплекс с медью CuЭДТА^{2-} синего цвета (максимальное поглощение при $\lambda = 700\text{--}750 \text{ нм}$).



Из всех участвующих в реакциях соединений при $\lambda = 750 \text{ нм}$ поглощает только CuЭДТА^{2-} .

Кривая титрования смеси железа (III) и меди (II) трилоном Б, изображенная на рис. 16, имеет две точки эквивалентности. Первая (V_1) соответствует оттитровыванию всего железа в растворе, вторая (V_2) – суммы железа и меди.

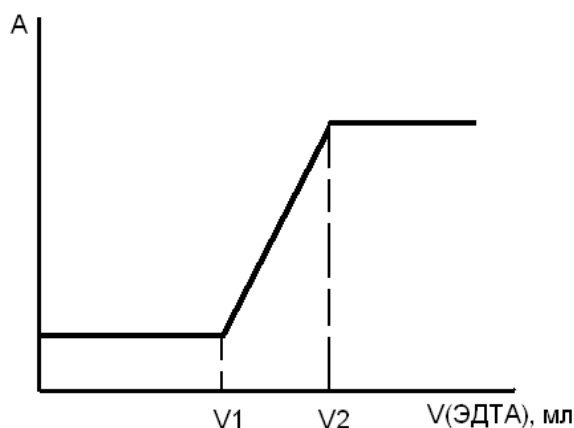


Рис. 16. Кривая титрования смеси железа (III) и меди (II) этилендиаминтетраацетатом натрия

Аппаратура, реактивы, посуда

Установка для фотометрического титрования на базе КФК-2.



Этилендиаминтетраацетат натрия двузамещенный $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, ЭДТА) – 0,1 М титрованный раствор.

Хлороводородная кислота HCl – 0,1 М раствор.

Хлорид железа FeCl_3 – 0,07 М раствор.

Сульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,1 М раствор.

Колбы мерные вместимостью 50 мл.

Пипетка вместимостью 20 мл.

Микробюретка вместимостью 5 мл.

Выполнение работы

1. Выбор длины волны для титрования

Для выбора оптимальных условий снимают спектры поглощения FeЭДТА^- и CuЭДТА^{2-} .

1.1. Аликвоту 5 мл раствора FeCl_3 помещают в колбу вместимостью 50 мл, приливают 2 мл HCl , 5 мл раствора трилона Б и доводят до метки водой. Приготовленный раствор фотометрируют при длинах волн 400–750 нм относительно воды.

1.2. Аликвоту 2 мл раствора CuSO_4 помещают в колбу вместимостью 50 мл, приливают 5 мл раствора трилона Б и доводят до метки водой. Раствор фотометрируют при длинах волн 400–750 нм относительно воды.

1.3. В качестве рабочей выбирают длину волны, при которой наблюдается максимальное поглощение CuЭДТА^{2-} и минимальное FeЭДТА^- .

2. Титрование исследуемого раствора

Устанавливают выбранный по п. 1.2 светофильтр и заменяют ячейку для титрования. Исследуемый раствор, содержащий FeCl_3 и CuSO_4 , помещают в колбу вместимостью 50 мл, приливают 5 мл раствора HCl и доводят до метки водой. Тщательно перемешивают. Аликвоту 20 мл полученного раствора отбирают пипеткой, помещают в ячейку для титрования и добавляют воду до метки на стенке сосуда. Затем ячейку с анализируемым раствором помещают в кюветодержатель. Закрывают крышку измерительной камеры. Титруют раствором ЭДТА, приливая его порциями по 0,2 мл из микробюретки. Через 20–30 с после добавления каждой порции записывают значения оптической плотности. В



начале титрования показания изменяются очень незначительно, затем, когда оттитровано все железо, показание шкалы оптической плотности возрастает. Титрование продолжается до тех пор, пока изменение показаний прибора после быстрого скачка вновь станет незначительным.

3. Построение графика и расчет результатов.

Строят график в координатах «оптическая плотность (A) – объем ЭДТА (V , мл)» (рис. 16.). Находят точки эквивалентности и рассчитывают массу железа и меди в анализируемой смеси в миллиграммах.

НЕФЕЛОМЕТРИЧЕСКИЙ И ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Работа 5.17. Фототурбидиметрическое определение кальция

Сущность работы. Определение основано на осаждении кальция в виде оксалата и измерении интенсивности света, прошедшего через раствор, содержащий суспензию CaC_2O_4 . Присутствие этанола повышает чувствительность метода. Определения выполняют методом градуировочного графика.

