

**Министерство образования и науки
Российской Федерации
ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический
университет им. Д.И.Менделеева**

Новомосковский институт (филиал)

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
по физико-химическим методам анализа
ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Новомосковск

2014

УДК 543.4
ББК 24.46
М

Рецензент:
д.х.н., профессор Новиков А.Н.
(НИ (филиал) ФГБОУ ВПО РХТУ им.Д.И.Менделеева)

Составители: С.А.Хоришко.

М «Лабораторный практикум по физико-химическим методам анализа. Оптические методы анализа», Методические указания /ФГБОУ ВПО РХТУ им.Д.И.Менделеева, Новомосковский институт (филиал); Новомосковск, 2014,-86 с.

В указаниях освещены вопросы теоретической и практической организации лабораторного практикума по оптическим методам анализа. Представлено описание спектральных приборов и методики выполнения лабораторных работ, иллюстрирующих рассматриваемые методы, вопросы к допуску выполнения работ.

В заключении представлены тестовые вопросы для самостоятельной работы студентов.

Методические указания составлены с учетом компетентностного подхода к обучению в соответствии с требованиями ФГОС ВПО соответствующих направлений: «Химия», «Химическая технология», «Стандартизация и метрология».

УДК 543.4
ББК 24.46

© Новомосковский институт (филиал)
ГОУ ВПО Российского химико-технологического
университета им.Д.И.Менделеева, 2014

Содержание

Введение.....	5
1 Молекулярный абсорбционный анализ	8
1.1 Приемы количественного анализа.....	11
1.1.1 Метод градуировочного графика.....	11
1.1.2 Метод добавок.....	12
1.1.3 Дифференциальный метод.....	13
1.1.4 Фотометрическое титрование.....	15
1.2 Аддитивность оптических плотностей. Анализ многокомпонентных растворов.....	16
1.3 Определение констант диссоциации органических соединений.....	18
1.4 Нефелометрический и турбидиметрический методы анализа.....	20
2 Эмиссионный спектральный анализ.....	22
2.1 Метод пламенной фотометрии.....	23
3 Аппаратура и техника фотометрических измерений.....	24
3.1 Порядок работы на спектрофотометре СФ-46.....	26
3.2 Порядок работы на спектрофотометре СФ-26.....	30
3.3 Порядок работы на SPEK0L -10.....	32
3.4 Порядок работы на SPEK0L 11.....	33
3.5 Порядок работы на фотоколориметре КФК-2	36
3.6 Порядок работы на фотоколориметре ФЭК 56М.....	38
3.7 Порядок работы на пламенном фотометре ПАЖ-1.....	40
4 Лабораторные работы по фотометрии и спектрофотометрии.....	43
4.1 Порядок выполнения лабораторных работ.....	43
4.2 Вопросы допуска к лабораторным работам по абсорбционному спектральному анализу.....	45
Работа 1. Определение железа (III) в виде комплекса с сульфосалициловой кислотой методом градуировочного графика.	47
Работа 2. Определение меди (II) в растворах методом градуировочного графика	49

Работа 3. Определение алюминия методом добавок.....	50
Работа 4. Определение железа (III) дифференциальным методом...	52
Работа 5. Определение меди (II) дифференциальным методом.....	54
Работа 6. Определение марганца (VII) методом двусторонней дифференциальной спектроскопии.....	56
Работа 7. Спектрофотометрическое определение железа (III) и титана (IV) при совместном присутствии.....	58
Работа 8. Спектрофотометрическое определение железа (III) и кобальта (II) при совместном присутствии.....	61
Работа 9. Спектрофотометрическое определение констант диссоциации фенолового красного.....	63
Работа 10. Определение констант диссоциации тимолового синего.....	65
Работа 11. Фотометрическое определение содержания фурацилина методом стандартной добавки.....	67
Работа 12. Спектрофотометрическое определение содержания левомицетина в водном растворе.....	70
Работа 13. Определение сульфатов турбидиметрическим методом.....	73
5 Лабораторные работы по эмиссионному спектральному анализу. Пламенная фотометрия.....	74
5.1 Допуск к работам по эмиссионному анализу.....	74
Работа 14. Определение калия и натрия в пробах водопроводной воды методом добавок.....	75
Работа 15. Определение калия методом пламенной фотометрии...	77
6 Тестовые задания по оптическим методам анализа.....	79
Приложения.....	84

Введение

Методические указания «Лабораторный практикум по физико-химическим методам анализа. Оптические методы анализа» посвящены вопросам теоретической и практической организации лабораторного практикума по оптическим методам анализа в курсах дисциплин «Аналитическая химия» (направление подготовки «Химия»), «Аналитическая химия и физико-химические методы» (направление подготовки «Химическая технология»), «Физико-химические методы анализа» (по профилю «Машины и аппараты химических производств»), «Методы и средства измерений» (по профилю «Стандартизация и сертификация»).

В указаниях представлены теория и лабораторные работы по абсорбционному, эмиссионному спектральному анализу. Принята единая схема изложения материала: сначала приводится общая характеристика метода, затем описание теоретических положений конкретного анализа, конкретного приема количественного анализа и методика его выполнения с подробным перечнем реактивов, всех спектральных приборов, с помощью которых возможно проведение измерений.

Перед разделами выполнения лабораторных работ абсорбционного, эмиссионного спектрального анализ даны вопросы допуска. Для самостоятельного тренинга обучающихся в конце указаний представлены тестовые вопросы.

Для выполнения работ представлены инструкции к приборам, имеющимся в лаборатории.

В ходе подготовки к выполнению лабораторных работ студент приобретает, развивает и закрепляет следующие компетенции (табл.1):

Таблица 1

Разделы методических указаний, соответствующие компетенциям
ФГОС ВПО

Направление	Код	Содержание компетенции	Раздел МУ	Контроль
1	2	3	4	5
Химическая технология	ОК-1	Культура мышления, способность и общению, анализу, восприятию информации, постановке цели и выбору ее достижения	4, 5,6	Д, РК
	ОК-13	Понимать роль охраны окружающей среды и рационального природопользования для развития и сохранения цивилизации	4, 5	Д
	ПК-1	Способность и готовность использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применять методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования;	4, 5,6	Д, В, КК
	ПК-3	Использовать знания о строении вещества, природе химической связи в различных классах химических соединений для понимания свойств материалов и механизма химических процессов, протекающих в окружающем мире;	Все разделы	Д, В, КК
Стандартизация и метрология	ОК-4	Способность и готовность приобретать с большой степенью самостоятельности новые знания, используя современные образовательные и информационные технологии;	1,2,3, 4,5,6	Д, В, КК
	ПК-3	Выполнять работы по метрологическому обеспечению и техническому контролю; использовать современные методы измерений, контроля, испытаний и управления качеством;	3,4,5	Д, В, КК
	ПК-17	Проводить изучение и анализ необходимой информации, технических данных, показателей и результатов работы, их обобщение и систематизацию, проводить необходимые расчеты с использованием современных технических средств;	4,5	В, КК, ИР
Химия	ОК-6	Использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применять методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования;	Все разделы	Д, В, КК, ИР
	ОК-7	Уметь работать с компьютером на уровне пользователя и способность применять навыки работы с компьютерами, как в социальной сфере, так и в области познавательной и профессиональной деятельности	4,5	В, ИР

	ОК-14	Уметь работать в коллективе, готовность к сотрудничеству с коллегами, способность к разрешению конфликтов и социальной адаптации	Все разделы	Д, В, РК
	ПК-1	Понимать сущность и социальную значимость профессии, основных перспектив и проблем, определяющих конкретную область деятельности	Все разделы	Д, В
	ПК-2	Владеть основами теории фундаментальных разделов химии (прежде всего неорганической, аналитической, органической, физической, химии высокомолекулярных соединений, химии биологических объектов, химической технологии)	1,2,3	Д, В, КК, ИР
	ПК-3	Способность применять основные законы химии при обсуждении полученных результатов, в том числе с привлечением информационных баз данных;	Все разделы	Д, КК
	ПК-4	Владеть навыками химического эксперимента, основными синтетическими и аналитическими методами получения и исследования химических веществ и реакций	4,5	Д, В
	ПК-6	Владеть навыками работы на современной учебно-научной аппаратуре при проведении химических экспериментов	3,4,5	Д, В
	ПК-7	Иметь опыт работы на серийной аппаратуре, применяемой в аналитических и физико-химических исследованиях	3,4,5	Д, В
	ПК-8	Владеть методами регистрации и обработки результатов химических экспериментов	4,5	В, Д
	ПК-9	Владеть методами безопасного обращения с химическими материалами с учетом их физических и химических свойств, способностью проводить оценку возможных рисков	4.1	Д, В
Механики	ПК-2	Способность использовать основные естественнонаучные законы для понимания окружающего мира и явлений природы	1,2	Д, В, КК, ИР
	ПК-7	Уметь применять методы стандартных испытаний по определению физико-механических свойств и технологических показателей используемых материалов и готовых изделий;	3,4,5	В, ИР

Сокращения:

МУ – методические указания

Д – допуск к работе;

В – выполнение работы;

КК- коллоквиум

ИР- индивидуальная работа

РК – работа в команде

1 МОЛЕКУЛЯРНЫЙ АБСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

Под светом обычно понимают часть спектра электромагнитного излучения, охватывающую ультрафиолетовую (УФ), видимую и инфракрасную (ИК) области. Совокупность всех диапазонов частот электромагнитного излучения представлена на рис. 1

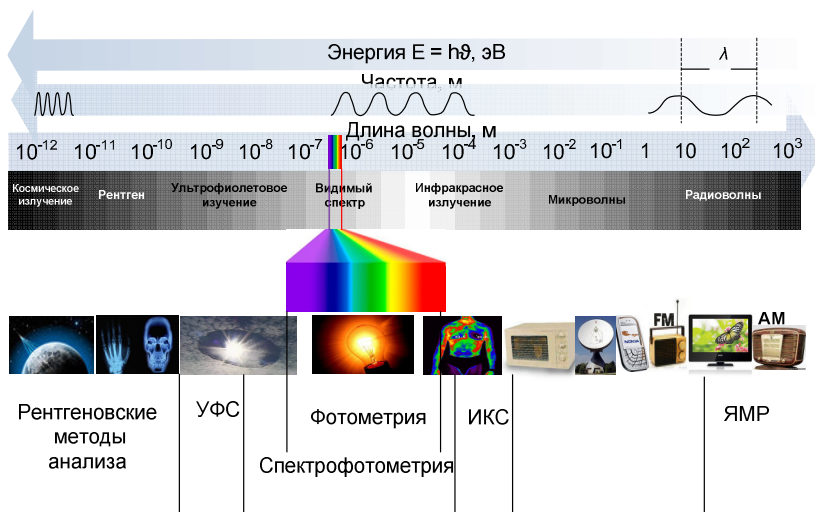


Рис.1 Спектр электромагнитных излучений и спектр видимого света

В УФ и видимой областях спектра длину волны излучения, как правило, выражают в нанометрах. Для ИК области вместо длины волны применяют обратную величину $1/\lambda$, называемую волновым числом ω , которую выражают в обратных сантиметрах, т.е. волновое число указывает число волн, помещающихся в одном сантиметре.

При взаимодействии с веществом свет ведет себя как поток отдельных частиц, называемых фотонами. Энергия фотона E_ϕ зависит от частоты колебаний: $E_\phi = h\nu$, где h - постоянная Планка ($6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж с), ν - частота излучения (число колебаний в течение 1 с), Гц.

Элементарная система (атом, молекула, ион, комплексный ион и т.д.) способна поглощать фотон, если в ней имеются энергетические уровни E_0 и E_1 , разница между которыми равна энергии фотона, при этом частица становится возбужденной, т.к. она обладает излишком энергии:

$$E_1 - E_0 = \Delta E = E_{\text{ф}} = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

где c - скорость распространения света, $3 \cdot 10^8$ м/с;

λ - длина волны, нм;

ν - частота излучения, Гц;

h - постоянная Планка.

Количественный анализ по светопоглощению растворов основан на измерении интенсивности светового излучения, поглощенного веществом. Связь между величиной светопоглощения раствора и концентрацией вещества описывается объединенным законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \varepsilon l c \quad (2)$$

где A - оптическая плотность раствора (безразмерная величина);

ε - молярный коэффициент поглощения;

c - молярная концентрации поглощающего вещества, моль/л;

l - толщина поглощающего слоя раствора, см.

Оптическая плотность A или просто поглощение - величина относительная, т.к. измеряется относительно раствора сравнения. Раствор сравнения, не содержащий определяемого вещества, называется "нулевым", раствор с известной концентрацией - стандартным. Связь между поглощением и пропусканием T (обычно величину пропускания выражают в процентах) можно представить в виде:

$$A = 2 - \lg T. \quad (3)$$

Теоретически A изменяется от 0 до ∞ , а T - от 0 до 100 %. Но с достаточной точностью величину A можно измерить лишь в очень узком

интервале её значений от 0,1 до $0.7 \div 1,0$ (в зависимости от средства измерения).

Молярный коэффициент поглощения - основная характеристика поглощения данной системы при данной длине волны. Он специфичен для каждого вещества, определяется структурой вещества, характеризует собой способность молекул вещества поглощать свет с длиной волны λ и не зависит от концентрации вещества.

Поскольку молярный показатель поглощения является функцией длины волны света, зависимость $\varepsilon - f(\lambda)$ может служить количественной характеристикой спектра данного вещества (спектр поглощения).

Значения ε находятся в пределах от нуля (непоглощающие вещества) до 10^5 (сильно поглощающие).