Аппаратура, реактивы, посуда

Фотоэлектроколориметр.

Карбонат кальция CaCO_3 , к., высушенный при 110°C .

Оксалат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 0,125 М раствор.

Хлороводородная кислота HCl – 2 М раствор.

Колбы мерные вместимостью 100 и 50 мл.

Пипетка дифференциальная вместимостью 10 мл.

Бюретки вместимостью 25 мл.

Выполнение работы

1. Приготовление стандартного раствора кальция

Рассчитывают навеску CaCO_3 , необходимую для приготовления 100 мл исходного стандартного раствора с титром по кальцию $1 \cdot 10^{-3}$ г/мл (раствор I). Навеску CaCO_3 , близкую к рассчитанной, взвешивают на аналитических весах в стакане вместимостью 50 мл и осторожно растворяют ее в 10 мл HCl , добавляя



кислоту постепенно, малыми порциями во избежание разбрызгивания. Количественно переносят полученный раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки водой.

Разбавленный стандартный раствор (раствор II) с титром по кальцию $T(\text{раствор II}/\text{Ca}) = 1 \cdot 10^{-3}$ г/мл готовят разбавлением исходного раствора водой в 10 раз.

2. Построение градуировочного графика

В четыре – пять мерных колб вместимостью 50 мл приливают из бюретки по 10 мл раствора оксалата аммония, пипеткой добавляют различные (от 1 до 10 мл) объемы разбавленного стандартного раствора кальция (раствор II) и доводят содержимое колб до метки водой. Растворы рекомендуется готовить с интервалом в 5 минут. Для повышения чувствительности определения можно добавить в каждую колбу 5–7 мл этилового спирта. Растворы перемешивают, поочередно наливают в кювету ($l = 3$ см) и через 5 минут после приготовления измеряют оптическую плотность относительно воды при длине волны 540 нм. По результатам строят градуировочный график в координатах «оптическая плотность – концентрация кальция, г/мл».

3. Анализ исследуемого раствора

Исследуемый раствор помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки водой и тщательно перемешивают. В мерную колбу вместимостью 50 мл пипеткой переносят 10 мл полученного раствора, добавляют из бюретки 10 мл раствора оксалата аммония, этиловый спирт (если его добавляли при построении градуировочного графика) и доводят раствор до метки водой. Через 5 минут после приготовления измеряют оптическую плотность и по графику находят концентрацию кальция в исследуемом растворе. Рассчитывают массу кальция в пробе в миллиграммах.



Работа 5.18. Турбидиметрическое определение сульфат-иона

Сущность работы. Сульфат-ион осаждают в виде сульфата бария в солянокислой среде в присутствии желатина как стабилизатора суспензии. Измеряют интенсивность света, прошедшего сквозь мутную среду. Содержание сульфат-иона определяют методом градуировочного графика.

Аппаратура, реактивы, посуда

Фотоэлектроколориметр.

$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – раствор с массовой долей 10 %.

H_2SO_4 – титрованный раствор с концентрацией около 0,4 мг/мл.

Желатин – свежеприготовленный раствор с массовой долей 0,5 %.

Мерные колбы вместимостью 100 мл и 50 мл.

Бюретки вместимостью 25 мл.

Выполнение работы

1. Приготовление суспензии BaSO_4 и построение градуировочного графика

В мерную колбу вместимостью 100 мл пипеткой помещают 20,0 мл стандартного раствора серной кислоты и доводят до метки водой (раствор I). Затем в колбы вместимостью 50 мл вносят по 2,0 мл раствора BaCl_2 , разбавляют немного водой, прибавляют по 2,0 мл раствора желатина и вводят при перемешивании точно отмеренные объемы раствора I – 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мл (каждый из растворов готовят не раньше чем за пять минут до начала измерений). В момент приливания раствора I замечают время. Содержимое каждой колбы доводят до метки водой, перемешивают и переносят в кювету прибора ($l = 5$ см). Через 5 минут после добавления H_2SO_4 измеряют оптическую плотность с использованием зеленого светофильтра. По полученным данным строят градуировочный график в координатах «оптическая плотность – концентрация сульфат-иона, мг/мл».

2. Анализ исследуемого раствора

Анализируемый раствор, помещенный в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки водой. Отбирают пипеткой точный объем (в интервале от



5,0 до 7,0 мл) разбавленного раствора в мерную колбу вместимостью 50 мл, куда уже добавлены BaCl_2 и желатин в таком же количестве, что и при построении градуировочного графика. Доводят до метки водой и ровно через 5 минут после приготовления измеряют оптическую плотность. По графику находят концентрацию сульфат-иона в исследуемом растворе. Рассчитывают содержание SO_4^{2-} в исследуемом растворе в миллиграммах, учитывая все произведенные разбавления.