Исследование растворов рекомендуется проводить при длине волны облучения, соответствующей максимальному поглощению, то есть длине волны, при которой максимален молярный показатель поглощения ε . Из уравнения (2) видно, что чем больше ε и l , тем меньшие концентрации могут быть использованы для получения значения оптической плотности, соответствующего нижнему пределу измерения с достаточной степенью точности.

Закон Бугера - Ламберта - Бера выведен в предположении наличия светового излучения, имеющего определенную длину волны. Такое излучение называется монохроматическим. Немонохроматичность вызывает отклонения от основного закона светопоглощения (физические причины отклонения).

К химическим причинам относится, прежде всего, несоответствие подставляемого в уравнения значения C истинной концентрации вещества в растворе. Это несоответствие может быть вызвано реакциями диссоциации, ассоциации или химического взаимодействия

растворенного вещества с растворителем (гидролиз) и т. п., поскольку молярные показатели поглощения продуктов этих реакций отличаются от молярных показателей поглощения исходных веществ.

1.1 Приемы количественного анализа

Определение концентрации в анализе по светопоглощению проводят несколькими методами:

- градуировочного графика;
- добавок;
- дифференциальным;
- фотометрического титрования.

1.1.1 Метод градуировочного графика

Графический метод основан на построении градуировочной зависимости в координатах $A - c$ (рис.2). Для этого при определенной длине волны измеряют оптические плотности серии из 5 - 8 стандартных растворов, а также исследуемого раствора; затем по градуировочному графику определяют концентрацию вещества c_x . В соответствии с основным законом светопоглощения градуировочные графики, построенные в координатах $A - c$ представляют собой прямую линию, идущую из начала координат.

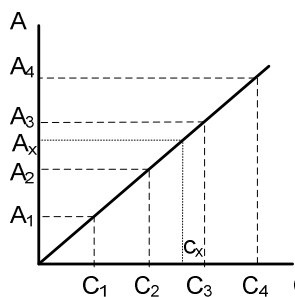


Рис.2 Градуировочная зависимость
Интервал рабочих значений
оптической плотности A ,

соответствующий стандартным растворам, должен быть в интервале $0,1 - 1,0$.

1.1.2 Метод добавок

Метод добавок применяют при наличии в исследуемом растворе мешающих компонентов, т. е. когда требуется создать одинаковый состав в исследуемом растворе и растворе сравнения. Метод добавок целесообразно применять для определения малых количеств исследуемого вещества в присутствии больших количеств посторонних веществ. Необходимым условием применения этого метода является строгое соблюдение основного закона светопоглощения.

Метод добавок заключается в измерении оптической плотности исследуемого раствора относительно "нулевого" (A_x) и оптической плотности исследуемого раствора с добавкой стандартного раствора ($A_{x+доб}$) относительно того же раствора сравнения. Незвестную концентрацию или массу вещества находят расчетным или графическим способами (рис.3).

$$c_x = \frac{A_x \cdot c_{доб}}{A_{x+доб} - A_x} \text{ или}$$

$$m_x = \frac{A_x \cdot m_{доб}}{A_{x+доб} - A_x} = \frac{A_x \cdot V \cdot T}{A_{x+доб} - A_x},$$

где c_x , $c_{доб}$ – концентрации (молярная, массовая) исследуемого и введенного в качестве добавки;

$m_{доб}$ – масса добавки, г, мг, мкг;

V – объем стандартного раствора добавки, мл;

T – титр стандартного раствора, г/мл, мг/мл, мкг/мл

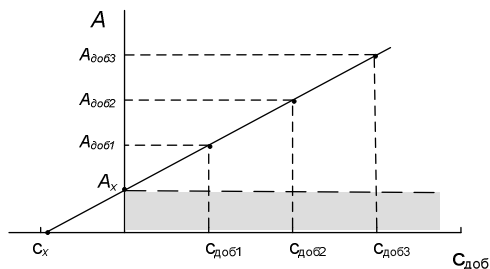


Рис. 3 Графическое определение концентрации исследуемого раствора методом добавок

1.1.3 Дифференциальный метод

Дифференциальный метод применяют для исследуемых растворов с высокими концентрациями определяемых веществ, имеющих значения A больше 1,0. Сущность метода состоит в том, что оптические плотности измеряют не по отношению к "нулевому" раствору, а по отношению к стандартному раствору определяемого вещества с концентрацией c_0 (раствор сравнения). Измеренная таким образом оптическая плотность является относительной и представляет собой разность оптических плотностей анализируемого раствора и раствора сравнения.

$$A_{\text{отн}} = A_x - A_0 = \varepsilon (c_x - c_0) l \quad \text{или} \quad \Delta A = \varepsilon \Delta c l \quad (4)$$

$$\text{при} \quad l = 1 \text{ см} \quad \varepsilon = \frac{\Delta A}{\Delta c} = \text{tg} \alpha$$

При соблюдении основного закона светопоглощения величина ε должна быть постоянной.

Концентрацию исследуемого раствора можно найти по графику, построенному в координатах $A_{\text{отн}} = f(c_x - c_0)$, либо расчетным способом.

Для нахождения концентрации исследуемого раствора с помощью градуировочного графика измеряют оптические плотности серии стандартных растворов относительно стандартного раствора с наименьшей концентрацией (c_0). По полученным данным строят

градуировочный график (рис.4), принимая за начало отсчета концентрацию раствора сравнения, а затем по оптической плотности исследуемого раствора, измеренной относительно того же раствора сравнения, определяют концентрацию исследуемого раствора.

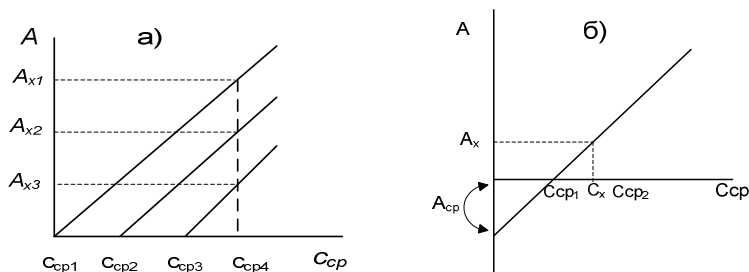


Рис.4 Графическое определение концентрации раствора дифференциальным методом.

а) оптическая плотность измерена относительно одного раствора;

б) оптическая плотность каждого последующего раствора относительно предыдущего.

При расчетном способе измеряют оптические плотности серии стандартных растворов относительно нескольких растворов сравнения и вычисляют величину, обратную молярному коэффициенту поглощения (обратный угловой коэффициент градуировочного графика), называемую фактором пересчета F .

$$F = \frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\lg \alpha} = \frac{\Delta c}{\Delta A} \quad \text{или} \quad F = \frac{\Delta m}{\Delta A} \quad (5)$$

Для получения воспроизводимых результатов находят F из всех рассчитанных F . Затем измеряют оптическую плотность исследуемого раствора относительно нескольких растворов сравнения и вычисляют концентрацию $c_x = F (A_x - A_0) + c_0$ или содержание $m_x = F (A_x - A_0) + m_0$, где c_0 и m_0 - концентрация или содержание вещества в растворе сравнения.

1.1.4 Фотометрическое титрование

Фотометрическое титрование – группа методов титриметрического анализа, в которых конечная точка титрования определяется по изменению оптической плотности раствора. При этом могут использоваться все химические реакции, встречающиеся в объёмном анализе: нейтрализация, окисления-восстановления, осаждения и особенно комплексообразования. Спектрофотометрическое титрование заключается в том, что после прибавления каждой порции титранта проводят измерение оптической плотности раствора. Предварительно выбирают аналитическую длину волны (или светофильтр) поглощающего вещества, которыми могут быть титрант, титруемое (определяемое) вещество или продукт реакции.

Эквивалентный объем титранта на графике зависимости $A=fV(\text{титранта})$ (рис.5) соответствует излому на кривой титрования, полученному с помощью касательных. Конечная точка прямого фотометрического титрования появляется в результате изменения концентрации реагента и продукта реакции или обоих одновременно. Главным условием метода является то, что, по меньшей мере, одно из этих веществ должно поглощать свет при выбранной длине волны.

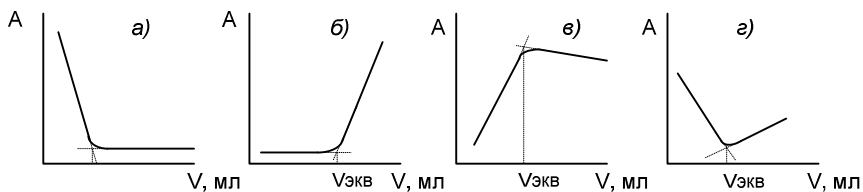


Рис.5 Кривые фотометрического титрования оптически активных веществ а) определяемого вещества; б) титранта; в) продукта реакции; г) определяемого вещества и титранта

Фотометрическое титрование, как правило, применяют для определения больших количеств веществ (0,001 - 0,01 моль/л), когда визуально очень трудно заметить переход окраски, причем концентрация определяемого вещества должна лежать в области концентраций, в которой соблюдается закон Ламберта-Бугера-Бера.

1.2 Аддитивность оптических плотностей. Анализ многокомпонентных растворов

Оптическая плотность смеси окрашенных соединений, не взаимодействующих химически друг с другом, равна сумме оптических плотностей компонентов смеси при одной и той же длине волны. В соответствии с законом аддитивности оптической плотности для смеси двух веществ можно записать (Рис.6):

$$A_{см} = A_1 + A_2 + \dots + A_n = (\varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2 + \dots + \varepsilon_n c_n)l \quad (8)$$

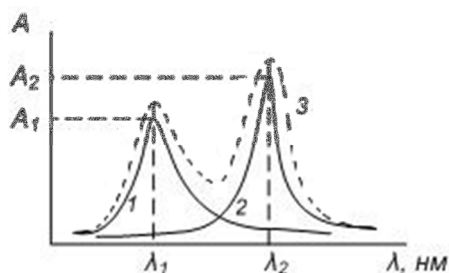


Рис.6 Спектр поглощения двух веществ при их совместном присутствии: 1 – полоса поглощения компонента 1; 2 – полоса поглощения компонента 2; 3 – суммарный спектр поглощения раствора.

Для двухкомпонентной смеси веществ длины волн λ_1 и λ_2 , при которых следует проводить измерения оптической плотности, выбирают по спектрам поглощения этих веществ. Для этого снимают спектры поглощения стандартных растворов компонентов, строят графики

зависимости $A_1 = f(\lambda)$ и $A_2 = f(\lambda)$, помещая оба графика в одну систему координат (рис.7а). На второй график наносят $\Delta A = f(\lambda)$, вычисленных для каждой λ_i . Длины волн, соответствующие максимуму и минимуму (рис.7б), являются аналитическими длинами волн.

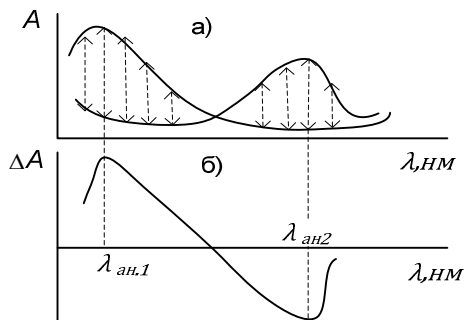


Рис.7 Спектр поглощения двухкомпонентной системы (а) и выбор длины волны (б).

Анализируя исследуемый раствор, содержащий смесь двух компонентов, измеряют оптическую плотность $A_{см}$ при λ_1 и λ_2 . По оптическим плотностям стандартных растворов на выбранных λ_1 и λ_2 вычисляют молярные коэффициенты поглощения, составляют систему уравнений, соответствующих закону аддитивности оптической плотности и решают её относительно c_x :

$$\begin{cases} A_{см\lambda_1} = (\varepsilon_1\lambda_1 c_1 + \varepsilon_2\lambda_1 c_2) \cdot l \\ A_{см\lambda_2} = (\varepsilon_1\lambda_2 c_1 + \varepsilon_2\lambda_2 c_2) \cdot l \end{cases} \quad (9)$$

$$A_{см} = \varepsilon_{HR} \cdot cl \frac{H^+}{[H^+] + K_{HR}} + \varepsilon_R \cdot cl \frac{K_{HR}}{[H^+] + K_{HR}} \quad , \quad (10)$$

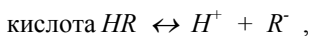
где c - концентрация, моль/л;

l - толщина кюветы, см.

1.3 Определение констант диссоциации органических соединений

Простота и достаточная точность фотометрических измерений привели к широкому использованию фотометрических методов для исследования реакций в растворе и особенно исследования химического равновесия реакций (определение констант диссоциации, нестойкости). Методы определения констант диссоциации органических реагентов основаны на совместном решении уравнений основного закона светопоглощения и закона действующих масс.

Если органический реагент диссоциирует как одноосновная



то суммарное значение оптической плотности раствора $A_{\text{см}}$ аддитивно складывается из поглощения обеими формами реагента:

$$A_{\text{см}} = \varepsilon_{HR} \cdot c \cdot l(1 - x) + \varepsilon_{R^-} \cdot c \cdot l \cdot x , \text{ где}$$

ε - молярные коэффициенты светопоглощения солевой и кислотной форм реагента;

x и $(1 - x)$ - мольные доли этих форм реагента;

c - общая молярная концентрация реагента, моль/л.

В зависимости от способа совместного решения уравнений (9) и уравнения закона действующих масс различают несколько вариантов определения кажущейся константы диссоциации реагента

Р е а г е н т н ы й с п о с о б . Подставив в выражение константы диссоциации реагента величины c , x и $(1 - x)$, получим:

$$K_{HR} = \frac{[H^+] \cdot c \cdot x}{c \cdot (1-x)} \quad x = \frac{K_{HR}}{[H^+] + K_{HR}} \quad (1 - x) = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{HR}}$$

Подставляя данные концентрации кислотной и солевой форм реагента в уравнение (9), получим выражение:

$$A_{\text{см}} = \varepsilon_{HR} c l \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{HR}} + \varepsilon_{R^-} c l \frac{K_{HR}}{[H^+] + K_{HR}} \quad (10)$$

Здесь $\varepsilon_{HR}cl = A_{HR}$ и $\varepsilon_{R^-}cl = A_{R^-}$ - оптические плотности раствора реагента соответственно в кислотной и солевой формах при выбранной длине волны, концентрации реагента C и толщине поглощающего слоя l . Решая уравнение (10) относительно неизвестной величины $K_{гр}$, получим выражение

$$K_{HR} = (A_{CM} - A_{HR}) [H^+] / (A_{R^-} - A_{CM}). \quad (11)$$

Величины A_{HR} и A_{R^-} измеряют при выбранной длине волны в условиях, когда реагент полностью находится в кислотной и солевой формах соответственно. Измерив значение A равновесных форм реагента и определив pH раствора, рассчитывают константу диссоциации.

Графический вариант. Кривая зависимости оптической плотности от pH раствора (рис.8) будет иметь участок крутого подъема, соответствующий области pH , где происходит диссоциация и ограниченный двумя горизонтальными прямолинейными участками (в области низких значений pH , где не происходит диссоциация, и высоких значений pH , где реагент находится в практически полностью диссоциированной форме).

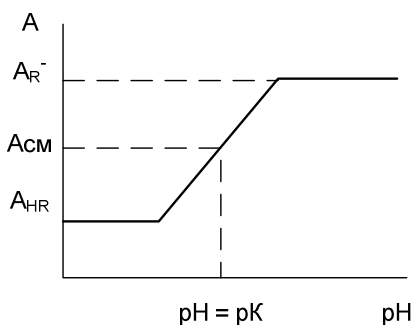


Рис. 8 Графический метод определения $K_{дисс}$ органического реагента

Перпендикуляр, опущенный из середины участка крутого подъема на ось абсцисс, дает численное значение обратного логарифма константы диссоциации реагента. Это следует из уравнения (11).

Если $A_{см} = \frac{A_{R^-} + A_{HR}}{2}$, то $\lg [H^+] = \lg K$ и $-\lg K = \text{pH}$.

1.4 Нефелометрический и турбидиметрический методы анализа

Схема получения сигнала в турбидиметрии представлена на рис.9.

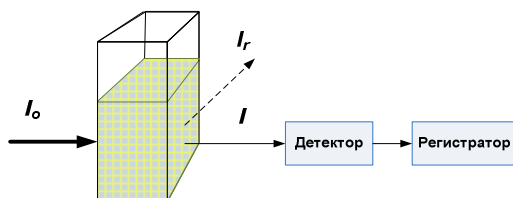


Рис.9 Принципиальная схема турбидиметрического анализа

Сущность нефелометрического и турбидиметрического методов анализа состоит в том, что определяемый компонент переводят в малорастворимое соединение, которое находится в виде взвеси (суспензии), и измеряют интенсивность рассеянного под углом 90° света (нефелометрия) или ослабление светового потока этой суспензией (турбидиметрия).

Основные требования к реакциям, которые применяют в этих методах, следующие: продукт реакции должен быть практически нерастворим; продукт реакции должен находиться не в виде осадка, а в виде взвеси (суспензии).

Интенсивность рассеянного светового потока зависит от многих факторов. Количество частиц и объём их неодинаково влияют на рассеивание света. Между тем, очень трудно добиться, чтобы в стандартном и в исследуемом растворах получались частицы

одинакового размера, в связи с чем, получение воспроизводимых результатов затруднено. Поэтому в настоящее время редко прибегают к нефелометрическому методу.

Интенсивность излучения, прошедшего через суспензию, связана с интенсивностью падающего излучения следующим образом:

$$\frac{I}{I_0} = k \cdot c, \text{ где}$$

k – const, зависящая от многих факторов. Её находят в каждом конкретном случае на основе градуировочного графика.

c – концентрация, характеризующая число частиц в единице объема. Градуировочный график в координатах $I/I_0 - c$ линеен, или

$$A_{\text{каж.}} = -\lg c - \lg k$$

где $A_{\text{каж.}} = \lg I/I_0$, т.е. кажущаяся оптическая плотность $A_{\text{каж.}}$ уменьшается с ростом концентрации, так как с увеличением концентрации частиц интенсивность рассеянного света возрастает, поэтому график в координатах $A_{\text{каж.}} - \lg c$ будет линеен в противоположность графику в координатах $A_{\text{каж.}} - c$.

Количественное определение в турбидиметрии также проводится методом градуировочного графика, но в координатах $A_{\text{каж.}} - c$. (рис.10).

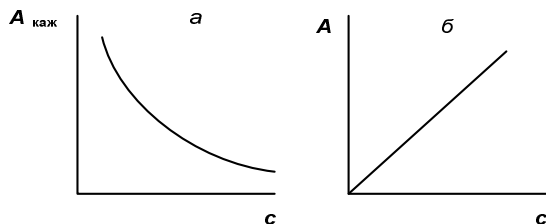


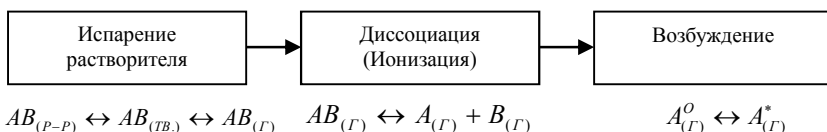
Рис.10 Градуировочные зависимости в нефелометрии (а) и турбидиметрии (б)

Основным достоинством нефелометрических методов является их высокая чувствительность по отношению к ионам, для которых отсутствуют цветные реакции.

Для измерения интенсивности рассеянного света используют специальные приборы – нефелометры, а ослабление светового потока (турбидиметрия) можно фиксировать на фотоэлектроколориметрах.

2 ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Эмиссионный спектральный анализ – это метод элементного анализа по атомным спектрам испускания, основанный на возбуждении атомов исследуемого вещества, диспергировании испускаемого излучения и регистрации спектра. Для этого пробу вводят в источник возбуждения, где протекают следующие процессы:



При переходе атома из возбужденного состояния в стабильное происходит выделение энергии (излучение (эмиссия)), характерной длины волны для каждого вида атома, которую выделяют из общего фонового излучения с помощью светофильтра (пламенная фотометрия), либо разложением излучения в спектр с помощью диспергирующего элемента.

Явление самопоглощения: кванты испускаемого возбужденными атомами излучения, выходя из области наиболее горячей плазмы, проходят через её внешнюю зону, где температура ниже и где атомы того же элемента находятся в невозбужденном состоянии. Происходит резонансное поглощение характеристического излучения невозбужденными атомами.

К а ч е с т в е н н ы й а н а л и з – отнесение линий проводят относительным измерением их длин волн. Положение линий искоемых элементов определяют сравнением со спектром эталона, например, со спектром железа. В атласах (таблицах) спектральных линий приводятся длины волн основных линий практически всех элементов.

К о л и ч е с т в е н н ы й а н а л и з – интенсивность спектральных линий пропорциональна концентрации элемента в пробе. Количественные определения в пламенной фотометрии выполняют методом градуировочного графика в координатах $n = f(c)$, где n – показание измерительного прибора - фототока.

П о д г о т о в к а п р о б – возможен анализ твердых, жидких и газообразных проб. В пламенной фотометрии – только анализ растворов.

2.1 Метод пламенной фотометрии

Пламенная фотометрия является одним из вариантов эмиссионного спектрального анализа и основана на измерении интенсивности света, излучаемого возбужденными частицами при введении вещества в пламя горелки. Пламенную фотометрию используют для определения щелочных и щелочно-земельных элементов в различных жидких объектах. Сущность метода заключается в следующем: исследуемый раствор при помощи сжатого воздуха подают в распылитель, откуда он в виде аэрозоля попадает в пламя горелки атомизатора (рис.11). Излучение пламени собирается вогнутым зеркалом и направляется линзой на светофильтр, а далее к детектору - фотоэлементу, который преобразует световую энергию в электрическую.

Возникающий здесь фототок усиливается усилителем и измеряется чувствительным гальванометром.

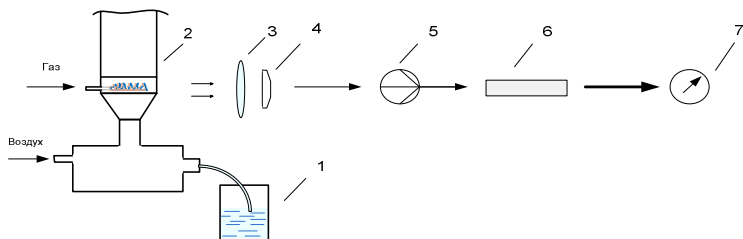


Рис.11 Принципиальная схема пламенно-эмиссионного фотометра анализируемый раствор; 2 - атомизатор; 3 – линза; 4 – интерференционный светофильтр; 5 – – детектор-(фотоэлемент); 6– усилитель; 7- миллиамперметр

При определенных условиях величина тока прямо пропорциональна интенсивности излучения определяемого элемента, что позволяет судить о концентрации анализируемого элемента в пробе.

В методе пламенной фотометрии пламя служит атомизатором вещества, а также источником возбуждения спектра. Температуры наиболее широко используемых пламен (пропан-воздух, ацетилен-воздух или ацетилен-кислород и др.) лежат в области $2000 - 3000^{\circ}\text{C}$, которая является достаточной для атомизации пробы, т.е. превращения ее в атомный пар, и обеспечивает низкий предел обнаружения элементов, имеющих низкие значения энергии.

3 АППАРАТУРА И ТЕХНИКА ФОТОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Степень поглощения света исследуемым раствором измеряют с помощью специальных оптических приборов-фотоэлектроколориметров и спектрофотометров, в которых световая энергия, прошедшая через раствор, с помощью фотоэлементов преобразуется в электрическую. Сила

возникающего фототока прямо пропорционально интенсивности света, падающего на фотоэлемент.

Блок-схема спектрального прибора, позволяющего проводить измерения в БУФ, видимой и БИК представлена на рис.12:

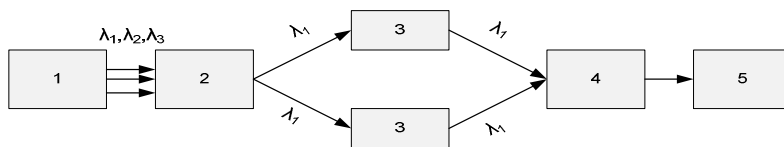
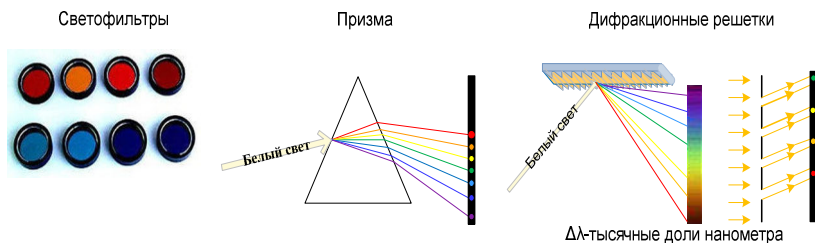


Рис.12 Блок-схема абсорбционного спектрального прибора

1- источник излучения; 2- монохроматор с диспергирующим устройством ;
3- кюветы с анализируемым раствором и раствором сравнения (нулевым); 4-
детектор; 5-регистрирующее устройство

Дифракционная решетка - это прибор, предназначенный для разложения света в спектр. Она представляет собой плоскую стеклянную или металлическую поверхность, на которой через строго определенные расстояния специальным резцом нарезаны узкие шероховатые бороздки (штрихи), не пропускающие свет (рис. 13). Наиболее типичные дифракционные решетки, которые используются для работы в видимом диапазоне спектра ($\lambda = 390 - 780 \text{ нм}$) имеют от 300 до 1600 штрихов/мм.



Разрешающая способность (R) – способность давать отдельные изображения двух близких спектральных линий

Рис.13 Диспергирующие устройства

3.1 Порядок работы на спектрофотометре СФ-46

Для выполнения лабораторных работ «Спектрофотометрическое определение железа (III) и титана (IV) при совместном присутствии»

Включение и подготовка прибора к работе (Рис. 14).

1. Перед включением прибора проверить:

– Шторка фотоэлемента, расположенная на *передней правой панели* прибора, должна быть закрыта («закр»).

В качестве источника излучения должна быть установлена



Рис.14 Внешний вид спектрофотометра СФ-46

– Лампа накаливания (ручка переключения на *верхней задней панели* прибора должна находиться в правом положении «Н»).

– Установлен сурьмяно-цезиевый фотоэлемент для коротковолновой области спектра 186-650 нм (переключатель на *правой верхней панели* прибора в положении «Ф»).

При несоответствии параметров обратиться к преподавателю!!!

2. Включить прибор и оставить его «прогреться» на 15-30 минут, заняв себя приготовлением растворов и подготовкой кювет.

3. Нажать клавишу ПУСК на клавиатуре прибора – в левой части дисплея появится символ запятой.