Работа 5.19. Турбидиметрическое определение свинца

Сущность работы. Определение основано на образовании суспензии хромата свинца и последующей оценке интенсивности помутнения либо визуально, либо с помощью фотоэлектроколориметра.

Аппаратура, реактивы, посуда

Фотоэлектроколориметр.

Нитрат свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, кр.

Дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ – водный раствор с массовой долей вещества 5 %.

Кислота азотная HNO_3 , конц.

Ацетатный буферный раствор.

Колбы мерные вместимостью 100 мл.

Пробирки градуированные вместимостью 10 мл.

Пипетки дифференциальные вместимостью 1 мл и 2 мл.

Пипетка – капельница.

Воронка стеклянная.

Выполнение работы

1. Приготовление растворов

1.1. Приготовление стандартного раствора свинца

Точную навеску нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ массой около $0,16 \pm 0,01$ г взвешивают на аналитических весах, растворяют в небольшом количестве воды и переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл. Подкисляют раствор одной каплей концентрированной HNO_3 , добавляют воду до метки и перемешивают. Полученный раствор (раствор I) содержит около 1 мг/мл Pb. В другой мерной колбе готовят рабочий раствор нитрата свинца (раствор II), разбавляя раствор I



водой в 10 раз. Рассчитывают точную концентрацию раствора II, исходя из взятой навески $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (около 0,1 мг/мл Pb).

1.2. Приготовление раствора дихромата калия

Из кристаллического препарата $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ готовят 5 % раствор общим объемом 10 мл, растворяя навеску $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в воде.

2. *Приготовление суспензий стандартных растворов хромата свинца и измерения*

В пять градуированных пробирок вместимостью 10 мл помещают разные (от 1 до 5 мл) объемы рабочего раствора свинца (растворы 2) и доводят водой объем растворов до 9 мл. В шестой пробирке готовят холостую пробу, помещая в нее 9 мл воды вместо раствора свинца. Затем в каждую из шести пробирок добавляют по 1 мл буферного раствора и по 3 капли приготовленного по п.1.2 раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Закрывают пробирки пробками и перемешивают растворы, соблюдая одинаковые приемы перемешивания. Оставляют растворы в покое на 10 минут. Измеряют по очереди оптическую плотность всех растворов при 540 нм, используя кювету с толщиной слоя 1 см. Измерение проводят относительно холостой пробы. Строят градуировочный график в координатах «оптическая плотность – $m(\text{Pb})$, мг».

3. *Анализ исследуемого раствора методом градуировочного графика*

Исследуемый раствор помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят до метки водой. Аликвоту полученного раствора объемом 1–5 мл помещают в пробирку, доводят объем раствора водой до 9 мл, приливают 1 мл буферного раствора и 3 капли раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Закрывают пробирку пробкой, перемешивают и через 10 минут измеряют оптическую плотность полученной суспензии относительно раствора холостой пробы ($\lambda=540$ нм, $l=1$ см). С помощью градуировочного графика находят массу свинца во взятой на анализ пробе и рассчитывают массу Pb в исходном растворе, учитывая произведенные разбавления.



Анализ исследуемого раствора повторяют не менее трех раз и представляют результат как $(\bar{m} \pm \delta)$ мг, где \bar{m} – среднее значение массы Pb в исходном растворе; δ – доверительный интервал.

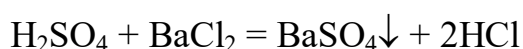
4. Определение содержания свинца методом стандартных серий

Если использование фотоэлектроколориметра невозможно, определение Pb можно выполнить визуальным методом шкалы (стандартных серий). Для этого нужно приготовить суспензии хромата свинца для стандартных и исследуемого растворов свинца одновременно (п.2 и 3). При этом холостую пробу готовить не нужно. Через 10 минут после приготовления и перемешивания растворов открывают пробки и сравнивают интенсивность помутнения в пробирке с исследуемым раствором с интенсивностью помутнения в пробирках, содержащих стандартные растворы свинца, рассматривая растворы сверху вниз. На основании наблюдений делают вывод о примерном содержании свинца в анализируемом растворе.

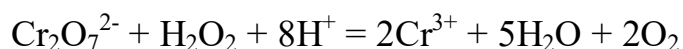
Работа 5.20. Турбидиметрическое определение серной кислоты в растворах, содержащих хром

Сущность работы. К таким растворам относятся электролиты хромирования, сточные воды после хромирования или после крашения волокон хромовыми красителями и некоторые другие.