4. Установить «0» прибора. Для этого:

– Нажать клавишу Ш(0) (обязательно при закрытом фотоэлементе)
– в левой части дисплея появляется «0», а в правой части величина темнового тока. Если это значение лежит в пределах 0,05-0,10, то прибор ГОТОВ к работе.

Если значение темнового тока выпадает из заданного интервала, то его следует скорректировать (в присутствии преподавателя) рукояткой «НОЛЬ» на *передней правой панели*. При этом после незначительного поворота рукоятки следует проверять значение нажатием Ш(0), т.к. значение на дисплее изменяется только после нажатия клавиши.

В ходе работы, при соблюдении правил эксплуатации прибора, значение темнового тока не должно изменяться, но, тем не менее, его следует периодически проверять.

Снятие спектра

1. Установить в кюветное отделение кювету с «нулевым» раствором и исследуемым раствором. Записать или запомнить положение растворов. Например, раствор сравнения в ближнюю позицию, соответствующую положению «1», а рабочий раствор в дальнюю, соответствующую положению «2».

Внимание!!! кюветное отделение можно открывать только при ЗАКРЫТОЙ шторке фотоэлемента. Иначе фотоэлемент «засветится» внешним светом и прибор выйдет из строя.

2. Открыть фотоэлемент.

3. Установить требуемую длину волны (рукояткой на *левой передней панели* прибора). Необходимо помнить, что "подходить" к выбранной длине волны необходимо с одной стороны при снятии всего спектра. Если Вы "проскочили" нужное значение, то надо вернуться на ≈ 10 нм раньше его и повторить попытку.

4. Измерить оптическую плотность при установленной длине волны:

Поместить в луч света кювету с «нулевым» раствором (ручка перемещения кюветодержателя в положение «1»).

Нажать клавишу К(1) – в левой части дисплея появляется «1», а в правой части величина собственного поглощения раствора сравнения. Для корректной работы прибора это значение должно быть в пределах 0,500-5,000.

Если значение К(1) выпадает из заданного интервала, то его следует скорректировать механическим изменением щели рукояткой «ЩЕЛЬ» на *передней нижней панели* прибора.

Если значение $<0,500$ – увеличить щель.

Если вместо значения, в левой части дисплея появляется 1П – уменьшить щель.

Нажатием клавиши Д(5) измеряется оптическая плотность. Для раствора сравнения ее значение должно быть $0,000 \pm 0,002$.

Поместить в луч света кювету с исследуемым раствором (ручка перемещения кюветодержателя в положение «2»).

Нажать клавишу Д(5) и записать значение оптической плотности.

5. Уточнить у преподавателя дискретность снятия спектра и повторить пункты 3,4.

Построение калибровочного графика или измерение коэффициентов светопоглощения.

1. Выбрать длину волны (волн) для построения калибровочного графика (измерения коэффициентов светопоглощения).

2. Установить требуемую длину волны.

3. Установить в кюветное отделение вместо ранее используемого рабочего раствора, кювету с исследуемым раствором *минимальной концентрации* (кювету с раствором сравнения лучше вообще не трогать).

Только при ЗАКРЫТОЙ шторке фотоэлемента.

4. Измерить оптическую плотность.

5. Заменить исследуемый раствор на раствор с большей концентрацией (кювету промыть только этим раствором, а не водой). Измерить оптическую плотность.

6. Повторить пп 3-5.

7. Рассчитать параметры калибровочного графика (коэффициенты светопоглощения).

Исследование раствора с неизвестным содержанием

1. Установить в кюветное отделение вместо ранее используемого раствора, кювету с исследуемым раствором (кювету с раствором сравнения лучше вообще не трогать). Кювету промыть сначала водой, затем раствором.

Только при ЗАКРЫТОЙ шторке фотозлемента.

2. При длине волны (волн) использованной для построения калибровочного графика (измерения коэффициентов светопоглощения) измерить оптическую плотность неизвестного раствора.

3. Рассчитать содержание.

3.2 Порядок работы на спектрофотометре СФ-26 (Рис.15)



Рис.15 Внешний вид спектрофотометра СФ-26

Включение и подготовка прибора к работе.

1. Перед включением прибора проверить:

Шторка фотоэлемента, расположенная на *передней правой панели* прибора, должна быть закрыта («закр»).

В качестве источника излучения должна быть установлена лампа накаливания (ручка переключения на *верхней задней панели* прибора должна находиться в правом положении «Н»).

Установлен сурьмяно-цезиевый фотоэлемент для коротковолновой области спектра 186-650 нм (переключатель на *правой верхней панели* прибора в положении «Ф»)

При несоответствии параметров обратиться к преподавателю!!!

2. Включить прибор и оставить его «прогреваться» на 15-30 минут, заняв себя приготовлением растворов и подготовкой кювет.

3. Установить «0» прибора рукояткой «НОЛЬ» на *передней правой панели*. При закрытом фотоэлементе пропускание должно быть 0% (верхняя шкала), а оптическая плотность ∞ (нижняя шкала).

В ходе работы, при соблюдении правил эксплуатации прибора «0», не должен изменяться, но, тем не менее, его следует периодически проверять.

Снятие спектра

1. Установить в кюветное отделение кювету с раствором сравнения и исследуемым раствором. Записать или запомнить положение растворов. Например, раствор сравнения в ближнюю позицию, соответствующую положению «1», а рабочий раствор в дальнюю, соответствующую положению «2».

Внимание!!! кюветное отделение можно открывать только при ЗАКРЫТОЙ шторке фотоэлемента. Иначе фотоэлемент «засветится» внешним светом и прибор выйдет из строя.

2. Открыть фотоэлемент.

3. Установить требуемую длину волны (рукояткой на *левой передней панели* прибора). Необходимо помнить, что "подходить" к

выбранной длине волны необходимо с одной стороны при снятии всего спектра. Если Вы "проскочили" нужное значение, то надо вернуться на ≈ 10 нм раньше его и повторить попытку. Смотреть следует по шкале, находящейся ровно на вершине красной треугольной отметки.

4. Измерить оптическую плотность при установленной длине волны: поместить в луч света кювету с раствором сравнения (ручка перемещения кюветодержателя в положение «1»).

Рукояткой «ЩЕЛЬ» на *передней нижней панели* прибора установить пропускание раствора сравнения 100% (верхняя шкала), а оптическая плотность 0 (нижняя шкала).

Поместить в луч света кювету с исследуемым раствором (ручка перемещения кюветодержателя в положение «2»).

Измерить показания прибора и записать значение оптической плотности (пропускания).

Шкала оптической плотности не равномерна. Следить за ценой деления шкалы.

5. Уточнить у преподавателя дискретность снятия спектра и повторить пункты 3,4.

Построение калибровочного графика или измерение коэффициентов светопоглощения.

1. Выбрать длину волны (волн) для построения калибровочного графика (измерения коэффициентов светопоглощения).

2. Установить требуемую длину волны.

3. Установить в кюветное отделение вместо ранее используемого рабочего раствора, кювету с исследуемым раствором *минимальной концентрации* (кювету с раствором сравнения лучше вообще не трогать).

Только при ЗАКРЫТОЙ шторке фотоэлемента.

4. Измерить оптическую плотность.

5. Заменить исследуемый раствор на раствор с большей концентрацией (кювету промыть только этим раствором, а не водой). Измерить оптическую плотность.

6. Повторить пп 3-5.

7. Рассчитать параметры калибровочного графика (коэффициенты светопоглощения).

Исследование раствора с неизвестным содержанием

1. Установить в кюветное отделение вместо ранее используемого раствора, кювету с исследуемым раствором (кювету с раствором сравнения лучше вообще не трогать). Кювету промыть сначала водой, затем раствором.

Только при ЗАКРЫТОЙ шторке фотоэлемента.

2. При длине волны (волн) использованной для построения калибровочного графика (измерения коэффициентов светопоглощения) измерить оптическую плотность неизвестного раствора.

3. Рассчитать содержание.

3.3 Порядок работы на SPEKOL -10 (рис.16)

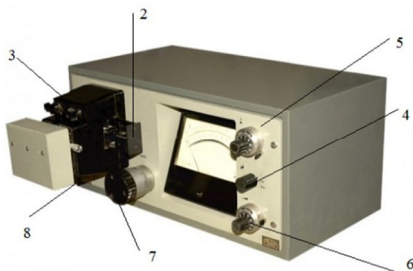


Рис.16 Внешний вид SPEKOL-10

I. Шторку (8) закрыть, переключатель (4) установить в положение "100" и вращением ручки (6) по часовой стрелке через 1, 29

совместить "0" в прорези этой ручки с "0" на вращающемся барабане этой ручки.

2. Включить прибор и прогреть 20 мин.

3. Вращением ручки (3) установить стрелку индикаторного инструмента (микроамперметра) в положение $T = 0 \%$ по шкале пропускания.

4. Ручку(6)вращением влево установить в положение "1" в прорези барабана.

5. Ручку(4)установить в положение "Г".

6. В кюветодержатель поместить кюветы с "нулевым" раствором - справа, с исследуемым - слева.

7. Установить нужную длину волны рукояткой (7), работая на включенном фотоэлементе (340-620 нм).

8. "Нулевой" раствор ввести в световой поток и открыть шторку(8).

9. Вращением ручки(6)подвести стрелку микроамперметра в положение "100%" пропускания, "0" - оптическая плотность.

Если стрелка микроамперметра не выводится на 100 %, то переключить ручку (4) в положение "10".

10. Переместить в световой поток исследуемый раствор и записать показания микроамперметра в единицах оптической плотности E.

11. Закрыть шторку, изменить длину волны и повторить операции 4-7.

3.4 Порядок работы на SPEKOL 11(рис. 17)

Определять концентрацию веществ в растворе на SPEKOL 11 можно двумя способами:

2) измерение концентрации напрямую.

1) измерение оптической плотности раствора и затем расчет концентрации через основной закон светопоглощения;

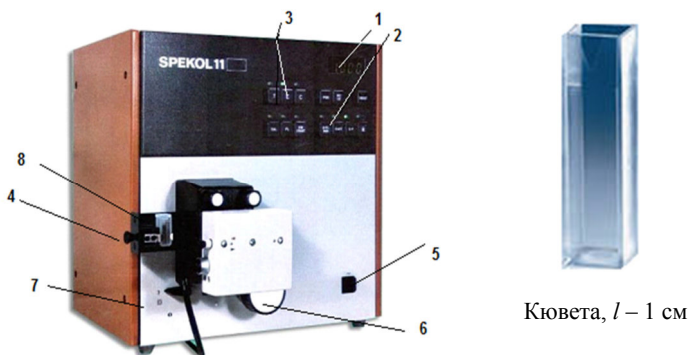


Рис. 17 Внешний вид спектрофотометра SPEKOL11

Обозначения: 1- Окошко индикатора; 2 – Клавиатура «Ввод данных»; 3- Клавиатура «Режим измерения»; 4- Ручка для смены фотоэлементов; 5- Кнопка сетевого выключателя; 6- Барабан длин волн; 7- Рукоятка включения фильтра для подавления рассеянного света или ослабляющей диафрагмы (положения 1,2,3); 8 – Кюветное отделение

Измерение оптической плотности раствора:

1. Включить прибор в сеть и прогреть 20-30 минут. После включения прибора, путём нажатия кнопки сетевого выключателя (5), замигают светодиоды над кнопками T-E-C-CAL-FL-KIN/START, указывая тем самым на необходимость выбора желаемого режима измерения.

2. С помощью барабана (6) установить рабочую длину волны. В случае $\lambda > 390\text{nm}$ переключатель (7) установить в положение 1.

3. С помощью ручки переключения фотоэлементов (4), выбрать необходимый фотоэлемент (красный или синий).

4. На клавиатуре (3) нажать кнопку «E», после чего замигает светодиод «R».

5. В ход лучей поместить нулевой раствор, находящийся в кюветном отделении (8).

6. Нажать кнопку «R»; после автоматического выравнивания опорного сигнала в окошке индикатора (1) появится показание 0,000 и

гаснет светодиод «R».

7. Перемещая кюветное отделение (8), в ход лучей поставить исследуемую пробу. Записать показания прибора.

8. Установив другую длину волны, повторить операции 5-7.

Измерение концентрации раствора:

1. Включить прибор в сеть и прогреть 20-30 минут. После включения прибора, путём нажатия кнопки сетевого выключателя (5), замигают светодиоды над кнопками T-E-C-CAL-FL-KIN/START, указывая тем самым на необходимость выбора желаемого режима измерения;

2. С помощью барабана (6) установить рабочую длину волны. В случае $\lambda > 390\text{нм}$ переключатель (7) установить в положение 1;

3. С помощью ручки переключения фотоэлементов (4), выбрать необходимый фотоэлемент (красный или синий);

4. В ход лучей поместить нулевой раствор;

5. На клавиатуре (3) нажать кнопку «С», после чего на клавиатуре (2) замигают светодиоды «ФАКТ» и «R»;

6. Ввести фактор F:

- на клавиатуре (2) нажать кнопку ФАКТ, после чего появится показание 1,000 (значение F). Если после включения прибора уже был введен другой фактор F, то появляется тот и может быть измерен.

- на клавиатуре (2) нажать кнопку POS: пока эта кнопка нажата, в индикаторном окошке (1) последовательно мигают цифры отдельных разрядов и запятая. Тот знак, который мигает в момент отпускания кнопки POS, может быть изменен следующим образом:

- на клавиатуре (2) нажать кнопку INC/CE до появления желаемой цифры и запятой в желаемой позиции;

- откорректировать аналогичным образом остальные, подлежащие изменению, знаки фактора F

7. На клавиатуре (2) еще раз нажать кнопку ФАКТ, после чего замигает светодиод R;

8. Нажать кнопку «R»; после автоматического выравнивания опорного сигнала в окошке индикатора (1) появится показание 0,000 и гаснет светодиод «R».

Так как при режиме измерения концентрации значение экстинкции умножается на введенный фактор F, сказывающиеся при больших коэффициентах усиления, незначительные шумовые колебания его последнего разряда так же появляются в индикаторном окошке (1) в соответственно умноженном виде.

9. Перемещая кюветное отделение (8), в ход лучей поставить исследуемую пробу. Записать показания прибора.

3.5 Порядок работы на фотоколориметре КФК-2 (рис. 18)

Для выполнения лабораторных работ «Фотометрическое определение содержания алюминия методом стандартных добавок», «Определение железа (III) дифференциальным методом», «Определение меди (II) дифференциальным методом»



Рис.18 Внешний вид фотоколориметра КФК-2

Включение и подготовка прибора к работе

1. Перед включением прибора проверить механический «ноль» миллиамперметра по шкале коэффициентов пропускания Т (верхняя шкала). Нулевое значение можно корректировать или проверять, только если колориметр находился не менее часа отключенным от сети.

2. Подсоединить колориметр к сети 220 В и включить тумблер «сеть» (располагается на задней части прибора).

3. Выдержать колориметр во включенном состоянии 15 минут при открытой крышке кюветного отделения (при этом шторка перед фотоприемниками перекрывает световой пучок).

Установка «100%» коэффициента пропускания

1. Установить минимальную чувствительность колориметра. Для этого ручку ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ установить в положение «1», ручку УСТАНОВКА 100 ГРУБО — в крайнее левое положение (все на правой передней панели прибора). Перед измерениями и при переключении фотоприемников проверить установку стрелки колориметра на «0» по шкале коэффициентов пропускания Т при открытом кюветном отделении.

2. Установить светофильтр, соответствующий рекомендуемой для проведения измерений длине волны (переключатель на передней левой панели прибора).

3. В кюветное отделение на путь светового потока установить кювету (в кюветодержателе) с «нулевым» раствором или раствором сравнения.

Не прикасаться руками к рабочим поверхностям кюветы!!!

Наливать раствор в кювету не выше отметки (риски)!

4. Закрывать крышку кюветного отделения и ручками ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ и УСТАНОВКА 100 ГРУБО и ТОЧНО установить отсчет 100 по шкале колориметра. Ручка ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ может находиться в одном из трех положений: «1», «2» или «3».

Измерение пропускания анализируемого раствора

1. Замените раствор сравнения в кювете на анализируемый раствор.
2. Поместите кювету в измерительную ячейку и закройте крышку кюветного отделения.
3. По верхней шкале прибора измерьте пропускание раствора и запишите результат.
4. Записать все результаты в журнал и выключить прибор или, при необходимости, оставить включенным, но с открытой крышкой кюветного отделения.

3.6 Порядок работы на фотоколориметре ФЭК 56М (Рис.19)



Рис.19 Внешний вид фотоэлектроколориметра ФЭК-56М

1. Подняв крышку люка прибора (рис. 19), вынуть из кюветодержателей три стеклянные кюветы, тщательно промыть водой, убедиться в чистоте их стенок (нельзя касаться пальцем рабочих граней).

Одна кювета заполняется анализируемым раствором и устанавливается в левый держатель, вторая заполняется нулевым раствором или раствором сравнения, третья — заполняется

анализируемым раствором и обе устанавливаются в гнезда правого держателя..

2. До включения прибора в сеть необходимо перевести арретир гальванометра в положение "открыт" и убедиться, что гальванометр отключен - рукоятка должна стоять на цифре "0". Отключать гальванометр необходимо каждый раз при смене кювет, смене светофильтров и т.д. По окончании измерений гальванометр отключается и обязательно арретируется (положение "закрит").

3. Выключателем, расположенным на передней панели стабилизатора (питающего устройства), включают прибор в сеть.

Проверяют, стоит ли стрелка гальванометра на нуле шкалы (при включенном гальванометре) и, если это необходимо, устанавливают на нуль корректором (барaban слева).

4. Проверяют электрический нуль прибора, соответствующий равновесию в мостовой схеме. Для этого закрывают световые пучки шторкой так, чтобы свет не падал на фотоэлементы, и включают гальванометр - переводят рукоятку в положение 1. Если при этом стрелка гальванометра отклоняется, то ее приводят к нулю рукояткой потенциометра. затем открыть шторку рукояткой.

Выключают из левого светового пучка нейтральные (серые) фотометрические клинья, для чего рукоятки осторожно поворачивают в направлении против часовой стрелки до упора.

5. Поворачивая барaban, вводят в световые пучки соответствующие светофильтры. Индекс левого измерительного барабана устанавливается на делении 100 по шкале светопропускания (черная шкала), что соответствует делению 0,00 шкалы оптической плотности (красная шкала) и максимальному открытию щелевой диафрагмы перед правым фотоэлементом.

6. В правый световой пучок вводят кювету с землей. Переключатель гальванометра переводят в положение 1, при этом стрелка гальванометра отклоняется. Вращением фотометрических клиньев, сначала более грубо, затем, более точно, приводят стрелку к нулю.

7. Затем гальванометр выключают (положение 0), открывают люк и, повернув правый кюветодержатель за рукоятку (в ФЭК-56М рукоятка находится на левой стенке), вводят в правый световой пучок кювету с дисперсионной средой (водой). Стрелка гальванометра при этом отклоняется, ее устанавливают на нуль вращением измерительных барабанов, и гальванометр отключают (положение 0).

По окончании измерений выключают прибор, переключатель ставят в положение 0.

3.7 Порядок работы на пламенном фотометре ПАЖ-1

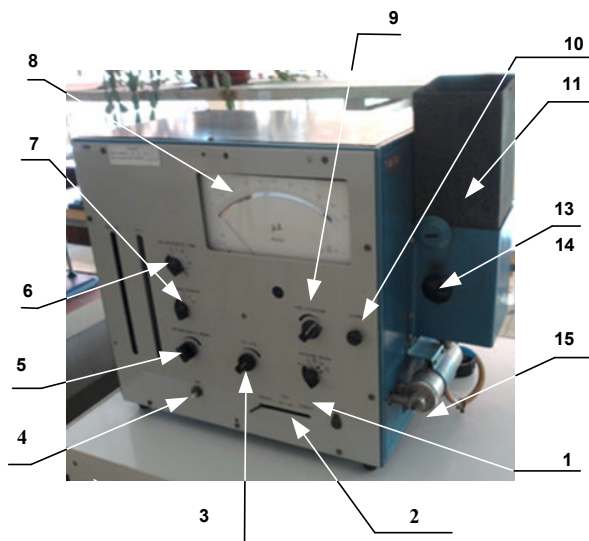


Рис. 20 Передняя панель ПАЖ-1

1 – ручка "Смещение шкалы", 2 – ручка регулятора "Газ", 3 – ручка "Установка нуля", 4 – тумблер "Сеть", 5 – ручка переключателя "Чувствительность плавно", 6 – ручка переключателя "Чувствительность грубо", 7 – ручка переключателя "Постоянная времени", 8 – микроамперметр, 9 – ручка переключателя "Оптический клин", 10 – ручка "Шторка", 11 – съёмный кожух, 12 – защитное стекло, 13 – горелка, 14 – смотровое окно, 15 – всасывающий капилляр, 16 – слив конденсата, 17 – регулировка давления воздуха.

Пламенно – фотометрический анализатор жидкости ПАЖ–1 (Рис. 20) предназначен для определения микроколичеств натрия, калия, кальция и лития при их совместном присутствии в растворе. В пламени (природный газ–воздух) диапазон измеряемых концентраций составляет (мкг/мл) 0,05 - 50 для Na, Li, K и 0,1–50 для Ca. Время установления показаний 30 с. Для выделения резонансных линий используют интерференционные светофильтры с максимумами пропускания: 589 нм – натрий, 768 нм – калий, 670 нм – литий и 622 нм – кальций.

Перед работой должны быть выполнены следующие условия: кран “газ” закрыт; рукоятка “смещение шкалы” – в положении “App”; рукоятки “чувствительность грубо”, “чувствительность плавно” и “постоянная времени” – в положении – “0”, “установка нуля” – в среднем положении; рукояткой “шторка” перекрыт световой канал; в гидрозатворе имеется вода; тумблер “сеть” – в положении “выключено”.

Включение прибора

1. Штепсельные вилки «ПАЖ-1» и компрессора включить в сеть.
2. Ручкой (10) «Шторка» перекрыть световой канал (повернуть до упора).
3. Включить тумблер «Сеть» (загорается сигнальная лампа в прорези панели) и прогреть прибор в течение 30 мин.
4. После приготовления стандартных и контрольных растворов включить компрессор.

5. Залечь пламя горелки: для этого открыть кран на газовой магистрали, поднести спичку к горелке и ручкой. «Газ» на панели прибора увеличить подачу газа, пока не загорится пламя.

6. Отрегулировать подачу газа по высоте внутреннего конуса пламени (не более 5-8 мм).

7. Переключить ручку «Смещение шкалы» в положение «0», освобождая при этом стрелку микроамперметра.

8. Ручкой (3) «Установка нуля» установить стрелку микроамперметра в положение «0».

9. Установить нужный светофильтр (левая панель) в положение, соответствующее измеряемому элементу, вращая ручку только против часовой стрелки.

Выбор чувствительности

1. Ручку «Чувствительность плавно» установить в крайнее левое положение, ручку «Постоянная времени» в положение «2» (при малых концентрациях будут уменьшены флуктуации стрелки микроамперметра).

2. Распылить в пламя горелки дистиллированную вод в течение 2-3 мин, опустив всасывающий капилляр в кювету (промывка).

3. Распылить раствор с максимальной концентрацией и, открыв шторку (10) выдвинуть шток на себя, ручкой «Чувствительность грубо» вывести стрелку микроамперметра примерно на половину шкалы, затем ручкой «Чувствительность плавно» подвести стрелку на деления от 80 до 90.

4. Закрыть шторку, заменить концентрированный раствор кюветой с дистиллированной водой и через 10 с распыления откорректировать нулевое положение стрелки при открытой шторке.

5. Проверить еще раз максимальное отклонение по раствору с максимальной концентрацией и нулевое положение по дистиллированной воде. Стопорной гайкой на ручке «Чувствительность плавно» закрепить выбранное положение и все измерения на данный элемент проводить на

этой чувствительности.

Фотометрия растворов.

1. Профотометрировать стандартные растворы в порядке убывания концентрации, а затем контрольный раствор, распыляя их в течение 10 с, прежде чем открыть шторку. Стабильное показание прибора достигается не более чем за 30 с распыления.

2. После распыления каждого раствора, промыть капилляр следующим раствором в течение 10 с.

3. Профотометрировать стандартные растворы и контрольную пробу в порядке возрастания концентрации. Показания прибора, полученные в п.п. 1 и 3 занести в таблицу.

4. При определении другого элемента выбрать чувствительность и профотометрировать так же.

Выключение прибора

1. Поставить ручку «Смещение шкалы» в положение «App.», светофильтр - в положение «0». Закрыть кран на магистральной линии газа, а затем не панели прибора. Выключить компрессор, а затем прибор тумблером «Сеть».

4 ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ФОТОМЕТРИИ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

4.1 Порядок выполнения лабораторных работ

1. Перед выполнением работы необходимо дома оформить описательную часть лабораторной работы. Основные элементы протокола представлены на схеме (рис.21).

2. Необходимо ознакомиться с соответствующей теоретической частью, приведенной в данных методических указаниях, а также в рекомендованной литературе.

3. Получить допуск к работе у преподавателя (вопросы для допуска к работе указаны в разд.4.2).

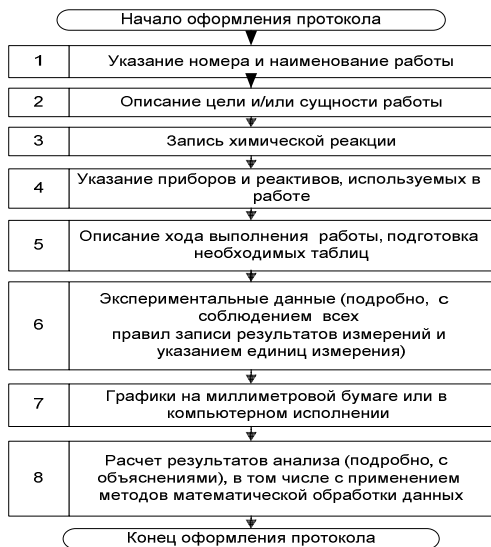


Рис. 21 Требования к оформлению протокола работы

Для выполнения лабораторного практикума студенты распределяются по небольшим группам – командам из 2-3 человек. Работа организована по маршрутному способу. Каждая команда сдает допуск и выполняет отдельные лабораторные работы по составленному маршруту, переходя от одного рабочего места (прибора, установки) к другому.

2. Приготовить необходимые реактивы и растворы.

3. Выполнить лабораторную работу (обычно для этого необходимо выбрать аналитическую длину волны, построить спектр поглощения анализируемого вещества, градуировочную зависимость исследуемой функции от концентрации стандартных растворов применительно к данному приему количественного анализа).

4. Выполнить контрольную задачу.

5. Получить подпись преподавателя за выполнение работы.

6. Сверить результат у преподавателя (получить его подпись в лабораторном журнале).

7. Привести в порядок рабочее место и сдать его лаборанту.

8. Провести статистическую обработку данных (если она предусмотрена).