Лучшим способом определения очень малых количеств серной кислоты в растворах, содержащих окрашенные соединения хрома, является турбидиметрический метод, основанный на измерении оптической плотности мутного раствора, образующегося при добавлении к исследуемому раствору хлорида бария:



При этом мешающее действие окрашенных солей хрома устраняют тем, что Cr (IV) восстанавливают до Cr (III), соединения которого практически не поглощают свет при 540 нм:



Для восстановления Cr(IV) до Cr(III) можно использовать пероксид водорода, гидразин или гидроксиламин.

Аппаратура, реактивы, посуда

Фотоэлектроколориметр КФК.

Стандартный раствор электролита с содержанием H_2SO_4 0,002 г/мл.

Пероксид водорода H_2O_2 – раствор с массовой долей вещества 30 % или гидразин солянокислый $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ – раствор с массовой долей вещества 1 % или гидроксиламин солянокислый $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ – раствор с массовой долей вещества 1 %.

Хлорид бария $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – раствор с массовой долей 10 %.

Выполнение работы

1. Построение градуировочного графика

1.1. Приготовление восстановленного раствора электролита

В мерную колбу вместимостью 100 мл помещают 5 мл стандартного раствора электролита, добавляют 50 мл раствора восстановителя (H_2O_2 , гидразина или гидроксиламина) и кипятят 5 минут до полного восстановления Cr (IV) до Cr (III) – при этом цвет раствора переходит из желто-оранжевого в чисто-зеленый. По охлаждении раствор доводят до метки водой и используют для построения градуировочного графика.

1.2. Измерение оптической плотности стандартных растворов и построение градуировочного графика

В 4–5 мерных колб вместимостью 50 мл помещают точные объемы (от 2 до 5 мл) восстановленного по п.1 стандартного раствора электролита, добавляют конц. HCl по каплям до pH 3–4 (примерно 5 капель). Затем в первую из колб прибавляют 10 мл раствора BaCl_2 и в этот момент замечают время. Доводят раствор до метки водой, перемешивают и ровно через 5 минут



измеряют оптическую плотность по отношению к воде ($l = 5$ см, $\lambda = 540$ нм). Затем приливают 10 мл BaCl_2 во вторую колбу и проводят аналогичные операции, и так во всех колбах поочередно.

По полученным данным строят график «оптическая плотность – концентрация H_2SO_4 , г/мл».

2. Анализ исследуемого раствора

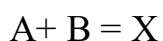
Аликвоту 5 мл анализируемого раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл и проводят восстановление хрома так же, как описано в п.1.1. Охлаждают и доводят раствор до метки водой. В мерную колбу вместимостью 50 мл помещают точный объем (2–5 мл) восстановленного анализируемого раствора и выполняют все операции по п. 1.2.

С помощью градуировочного графика находят c_x – концентрацию H_2SO_4 в исследуемом растворе, и рассчитывают концентрацию H_2SO_4 в исходном растворе, учитывая произведенные разбавления.

6. КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

6.1. Краткие теоретические сведения

В кинетических методах анализа измеряемым свойством системы, на основании которого судят о концентрации вещества, является скорость химической реакции. Пусть, например, вещества А и В реагируют между собой, образуя продукт реакции X:



В начальный момент времени концентрации веществ А и В будут равны соответственно a и b . В какой-то момент времени после начала реакции концентрация образующегося продукта X будет равна x , а концентрации исходных веществ будут равны $(a - x)$ и $(b - x)$ соответственно. Скорость химической реакции при данной температуре пропорциональна



произведению концентраций реагирующих веществ, нередко в степени, отличной от единицы:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x),$$

где k – константа скорости реакция.

При наличии в растворе катализатора в кинетическом уравнении появляется соответствующий сомножитель:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)C_k,$$

где c_k – концентрация катализатора.