4.2 Вопросы допуска к лабораторным работам по абсорбционному спектральному анализу

1. Основные характеристики электромагнитного излучения (длина волны λ , частота ν , волновое число $\tilde{\nu}$, энергия кванта E), их взаимосвязь. Интервал длин волн, соответствующих УФ и видимому диапазону электромагнитного излучения.

2. Основной закон светопоглощения (закон Бугера-Ламберта-Бера). Физический смысл, входящих в него величин. Отклонения от основного закона светопоглощения и причины их вызывающие.

3. Условие поглощения электромагнитного излучения.

4. Оптическая плотность (A) и пропускание (T), их взаимосвязь. Вид графических зависимостей $A-f(C)$. Свойство аддитивности оптической плотности (закон аддитивности светопоглощения).

5. Молярный (ϵ) коэффициент поглощения, его физический смысл, размерность.

6. Вид электронных спектров поглощения в координатах $A - f(\lambda)$, ($\epsilon - f(\lambda)$). Аналитическая длина волны и её выбор.

7. Количественный фотометрический анализ. Общая характеристика метода, чувствительность и погрешность фотометрических определений.

8. Выбор оптимальных условий фотометрических измерений – длина волны, материал и толщина кюветы, область оптических плотностей (концентраций).

9. Метод градуировочного графика в прямой фотометрии, его достоинства и недостатки, область применения. Расчет диапазона концентраций для построения градуировочного графика.

10. Метод добавок в прямой фотометрии, его достоинства и недостатки, область применения. Расчет концентрации определяемого вещества. Графический способ определения веществ по методу добавок. Область применения.

11. Дифференциальная фотометрия, принцип метода и его характеристика. Основной закон светопоглощения в дифференциальной фотометрии и физический смысл, входящих в него величин. Относительная оптическая плотность $A_{\text{отн}}$ (A_x). Область применения метода дифференциальной фотометрии.

12. Методы градуировочного графика и стандартного раствора (сравнения) в дифференциальной фотометрии. Выбор длины волны и раствора сравнения для проведения количественных определений. Вид градуировочного графика в дифференциальной фотометрии.

13. Закон аддитивности светопоглощения (свойство аддитивности оптической плотности) и условия его применимости. Фотометрический анализ смесей светопоглощающих веществ: выбор аналитических длин волн, составление необходимых уравнений и расчет концентраций компонентов смеси.

14. Блок- схема фотоэлектроколориметра КФК-2, основные узлы и их характеристика – источник излучения, монохроматор (светофильтры, принцип действия), кюветы, приемник излучения, регистрирующее устройство.

16. Блок-схема однолучевых спектрофотометров СФ-26, СФ-46, Specol 10,11. Характеристика основных узлов – источник излучения, монохроматор (дифракционная решетка – СФ-46, Specol 10. 11, принцип их действия), кюветы, приемник излучения, регистрирующее устройство.

17. Ход выполнения работы.

Р А Б О Т А 1 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА (III) В ВИДЕ КОМПЛЕКСА С СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Железо (III) с сульфосалициловой (2-гидрокси-5-сульфобензойной) кислотой образует комплексный катион моносульфосалицилата железа FeSSal краснофиолетового цвета (I) ($\lambda_{\text{макс}} = 510 \text{ нм}$, $\epsilon = 1800$, $\beta_1 = 1,1 \cdot 10^{14}$) при $\text{pH} = 4,0-8,0$ доминирует комплексный анион дисульфосалицилата железа Fe(SSal)_2^{3-} , а в интервале $\text{pH} = 8,0-11,5$ образуется трисульфосалицилат железа Fe(SSal)_3^{6-} желтого цвета (3) ($\lambda_{\text{макс}} = 416 \text{ нм}$, $\epsilon = 5800$, $\beta_3 = 1,25 \cdot 10^{33}$).

При $\text{pH} > 12$ происходит разложение комплексного соединения с выпадением в осадок гидроксида железа.

Ниже приведена методика определения железа (III) в виде трисульфосалицилатного комплекса методом градуировочного графика.

Приборы и реактивы:

Фотоэлектроколориметр КФК – 2 (рис.18);

Сульфосалициловая кислота, раствор с массовой долей 10 %;

Стандартный раствор соли железа (III) с $T_{\text{Fe}^{3+}} = 0,1 \text{ мг/мл}$;

Аммиак, раствор с массовой долей 10 %;

Кювета , $l = 1 \text{ см}$;

Мерные колбы вместимостью 50 мл, 5 шт.

Методика определения.

Готовят серию стандартных растворов: в 5 мерных колб вместимостью 50 мл вводят 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 мг Fe^{3+} , в каждую колбу прибавляют 3 мл раствора сульфосалициловой кислоты и 20 мл раствора аммиака. Доводят объемы до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

По раствору с максимальной концентрацией соли железа осуществляют выбор светофильтра: измеряют оптическую плотность в области длин волн от 400 до 750 нм, (нулевой раствор - дистиллированная вода), заносят значения оптической плотности в таблицу, строят спектр

λ , нм	400	440	490	540	590	670	750
A							

поглощения $A = f(c_{\text{Fe}^{3+}})$, находят $\lambda_{\text{макс}}$. Выбирают соответствующий этой длине волны светофильтр.

На выбранном светофильтре измеряют оптическую плотность всех стандартных растворов, результаты измерений вносят в таблицу. По результатам измерений строят градивочный график зависимости $A = f(c_{\text{Fe}^{3+}})$.

№ станд.р-ра	1	2	3	4	5	
m Fe^{3+} , мг	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	$m_x =$
Значения A						$A_x =$

К исследуемому раствору (к контрольной задаче) добавляют в той же последовательности и в тех же количествах сульфосалициловую кислоту и раствор аммиака, доводят раствор до метки и измеряют его оптическую плотность (нулевой раствор - дистиллированная вода).

Пользуясь градивочной зависимостью, находят концентрацию железа (III) в исследуемом растворе, значение записывают в таблицу.

Р А Б О Т А 2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ (II) В РАСТВОРАХ

Метод основан на измерении оптической плотности аммиачных комплексов меди (II), обладающих интенсивной сине-фиолетовой окраской.

Процесс взаимодействия ионов меди с аммиаком носит ступенчатый характер:



Так как устойчивость образующихся комплексов различна ($\lg\beta_1=3,99$; $\lg\beta_2 =7,33$; $\lg\beta_3 = 10,16$; $\lg\beta_4 = 13,03$, где β - константа устойчивости), то в растворе будет находиться смесь нескольких аммиакатов меди, количественное соотношение которых зависит от концентрации аммиака, присутствующего в растворе. Для смещения равновесия комплексообразования в сторону образования преимущественно тетрааммиаката, берут избыток аммиака. Молярный коэффициент поглощения тетрааммиаката меди при $\lambda = 640$ нм равен $1 \cdot 10^2$.

Приборы и реактивы

Фотоэлектроколориметр КФК-2 (рис.18), ФЭК 56М (рис.19);

Стандартный раствор соли меди с $T_{Cu^{2+}} = 0,005$ г/мл;

Аммиак, раствор с массовой долей 5 %;

Кюветы, $l=2$ см;

Колбы мерные вместимостью 100 мл, 6 шт.

Методика определения

В пять мерных колб вместимостью 100 мл вносят 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05 г Cu^{2+} , приливают цилиндром 10 мл раствора аммиака, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Производят выбор светофильтра (см. работу №1) и на выбранном светофильтре проводят измерение оптической плотности стандартных растворов и контрольной пробы.

По полученным данным строят градуировочную зависимость $A = f(c)$, по которой находят концентрацию меди в контрольной задаче.

РАБОТА 3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ (III) МЕТОДОМ ДОБАВОК

Определение основано на измерении оптической плотности окрашенного комплекса алюминия (III) с ауристрикарбоновой кислотой (алюминоном) в слабокислом буферном растворе. Образующийся в результате реакции продукт представляет собой ярко-красный лак (коллоидный раствор), устойчивость которого (и воспроизводимость результатов) зависят от условий проведения реакции - в особенности от pH, температуры и времени созревания комплекса в исследуемой пробе и в пробе с добавкой известного количества стандартного раствора Al(III).

Приборы и реактивы

Фотозлектроколориметр КФК-2, ФЭК 56М (рис.18, 19);

Стандартный раствор соли алюминия с $T(\text{Al}^{3+}) = 0,002$ мг/мл;

Алюминон в ацетатном буферном растворе, pH = 4,4;

Баня водяная;

Кюветы, $l = 3$ см;

Мерные колбы вместимостью 50 мл, 4 шт.

Методика определения

Анализируемый раствор, содержащий неизвестное количество Al^{3+} , разбавляют дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 250 мл и перемешивают (р-р №1). В мерных колбах вместимостью 50 мл готовят следующие растворы: в колбы №№ 2, 3 и 4 помещают с помощью пипетки по 10 мл анализируемого раствора (см. табл.). В колбы №1, № 3 и

№4 колбы, прибавляют соответственно 2,0 и 4,0 мл стандартного раствора Al^{3+} (Vдоб.) и во все колбы добавляют по 10 мл алюминона.

№колбы	Vраствора(№1)	Vст.раствора, мл.	V алюминона, мл.
1	0	0	5
2	10,0	0	5
3	10,0	2,0	5
4	10,0	4,0	5

Во всех колбах доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Все колбы одновременно помещают в кипящую водяную баню на 5 мин., а затем одновременно переносят все колбы в холодную баню с водопроводной водой и охлаждают до комнатной температуры (уровень раствора в колбах установится на метке). Производят выбор светофильтра, строят спектр поглощения, выбирают аналитическую длину волны, измеряют оптическую плотность всех растворов относительно нулевого (колба №1). Результаты заносят в таблицу.

№ колбы	A	$m_{Al^{3+}}$
2	$A_x =$	$\bar{m}_x =$
3	$A_{x+2} =$	$m_{x+2} =$
4	$A_{x+4} =$	$m_{x+4} =$

Вычисляют неизвестную концентрацию или массу Al^{3+} в

$$\text{анализируемом растворе по формуле } m_x = \frac{A_x \cdot m_{доб}}{A_{x+доб} - A_x} = \frac{A_x \cdot V \cdot T}{A_{x+доб} - A_x}$$

и графическим методом (разд.1.1.2), после чего находят среднее значение \bar{m}_x . с учетом разбавления массу Al^{3+} в анализируемом растворе рассчитывают по формуле:

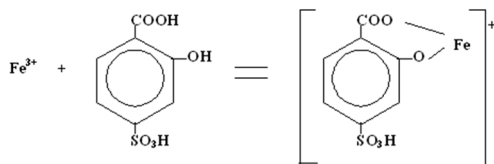
$$m_x = \frac{\bar{m}_x \times 250}{10} \text{ (мкг)}$$

Р А Б О Т А 4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА (III) ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

Ион железа (III) образует с сульфосалициловой кислотой внутрикомплексные соединения различного цвета в зависимости от pH среды. При $\text{pH}=1,8\div 2,5$ образуется окрашенный в фиолетово-розовый цвет комплексный катион моносульфосалицилата железа $[\text{FeSal}]^+$. В интервале $\text{pH}=4\div 8$ образуется комплексный анион дисульфосалицилата железа $[\text{Fe}(\text{Sal})_2]^-$ красно-бурого цвета. В щелочной среде при $\text{pH}=8\div 12$ образуется также анионный комплекс трисульфосалицилата железа $[\text{Fe}(\text{Sal})_3]^{3-}$, окрашенный в желтый цвет. При $\text{pH} > 12$ сульфосалицилат железа разлагается с выделением осадка.

Образующиеся соединения моно- и трисульфосалицилата железа имеют максимум поглощения при $\lambda = 510$ и 416 нм соответственно. чувствительность обнаружения железа в виде $[\text{Fe}(\text{Sal})_3]^{3-}$ равна $0,04$ млн-1.

Определение железа (III) в данной работе основано на образовании комплекса в кислой среде ($\text{pH}=1,8\div 2,5$) фиолетового цвета. Закон Бугера–Ламберта–Бера соблюдается в интервале концентраций ($10^{-3} - 10^{-2}$) мг/мл.



Для определения железа (III) снимают спектр поглощения сульфосалицилатного комплекса железа, выбирают аналитическую длину волны и определяют содержание железа (III) в анализируемом растворе дифференциальным методом.

Приборы и реактивы

Фотоэлектроколориметр КФК–2 ФЭК, 56М (Рис.18,19);

Стандартный раствор соли железа (III) с $T_{\text{Fe}^{3+}} = 0,1$ мг/мл;

Сульфосалициловая кислота, раствор с массовой долей 10%;

Серная кислота, раствор с молярной концентрацией 1 моль/л;

Кюветы, $l = 3$ см;

Мерные колбы вместимостью 100 мл, 5 шт.

Методика определения

Готовят пять стандартных растворов, содержащих 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 мг соли железа (III) в мерных колбах вместимостью 100мл. В каждую колбу добавляют 5 мл сульфосалициловой кислоты, 1мл 1М раствора H_2SO_4 и доводят до метки дистиллированной водой.

Снимают спектр поглощения, для этого измеряют оптическую плотность стандартного раствора с максимальной концентрацией Fe(III) относительно раствора с минимальной концентрацией при длинах волн в видимой области спектра (от 400 до 750 нм), строят график $A_{\text{омн.}} = f(\lambda)$ и выбирают аналитическую длину волн. Измеряют оптические плотности

№ станд.р-ра	1	2	3	4	5
m Fe ³⁺ , мг	0.2	0,4	0,6	0,8	1,0
Значения А					

стандартных растворов с большей концентрацией относительно раствора с меньшей концентрацией и заносят результаты в таблицу.