Концентрацию одного из участников реакции, например вещества В, можно взять заведомо в большом избытке, так что его убыль в результате протекания реакции будет пренебрежимо мала и, следовательно, $(b-x) \approx b$. Тогда, объединяя $kb = \chi$, получаем:

$$\frac{dx}{dt} = \chi(a-x)C_k.$$

На рис. 17 приводятся типичные кинетические кривые. Кривая 1 в начальный момент времени имеет линейный участок, у кривой 2 линейный участок отсутствует. Для начального промежутка времени, где график линейный, кинетическое уравнение принимает вид:

$$\frac{dx}{dt} = \chi a C_k.$$



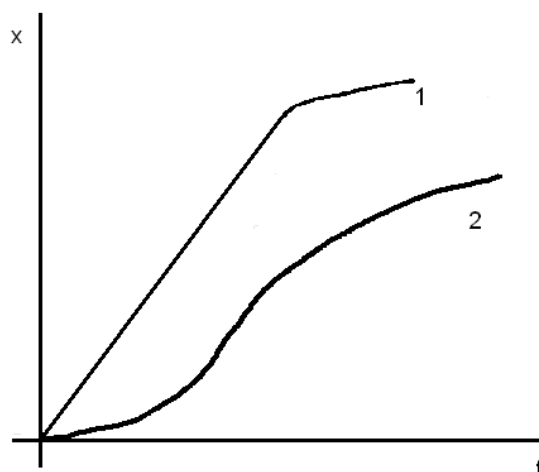


Рис. 17. Общий вид кинетических кривых

Это уравнение является основой различных вариантов методов, которые называют дифференциальными. Интегрирование дает:

$$x = \chi a C_k t .$$

Несколько сложнее обработка данных, представленных на кривой 2. При интегрировании кинетического уравнения получаем:

$$\ln \frac{a}{a-x} = \chi C_k t .$$

Методы анализа, основанные на применении этого уравнения, называют интегральными. В зависимости от того, какое свойство системы или какая характеристика реакции используется для определения концентрации, применяют метод тангенсов, метод фиксированного времени или метод фиксированной концентрации.

В методе тангенсов измеряют скорость реакции обычно по возрастанию концентрации одного из образующихся продуктов x и строят график, аналогичный изображенному на рис. 18. Если кинетическая кривая в начальный период протекания реакции имеет линейный характер, применяют дифференциальный вариант метода тангенсов. Уравнение показывает, что в этом случае скорость реакции $\frac{dx}{dt}$, характеризуемая тангенсом угла наклона кинетической кривой, пропорциональна концентрации катализатора.



График в координатах «тангенс угла наклона – концентрация определяемого вещества» (именно поэтому прием получил название метода тангенсов) обычно линеен (рис.18). При анализе неизвестного раствора измеряют скорость реакции в тех же условиях, в каких она определялась для построения градуировочного графика, определяют $\operatorname{tg}\alpha_x$ и по градуировочному графику находят концентрацию анализируемого компонента.

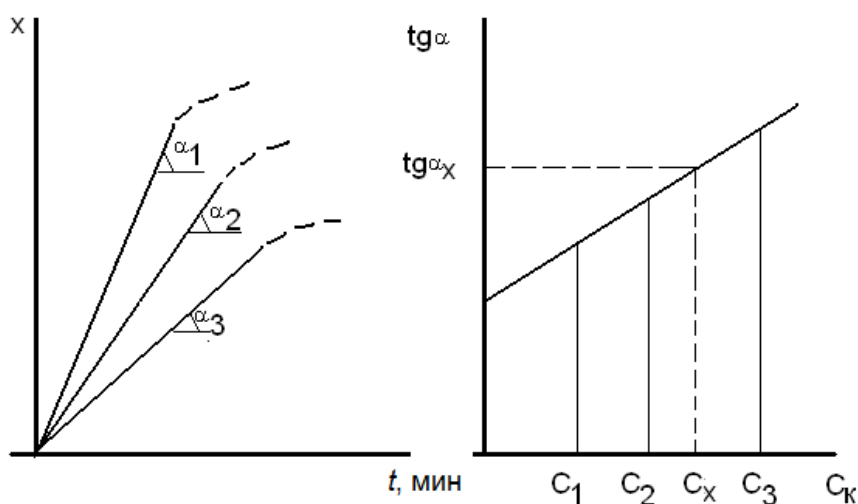


Рис. 18. Градуировочный график метода тангенсов

Если на кинетической кривой линейный участок отсутствует, применяется интегральный вариант метода тангенсов. Кинетическую кривую в этом случае следует строить в координатах $\lg \frac{a}{a-x} - t$. Тангенс угла наклона прямой в этих координатах, пропорционален концентрации катализатора и, следовательно, градуировочный график будет иметь такой же вид, как и в дифференциальном варианте».

Для измерения текущей концентрации очень удобны фотометрические методы, так как оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации вещества. В этом случае при построении кинетической кривой на оси ординат вместо концентрации можно откладывать величину оптической



плотности; тангенс угла наклона для построения градуировочного графика можно вычислять как $\frac{dA}{dt}$ и т.д. Метод тангенсов с успехом применяется для самых различных реакций; по точности определения он превосходит все остальные варианты кинетических методов.

6.2. Приборы и техника измерений

В кинетических методах анализа для наблюдения за скоростью реакции часто используются фотометрические методы. Техника измерений сводится к тому, что в момент начала реакции включают секундомер, затем помещают раствор в кювету фотоэлектроколориметра и через определенные промежутки времени записывают значения оптической плотности. Полученные данные обрабатывают одним из принятых в практике методов, после чего рассчитывают результат. Для измерения оптической плотности может быть использован любой фотоэлектроколориметр, имеющий подходящий для данной реакции светофильтр. Путем небольшого изменения, внесенного в конструкцию фотоэлектроколориметра, можно изготовить полуавтоматический записывающий прибор для фотометрической регистрации скорости реакции, обеспечивающий также термостатирование раствора во время измерений. Прибор предложен Л.И. Будариным и К.Е. Приком и описан в литературе (Л.И. Бударин, К.Е. Прик. Заводск. лаборатория, 1960, т.26, с. 1018).

Работа 6.3. Определение молибдена в растворе

Сущность работы. Реакция окисления иодид-иона пероксидом водорода до свободного йода в кислом растворе в отсутствие катализаторов идет медленно:



В присутствии катализаторов (соединений вольфрама, молибдена, циркония, тантала, железа и некоторых других элементов) скорость реакции резко возрастает. Зависимость скорости указанной реакции от концентрации реагирующих веществ в присутствии молибдена выражается уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = \chi C_{H_2O_2} C_{Mo} (C_I - x),$$

где C_{Mo} – концентрация молибдена; $C_{H_2O_2}$ – концентрация пероксида водорода (обычно в избытке); x – концентрация выделившегося йода; C_I – начальная концентрация иодида калия.

О скорости реакции можно судить по изменению окраски раствора, связанной с выделением йода. Добавление в раствор крахмала позволяет обнаружить весьма малые концентрации йода, поэтому для измерения скорости реакции $\frac{dx}{dt}$ можно ограничиться ее начальным периодом, что обеспечивает линейность графика $x-t$. В связи с этим в начальный период можно считать $(C_I - x) \approx C_I$ и тогда:

$$\frac{dx}{dt} = \chi C_{H_2O_2} C_{Mo} C_I.$$

Зависимость концентрации йода (или пропорциональной ей оптической плотности раствора иодкрахмала) от времени имеет в начальном периоде линейный характер, а тангенс угла наклона прямой «оптическая плотность–время» пропорционален скорости реакции и, следовательно, концентрации молибдена в растворе.

Аппаратура, реактивы, посуда

Фотоэлектроколориметр КФК-2.

Молибдат аммония $(NH_4)_2MoO_4$ – стандартный раствор с концентрацией молибдена $(1-4) \cdot 10^{-4}$ мг/мл. Готовится путем многократного разбавления исходного раствора, с концентрацией молибдена 1 мг/мл, приготовленного по точной навеске перекристаллизованного молибдата аммония.



Пероксид водорода H_2O_2 – 0,01 М раствор; готовится разбавлением исходного 0,2 М раствора непосредственно перед использованием.

Иодид калия KI – 0,005 М раствор; готовится разбавлением 0,1 М раствора непосредственно перед использованием.

Хлороводородная кислота HCl – 1 М раствор.

Крахмал растворимый – свежеприготовленный раствор с массовой долей 0,2 %.

Колбы мерные вместимостью 50 мл.

Бюретки вместимостью 25 мл.

Пипетка градуированная вместимостью 5 мл.

Секундомер.

Выполнение работы

1. Построение градуировочного графика

Включают фотоэлектроколориметр в сеть и прогревают его 15–20 минут. В четыре–пять мерных колб вместимостью 50 мл вносят пипеткой определенные объемы стандартного раствора молибдена – от 1 до 5 мл, приливают из бюреток по 5 мл раствора HCl и KI , по 1 мл крахмала и добавляют воду до $2/3$ объема колбы.

Затем в одну из колб приливают из бюретки 5 мл раствора H_2O_2 , в момент добавления включают секундомер и начинают отсчет времени.

Быстро доводят раствор до метки водой, тщательно перемешивают и помещают в кювету подготовленного к работе фотоэлектроколориметра ($l = 5$ см). Каждые 30 секунд измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 540 нм. Измерения продолжают до тех пор, пока оптическая плотность не достигнет значения 0,35–0,45. Записывают результаты в таблицу. Затем добавляют H_2O_2 во вторую колбу и производят все описанные выше операции со вторым раствором. Аналогично поступают с растворами в других колбах.