Измеряемый р-р Р-р сравнения (C_0)	C_2	C_3	C_4	C_5	C_x
C_1	$A_{2/1} =$	$A_{3/1} =$	$A_{4/1} =$	$A_{5/1} =$	$A_{x/1} =$
C_2		$A_{3/2} =$	$A_{4/2} =$	$A_{5/2} =$	$A_{x/2} =$
C_3			$A_{4/3} =$	$A_{5/3} =$	$A_{x/3} =$
C_4				$A_{5/4} =$	$A_{x/4} =$

Для всех десяти измерений вычисляют факторы пересчёта F и находят \bar{F} .

$$F_i = \frac{c_i - c_0}{A_{i/0}} \quad \text{или} \quad F_i = \frac{m_i - m_0}{A_{i/0}}; \quad \bar{F} = \frac{\Sigma F}{n}$$

где c_0 , m_0 – концентрация или содержание Fe^{3+} в растворе сравнения;

c_i , m_i – концентрация или содержание Fe^{3+} измеряемого стандартного раствора;

c_x , m_x – концентрация или содержание Fe^{3+} исследуемого раствора;

$A_{i/0}$ – относительная оптическая плотность;

n – число измерений.

К исследуемому раствору (контрольная задача), содержащему неизвестное количество соли Fe(III) в мерной колбе добавляют те же реагенты, что и при приготовлении стандартных растворов, доводят до метки водой и перемешивают. Полученный окрашенный раствор фотометрируют относительно растворов сравнения, результаты помещают в последнюю графу таблицы. Для каждого измерения рассчитывают содержание железа (III) $c_x = \bar{F} \cdot A_{x/0} + c_0$ или $m_x = F \cdot A_{x/0} + m_0$ и находят среднее значение c_x или m_x .

После чего определяют содержание Fe(III) графическим способом (разд.1.1.3).

Р А Б О Т А 5 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ (II) ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

Определение основано на образовании окрашенного комплекса меди (II) с аммиаком:



Закон Бугера–Ламберта–Бера соблюдается в широком интервале концентраций. Снимают спектр поглощения комплекса, выбирают

аналитическую длину волны и определяют содержание Cu(II) в анализируемом растворе дифференциальным методом.

Приборы и реактивы

Фотоэлектродетектор КФК-2, ФЭК 56М (рис.18,19);

Стандартный раствор соли меди (II) с $T_{Cu^{2+}} = 0,005$ г/мл;

Аммиак, раствор с массовой долей 5 %;

Кюветы, $l = 3$ см;

Мерные колбы вместимостью 100 мл, 5 шт.

Методика определения

В пять мерных колб вместимостью 100 мл вносят 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05 г Cu (II), приливают цилиндром 15мл аммиака с $\omega = 5\%$, доводят до метки дистиллированной водой.

Снимают спектр поглощения, для этого измеряют оптическую плотность стандартного раствора с максимальной концентрацией аммиака меди относительно раствора с минимальной концентрацией при всех длинах волн в видимой области спектра, заносят результаты в таблицу:

№ станд.р-ра	1	2	3	4	5
m Fe ³⁺ , мг	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Значения A					

строят график $A_{опт.} = f(\lambda)$ и выбирают аналитическую длину волн. Измеряют оптические плотности стандартных растворов с большей концентрацией относительно раствора с меньшей концентрацией и заносят результаты в таблицу.

Для всех десяти измерений вычисляют факторы пересчёта F и находят \bar{F} .

$$F_i = \frac{c_i - c_0}{A_{i/0}} \quad \text{или} \quad F_i = \frac{m_i - m_0}{A_{i/0}}; \quad \bar{F} = \frac{\Sigma F}{n}$$

где c_0 , m_0 – концентрация или содержание Cu^{2+} в растворе сравнения;

c_i , m_i – концентрация или содержание Cu^{2+} измеряемого стандартного раствора;

c_x , m_x – концентрация или содержание Cu^{2+} исследуемого раствора;

$A_{i/0}$ – относительная оптическая плотность;

n – число измерений.

Измеряемый р-р р-р сравнения (C_0)	C_2	C_3	C_4	C_5	C_x
C_1	$A_{2/1} =$	$A_{3/1} =$	$A_{4/1} =$	$A_{5/1} =$	$A_{x/1} =$
C_2		$A_{3/2} =$	$A_{4/2} =$	$A_{5/2} =$	$A_{x/2} =$
C_3			$A_{4/3} =$	$A_{5/3} =$	$A_{x/3} =$
C_4				$A_{5/4} =$	$A_{x/4} =$

К исследуемому раствору (контрольная задача), содержащему неизвестное количество соли Cu^{2+} в мерной колбе добавляют те же реагенты, что и при приготовлении стандартных растворов, доводят до метки водой и перемешивают. Полученный окрашенный раствор фотометрируют относительно растворов сравнения, результаты помещают в последнюю графу таблицы. Для каждого измерения рассчитывают содержание меди (II) $c_x = \bar{F} \cdot A_{x/0} + c_0$ или $m_x = F \cdot A_{x/0} + m_0$ и находят среднее значение c_x или m_x .

После чего определяют содержание Cu^{2+} графическим способом (разд.1.1.3).

РАБОТА 6 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА (VII)

Метод основан на измерении оптической плотности интенсивно окрашенных растворов перманганата калия. Наличие в растворах

перманганата калия различных форм этого соединения вызывает отклонение от основного закона светопоглощения. Поэтому для определения применяют метод двусторонней дифференциальной спектрофотометрии с предварительным выбором аналитической длины и оптимального нулевого раствора.

Приборы и реактивы

Спектрофотометр Spеkol–10, 11, СФ–26, СФ–46 (Рис.14-17)

Стандартный раствор перманганата калия с $T_{Mn^{7+}} = 1$ мг/мл;

Кюветы кварцевые прямоугольные для спектрофотометра;

Мерные колбы вместимостью 100 мл, 6 шт.

Методика определения

В 6 мерных колб вместимостью 100 мл вносят 1, 2, 3, 4, 5, 6 мг Мп (VII) в виде раствора $KMnO_4$ и доводят до метки дистиллированной водой. Снимают спектр поглощения раствора с максимальной концентрацией относительно раствора с минимальной концентрацией в видимой области спектра и выбирают аналитическую длину волны.

Выбор оптимального нулевого раствора

Оптимальным нулевым раствором будет тот, для которого произведение εc_0 максимально. Для его нахождения измеряют оптическую плотность каждого стандартного раствора по отношению к предыдущему, для каждого измерения вычисляют текущее значение $\varepsilon = \frac{A_i}{\Delta c}$ и заносят в таблицу.

Концентрация измеряемого раствора	Концентрация раствора сравнения	A_i	ε	εc_0
$c_2 =$	$c_1 =$			
$c_3 =$	$c_2 =$			
$c_4 =$	$c_3 =$			
$c_5 =$	$c_4 =$			
$c_6 =$	$c_5 =$			

Построение градуировочного графика

Измеряют оптические плотности всей серии стандартных растворов по отношению к выбранному нулевому раствору. Если концентрация измеряемого раствора меньше концентрации нулевого раствора, то поступают следующим образом: по измеряемому раствору настраивают «0» шкалы прибора, а затем измеряют оптическую плотность нулевого раствора и берут её со знаком минус. Результаты измерения заносят в таблицу и строят градуировочный график в координатах $A - c$. (рис. 22)

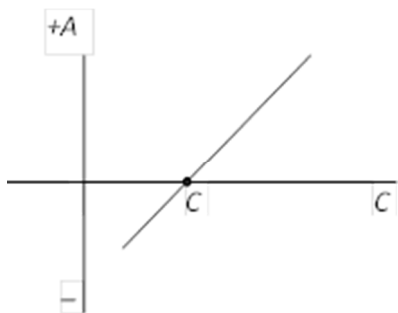


Рис. 22 Градуировочный график при определении марганца (VII)

Измеряют оптическую плотность контрольной задачи по отношению к оптимальному нулевому раствору и по графику находят концентрацию Mn (VII).

РАБОТА 7 СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА (III) И ТИТАНА (IV) ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ

Определение основано на определении оптической плотности окрашенных комплексных соединений железа (III) и титана (IV) с сульфосалициловой кислотой при $pH = 6,0$. По оптической плотности стандартных растворов этих комплексных соединений, измеренной при аналитической длине волны, вычисляют соответствующие молярные коэффициенты поглощения, измеряют оптическую плотность

анализируемого раствора, содержащего Fe(III) и Ti(IV) и вычисляют содержание компонентов, используя закон аддитивности оптических плотностей.

Приборы и реактивы

Спектрофотометр Spekol-10, 11, СФ – 26, СФ – 46 (Рис.14-17);

Стандартный раствор соли железа (III) с $T_{Fe^{3+}} = 0,1$ мг/мл;

Стандартный раствор соли титана (IV) с $T_{TiO_2} = 0,0799$ мг/мл;

Ацетатный буферный раствор, pH = 6,0;

Сульфосалициловая кислота, раствор с массовой долей 10%.

Методика определения

В мерных колбах вместимостью 100мл готовят стандартные растворы комплексных соединений железа (III) и титана (IV), а также раствор сравнения в соответствии с таблицей

Таблица

№ колбы	V ст. раствора Fe ³⁺ , мл	V ст. раствора Ti ⁴⁺ , мл	V сульфосалициловой кислоты, мл	V буферного раствора ,мл
1	10.0	0	5.0	25
2	0	5.0	5.0	25
3	0	0	5.0	25

Стандартные растворы Fe(III) и Ti(IV) и сульфосалициловой кислоты отбирают с помощью бюретки, буферный раствор с помощью цилиндра и доводят до метки дистиллированной водой.

Снимают спектры поглощения полученных растворов окрашенных компонентов относительно раствора сравнения (в колбе №3), начиная с $\lambda = 350$ нм через 10 нм до $\lambda = 550$ нм. Полученные данные помещают в таблицу и строят график $A = f(\lambda)$ (разд.1.2).

$\lambda, \text{нм}$	$A_{\text{Fe}^{3+}}$	A_{TiO_2}	$\Delta A_i = A_{\text{Fe}^{3+}} - A_{\text{TiO}_2}$
350			
360			
...			
550			

При выбранных аналитических длинах волн определяют оптическую плотность исследуемого раствора, содержащего неизвестное количество Fe^{3+} и TiO_2 , прибавив предварительно 5мл сульфосалициловой кислоты, 25мл буферного раствора и доведя объем до метки дистиллированной водой. Полученные данные помещают в таблицу.

Таблица

Растворы	$\lambda_1, \text{нм}$	$\lambda_2, \text{нм}$
Ст.раствор соли Fe(III)	$A_{\text{Fe}^{3+}}(\lambda_1) =$	$A_{\text{Fe}^{3+}}(\lambda_2) =$
Ст.раствор соли Ti (IV)	$A_{\text{TiO}_2}(\lambda_1) =$	$A_{\text{TiO}_2}(\lambda_2) =$
Контр. задача (смесь Fe и TiO ₂)	$A_{\text{смеси}}(\lambda_1) =$	$A_{\text{смеси}}(\lambda_2) =$

Вычисления.

1. Вычисляют молярную концентрацию стандартных растворов, находящиеся в мерных колбах 1 и 2.

$$C_{M(\text{Fe}^{3+})} = \frac{10.0 \cdot 0.1}{100 \cdot 55.85} \quad (\text{моль/л});$$

$$C_{M(\text{TiO}_2)} = \frac{5.0 \cdot 0.07990}{100 \cdot 79.90} \quad (\text{моль/л});$$

2. По значениям оптической плотности стандартных растворов для λ_1 и λ_2 вычисляют молярные коэффициенты поглощения этих комплексов, используя основной закон светопоглощения.

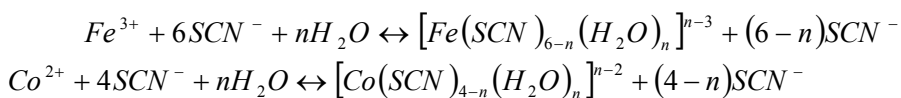
3. По результатам измерения оптической плотности контрольной задачи при выбранных длинах волн составляют два уравнения аддитивности оптической плотности: (разд. 1.2).

$$\begin{cases} A_{cm\lambda_1} = (\varepsilon_{1\lambda_1}c_1 + \varepsilon_{2\lambda_1}c_2) \cdot l \\ A_{cm\lambda_2} = (\varepsilon_{1\lambda_2}c_1 + \varepsilon_{2\lambda_2}c_2) \cdot l \end{cases}$$

Решая совместно эти уравнения, находят $C_{Fe^{3+}}$ и C_{TiO_2} (в моль/л), а затем массы Fe^{3+} и TiO_2 в исследуемой пробе (мг).

РАБОТА 8 СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА (III) И КОБАЛЬТА (II) ПРИ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ ¹

Определение основано на измерении оптической плотности роданидных комплексов солей железа (III) и кобальта (II) в водно-ацетатном растворе. В водных растворах ионы Fe(III) и Co(II) образуют с роданид-ионами аквакомплексы переменного красного и розового цвета.



Спектры поглощения таких соединений имеют размытые максимумы, чаще всего накладывающиеся друг на друга, что приводит к получению невоспроизводимых результатов. В ацетоновых или водно-ацетоновых средах образуются роданидные комплексы $[Fe(SCN)_3]^0$ и $[Co(SCN)_4]^{2-}$ соответственно красного и синего цвета. По оптической плотности стандартных растворов этих соединений, измеренной на

¹ Рекомендуется для направления подготовки, «Химическая технология», «Химия»

аналитической длине волны, вычисляют молярные коэффициенты поглощения, измеряют оптическую плотность анализируемого раствора и вычисляют содержание компонентов, используя закон аддитивности оптических плотностей.