По полученным данным строят графики в координатах «оптическая плотность – время» (так называемые кинетические кривые). Находят тангенс



угла наклона прямолинейных участков этих кривых $\operatorname{tg} \alpha$ (см. рис. 18) и строят градуировочный график в координатах « $\operatorname{tg} \alpha - c(\text{Mo})$ ».

2. Анализ исследуемого раствора

В мерную колбу вместимостью 50 мл помещают исследуемый раствор, содержащий молибден, приливают к нему все реактивы и выполняют все операции, описанные в п.1. Строят для этого раствора кинетическую кривую, находят $\operatorname{tg} \alpha_x$ и по градуировочному графику определяют c_x – концентрацию молибдена в исследуемом растворе. Рассчитывают массу молибдена в анализируемой пробе в миллиграммах.

Работа 6.4. Определение кобальта в растворе

Сущность работы. Ализарин в присутствии некоторых катализаторов окисляется пероксидом водорода, образуя бесцветные продукты реакции. Эта реакция протекает при $\text{pH} = 9,2$ (боратный буферный раствор). Эффективным катализатором окисления ализарина являются, в частности, соли кобальта. Скорость реакции пропорциональна концентрации кобальта в растворе и может быть измерена по уменьшению оптической плотности раствора во времени. Для обработки результатов в этом случае используют интегральный вариант кинетических методов. Так как концентрация прямо пропорциональна оптической плотности, для фотометрической регистрации скорости реакции можно записать в виде:

$$\ln \frac{a}{a-x} \approx \lg \frac{A_0}{A} = \chi C_k t,$$

откуда следует

$$\lg A = \lg A_0 - \chi C_k t,$$

где A_0 – оптическая плотность в начальный момент времени; A – оптическая плотность раствора в момент времени t .



Следовательно, зависимость в координатах « $\lg A - t$ » является линейной. Тангенс угла наклона такой прямой пропорционален концентрации ионов кобальта.

Аппаратура, реактивы, посуда

Фотоэлектроколориметр.

Хлорид кобальта – стандартный раствор с концентрацией кобальта $6 \cdot 10^{-4}$ мг/мл готовится разбавлением исходного раствора с массовой концентрацией 0,06 мг/мл Co, приготовленного по точной навеске $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Ализарин $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$ $4,2 \cdot 10^{-4}$ М раствор; готовится разбавлением водой исходного раствора, приготовленного растворением 0,250 г перекристаллизованного препарата в 10 мл 0,08 М NaOH с последующим доведением водой до 250 мл.

Пероксид водорода H_2O_2 – 0,2 М раствор.

Боратный буферный раствор pH 9 – 0,01 М раствор перекристаллизованного тетрабората натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Колбы мерные вместимостью 50 мл.

Бюретки вместимостью 25 мл.

Пипетка градуированная вместимостью 10 мл.

Секундомер.

Выполнение работы

1. Построение градуировочного графика

Включают фотоэлектроколориметр в сеть и прогревают 15–20 минут. В четыре мерные колбы вместимостью 50 мл наливают из бюреток по 12 мл раствора ализарина, 5 мл буферного раствора и добавляют воду до 1/2 объема колбы. Затем в каждую колбу помещают определенные объемы стандартного раствора кобальта: 2, 4, 6, 8 мл.

В первую колбу приливают из бюретки 10 мл раствора H_2O_2 ; в момент приливания включают секундомер и начинают отсчет времени. Быстро доводят раствор в колбе до метки водой, перемешивают и помещают его в кювету фотоэлектроколориметра ($l = 3$ см). Каждые 30 с измеряют оптическую плотность раствора (начиная с максимального значения) при длине волны 440 нм, пока значение оптической плотности не станет равным 0,20–0,15. Затем приливают H_2O_2 во вторую колбу и повторяют все операции, описанные выше.



Аналогично поступают с растворами в третьей и четвертой колбах. Результаты измерений записывают в виде таблицы.

По полученным данным для каждого раствора строят кривые в координатах $\lg A - t$. Находят тангенсы углов наклона прямолинейных участков и строят градуировочный график в координатах $\lg \alpha - c(\text{Co})$.

2. Анализ исследуемого раствора

В мерную колбу вместимостью 50 мл помещают 12 мл раствора ализарина, 5 мл буферного раствора, воду до 1/2 объема колбы и приливают исследуемый раствор. Затем добавляют 10 мл раствора H_2O_2 , включая секундомер, и повторяют все операции, описанные в п. 1. Строят кинетическую кривую в координатах $\lg A - t$, находят $\lg \alpha$ и по градуировочному графику определяют c_x – концентрацию кобальта в исследуемом растворе. Рассчитывают массу кобальта в анализируемой пробе в миллиграммах.

Библиографический список

1. Основы аналитической химии. Практическое руководство/ под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2001. – 463 с.
2. Отто, М. Современные методы аналитической химии / М. Отто. – М.: Техносфера, 2008. – 544 с.
3. Васильев, В.П. Аналитическая химия. Лабораторный практикум: пособие для вузов / В.П. Васильев, Р.П. Морозова, Л.А. Кочергина; под. ред. В.П. Васильева. – М.: Дрофа, 2004. – 416 с.



Оглавление

1. Фотометрический анализ	3
1.1. Краткие теоретические сведения.....	3
1.2. Основные приемы определения и расчета концентрации в фотометрических методах анализа.....	5
1.2.1. Прямые методы.....	5
1.2.2. Косвенные методы.....	10
1.3. Расчеты результатов определений физико-химическими методами анализа.....	11
Контрольные вопросы к разделу 1.....	16
2. Нефелометрический и турбидиметрический анализ	18
2.1. Краткие теоретические сведения.....	18
2.2. Приборы и техника измерений.....	20
Контрольные вопросы к разделу 2.....	20
3. Статистическая обработка экспериментальных данных и представление результатов анализа.....	21
Контрольные вопросы к разделу 3.....	24
4. Приборы и техника измерений.....	24
Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2.....	27
Фотоэлектрический колориметр-нефелометр ФЭК-60.....	32
Спектрофотометр СФ-56.....	36
Фотометрические титраторы.....	40
Контрольные вопросы к разделу 4.....	41
5. Практические работы	41
ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА	41
Работа 5.1. Фотометрическое определение железа в присутствии никеля.....	41
Работа 5.2. Определение железа в технической серной кислоте.....	43



Работа 5.3. Определение фторида аммония в электролите фторидного цинкования.....	47
Работа 5.4. Определение P_2O_5 в почвах.....	49
Работа 5.5. Фотометрическое определение фенилендиамина и его производных.....	51
Работа 5.6. Фотометрическое определение этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА) в растворе.....	54
Работа 5.7. Фотометрическое определение поливинилового спирта (ПВС)...	55
Работа 5.8. Фотометрическое определение оксиэтилидендифосфоновой кислоты в растворах.....	58
Работа 5.9. Определение фосфора в нитроаммофоске методом дифференциальной фотометрии.....	61
Работа 5.10. Определение меди в электролите латунирования дифференциально-фотометрическим методом.....	63
ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ СМЕСИ ВЕЩЕСТВ	66
Работа 5.11. Фотометрическое определение дихромат- и перманганат-ионов при их совместном присутствии.....	66
Работа 5.12. Фотометрическое определение железа и никеля при их совместном присутствии.....	70
Работа 5.13. Фотометрическое определение двух красителей при их совместном присутствии.....	72
Работа 5.14. Фотометрическое определение компонентов смеси двух красителей (графический способ расчета)	74
Работа 5.15. Фотометрическое определение Cr (III) и Cr (VI) при их совместном присутствии в растворе.....	76
Приложение	
Обработка результатов спектрофотометрического определения элементов с помощью MS Excel (2000–2003).....	81



ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ	84
Работа 5.16. Фотометрическое определение Fe(III) и Cu (II) при их совместном присутствии.....	84
НЕФЕЛОМЕТРИЧЕСКИЙ И ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ	86
Работа 5.17. Фототурбидиметрическое определение кальция.....	86
Работа 5.18. Турбидиметрическое определение сульфат-иона.....	88
Работа 5.19. Турбидиметрическое определение свинца.....	89
Работа 5.20. Турбидиметрическое определение серной кислоты в растворах, содержащих хром.....	91
6. Кинетические методы анализа.....	93
6.1. Краткие теоретические сведения.....	93
6.2. Приборы и техника измерений.....	97
Работа 6.3. Определение молибдена в растворе.....	97
Работа 6.4. Определение кобальта в растворе.....	100
Библиографический список.....	102



Учебное издание

Березина Надежда Михайловна, **Волков** Алексей Владимирович,
Базанов Михаил Иванович и др.

**Физико-химические методы анализа
(фотометрия и турбидиметрия)**

Учебное пособие

Редактор О.А. Соловьева

Подписано в печать 15.03.2018. Формат 60×84 1/16. Бумага писчая.
Усл. печ. л. 6,05. Тираж 50 экз. Заказ

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический
университет»

153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7