Приборы и реактивы

Спектрофотометр Spekol –10,11, СФ – 26, СФ – 46 (рис.14-17);

Стандартный раствор соли железа (Ш) с $T_{Fe^{3+}} = 0.02$ мг/мл;

Стандартный раствор соли Co(II);

Хлороводородная кислота, раствор с молярной концентрацией 2 моль/л;

Роданид калия (аммония), раствор с молярной концентрацией 4 моль/л;

Ацетон;

Кюветы кварцевые прямоугольные для спектрофотометра с $l=1\text{ см}$;

Колбы мерные вместимостью 25 мл, 3 шт.

Методика определения

В мерных колбах вместимостью 25 мл готовят стандартные растворы комплексных соединений железа (Ш), кобальта (II) и раствор сравнения в соответствии с таблицей.

Таблица

№ колбы	V ст. раствора Fe^{3+} , мл	V ст. раствора Co^{2+} , мл	V р-ра HCl, мл	V р-ра NH_4SCN , мл	V ацетона, мл
1	5.0	0	1.5	1.0	10
2	0	5.0	1.5	1.0	10
3	0	0	6.5	1.0	10

Стандартные растворы солей Fe^{3+} , Co^{2+} и HCl отбирают с помощью бюретки, раствор NH_4SCN и ацетон с помощью цилиндров и доводят до метки дистиллированной водой.

Снимают спектры поглощения полученных растворов окрашенных веществ относительно раствора сравнения (в колбе №3) начиная с $\lambda = 400$ нм через 10 нм до $\lambda = 650$ нм. Полученные данные помещают в таблицу и наносят на график $A = f(\lambda)$ (разд.1.2). Выбирают аналитические длины волн и измеряют оптическую плотность исследуемого раствора. Для этого в мерную колбу, содержащую неизвестные количества Fe^{3+} и Co^{2+} прибавляют 1мл 2н раствора HCl , 1мл 4М раствора NH_4SCN , 10мл ацетона и доводят дистиллированной водой до метки. Полученные данные помещают в таблицу (см. работу №7)

Вычисления:

1. Вычисляют молярную концентрацию стандартных растворов, находящихся в мерных колбах 1 и 2.

$$c_M = \frac{V_{\text{ст.р.}} \cdot T_{\text{ст.р.}} \cdot 1000}{V_{\text{м.к.}} \cdot M_r}$$

2. По значениям оптической плотности стандартных растворов для λ_1 и λ_2 вычисляют молярные коэффициенты поглощения этих комплексов, используя основной закон светопоглощения.

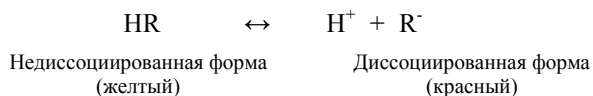
3. Составляют два уравнения аддитивности оптической плотности для контрольной задачи при выбранных длинах волн λ_1 и λ_2 . Решая совместно эти уравнения находят $c(\text{Fe}^{3+})$ и $c(\text{Co}^{2+})$ в моль/л, а затем массы Fe^{3+} и Co^{2+} в исследуемой пробе (мг).

РАБОТА 9 СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ ФЕНОЛОВОГО КРАСНОГО²

Феноловый красный (фенолсульффталеин) - слабая органическая кислота используется как кислотно-основной индикатор. В кислой среде

² Рекомендуется для направления подготовки «Химия»

имеет желтую окраску, в щелочной - красную.



При увеличении рН раствора возрастает доля диссоциированной формы, при уменьшении рН – возрастает доля недиссоциированной формы фенолового красного. Таким образом, растворы с определенными значениями рН могут содержать смесь диссоциированной и недиссоциированной форм.

Для определения K_D фенолового красного снимают спектры поглощения при различных значениях рН. Выбирают аналитическую длину волны, при которой разность оптических плотностей различных форм реагента будет максимальной.

Для выбранной длины волны определяют оптические плотности недиссоциированной (A_{HR}), диссоциированной формы (A_{R^-}), смешанных форм ($A_{см}$) и строят график зависимости оптической плотности от рН. Кривая имеет 3 участка: участок 1 в области небольших значений рН, где не происходит диссоциация, участок 3 в области высоких значений рН, где реагент находится в полностью диссоциированной форме и участок 2, где существует как недиссоциированные, так и диссоциированные формы фенолового красного (рис.7).

Перпендикуляр, опущенный из середины участка 2 на ось абсцисс дает численное значение рН=рК.

Приборы и реактивы

Спектрофотометр СФ – 26 или СФ – 46, Spekol 10,11 (Рис.14-17);

Стандартный раствор фенолового красного с массовой долей $\omega=0,1\%$;

Буферные растворы с рН = 5; 6; 6,5; 6; 7; 7,5; 8; 9; 10;

Мерные колбы вместимостью 50 мл, 8 шт;

Кюветы, $l = 1$ см.

Методика определения

В восемь мерных колб вместимостью 50 мл помещают по 1 мл раствора фенолового красного, по 10 мл буферных растворов с соответствующими значениями рН и доводят до метки дистиллированной водой. Снимают спектры поглощения окрашенных растворов относительно дистиллированной воды в интервале от 400 до 700 нм и помещают результаты в таблицу.

По величине ΔA выбирают аналитическую длину волны. Все значения оптической плотности при этой длине используют для построения графика зависимости $A = f(pH)$ и находят pK . Точные значения K_D и pK находят расчетным способом: для какого-либо значения рН, заданного преподавателем:

Таблица Спектры поглощения фенолового красного

λ , нм	A_{HR} рН = 5	Оптическая плотность						
		рН = 6	рН = 6,5	рН = 7,0	рН = 7,5	рН = 8	рН = 9	рН = 10
400								
410								
420								
..								
. 700								

$$K = \frac{(A_{CM} - A_{HR})}{(A_{R^-} - A_{CM})} [H^+] \quad pK = -\lg \frac{(A_{CM} - A_{HR})}{(A_{R^-} - A_{CM})} + pH$$

Р А Б О Т А 10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ДИССОЦИАЦИИ ТИМОЛОВОГО СИНЕГО³

Тимоловый синий (тимолсульфопталеин) является слабой двухосновной кислотой. При изменении кислотности его водных растворов и интервале значений рН от 1 до 10 их окраска меняется из

³ Рекомендуется для направления подготовки «Химия»

красной в желтую при $\text{pH} \approx 2$, что соответствует диссоциации по первой ступени; из желтой в синюю при $\text{pH} = 8,3$, что соответствует диссоциации по второй ступени:



Максимум поглощения различных форм (H_2R , HR^- , R^{2-}) находятся соответственно, при $\lambda = 555,425$ и 600 нм. Изучая спектры поглощения растворов тимолового синего, имеющих различные значения pH , в интервале 1-7 можно определить первую константу его диссоциации K_1 ; в интервале pH 7-10 – вторую константу K_2 .

Приборы и реактивы

Спектрофотометр СФ-26, СФ-46, Spekol-10, 11 (рис.14-17);

pH-метр (pH-121);

Хлороводородная кислота с молярной концентрацией 0,1 моль/л;

Тимолсульфоталеина раствор с массовой долей 0,25%;

2 серии буферных растворов, имеющих следующие значения pH:

1 серия 1,0; 1,2; 1,5; 1,7; 2,3; 2,9; 4,5; 7,6;

2 серия 7,0; 7,6; 8,0; 8,8; 9,3; 9,6; 10,0; 12,0;

Кюветы, $l=1$ см;

Колбы мерные вместимостью 25 мл, 8 шт;

Стакан химический вместимостью 50 мл, 10 шт

Методика определения

В 8 мерных колб вместимостью 25 мл помещают по 4 мл раствора реагента, добавляют по 10 мл каждого буферного раствора с определенным pH одной из приведенных выше серий, доводят объем до метки колбы дистиллированной водой и тщательно перемешивают. После чего снимают спектр поглощения приготовленных растворов на спектрофотометре и выбирают длину волны, при которой наблюдается наибольшее различие в оптических плотностях с изменением pH.

Измеряют на выбранной длине величины оптических плотностей для всех растворов и заносят результаты в таблицу.

По величине ΔA выбирают аналитическую длину волны. Все значения оптической плотности на этой длине волны используют для построения графика зависимости $A=f(pH)$ и находят pK .

Точное значение K_o и pK находят расчетным способом; для какого-либо значения pH, заданного преподавателем:

Таблица Спектр поглощения тимолового синего

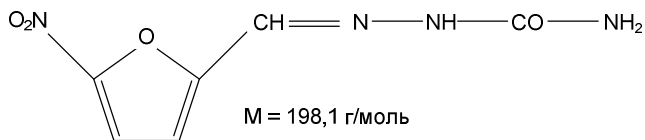
λ , нм	A_{HR}	Оптическая плотность							
		pH=1,0	pH=1,2	pH=1,5	pH=1,7	pH=2,3	pH=2,9	pH=4,5	pH=7,6
400									
410									
420									
.									
700									
λ , нм	pH=7,0	pH=7,6	pH=8,0	pH=8,8	pH=9,3	pH=9,6	pH=10,0	pH=12	
400									
410									
420									
.									
700									

$$K = \frac{(A_{cm} - A_{HR})}{(A_{R^-} - A_{cm})} [H^+]; \quad pK = -\lg \frac{(A_{cm} - A_{HR})}{(A_{R^-} - A_{cm})} + pH$$

РАБОТА 11 ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФУРАЦИЛИНА МЕТОДОМ СТАНДАРТНОЙ ДОБАВКИ⁴

Фурацилин – лекарственное средство противомикробного действия. Жёлтый раствор фурацилина поглощает электромагнитное излучение видимого диапазона:

⁴ Рекомендуется для направления подготовки «Химия»



Цель работы: экспериментальное изучение количественного определения вещества в растворе методом добавок.

Приборы и реактивы

Спектрофотометр Spekol-11 (рис.14-17);

Фурацилина раствор 0,02%. Точную навеску 0,0200 г фурацилина растворяют в 70 – 80 мл воды в мерной колбе вместимостью 100 мл при нагревании на водяной бане при 70 – 80 °С. После охлаждения объем доводят водой до метки ($T=0,2 \text{ мг/мл}$). Раствор устойчив в течение месяца при хранении в темном месте.

Гидроксида натрия раствор, $C=0,5 \text{ М}$;

Кюветы, $l=1 \text{ см}$;

Колбы мерные вместимостью 50 мл, 4 шт;

Пипетка, 10 мл;

Цилиндр, 10 мл

Методика определения

В мерную колбу объемом 50,00 мл получить анализируемый раствор фурацилина. К полученному раствору добавить мерным цилиндром 10 мл 0,5 М раствора NaOH, довести объем раствора до метки дистиллированной водой, перемешать и выдержать в течение 20 мин (задача).

Аликвотную часть полученного раствора (задачи) объемом 10,00 мл поместить в 3 мерные колбы вместимостью 50,00 мл. В одной из колб довести объем до метки дистиллированной водой – исходная проба с содержанием фурацилина m_x ; ко второй и третьей аликвоте добавить 5,00 и 10,00 мл стандартного раствора фурацилина, соответственно и довести

до метки дистиллированной водой (пробы с добавкой $m_{x+\text{доб.1}} = m_x + m_{д1}$ и $m_{x+\text{доб.2}} = m_x + m_{д2}$). Рассчитать массы добавок фурацилина в пробах $m_{д1}$ и $m_{д2}$ и записать их в таблицу:

№ раствора	Масса добавки, $m_{\text{доб.}}$	Пропускание, $T_{x+\text{доб.}}$	$A_{x+\text{доб}}$
1	0		
2			
3			

На фотоколориметре измерить пропускание (%) всех приготовленных растворов последовательно в одной и той же кювете относительно воды (воздуха) при светофильтре 440 нм по шкале пропускания (T_x , $T_{x+д1}$ и $T_{x+д2}$) и записать в таблицу. Измеренные значения пропускания для всех растворов пересчитать в величины оптической плотности (A_x , $A_{x+д1}$ и $A_{x+д2}$) и записать в таблицу. Рассчитать массу определяемого фурацилина в пробах m_{xi} :

$$m_x = \frac{A_x \cdot m_{\text{доб}}}{A_{x+\text{доб}} - A_x} = \frac{A_x \cdot V \cdot T}{A_{x+\text{доб}} - A_x}$$

Рассчитать массу фурацилина (в мкг) в анализируемой задаче с учетом аликвотной части для обеих добавок (m_1 и m_2) по формуле:

$$m_i = m_{xi} \cdot \frac{V_{\text{МК}}}{V_n}$$

Рассчитать абсолютную и относительную погрешности определения содержания фурацилина в пробах при постоянной погрешности измерения пропускания $\Delta T = 0,003$:

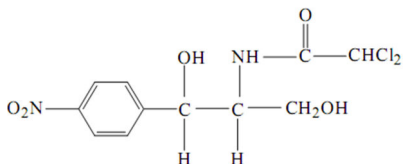
$$\Delta m_{xi} = \frac{m_{\text{доб } i} \cdot \Delta T \cdot | \lg T_x |}{2.3 \cdot T_{x+\text{доб } 1} \cdot (\lg T_x - \lg T_{x+\text{доб } i})^2} \cdot \sqrt{\left(\frac{T_{x+\text{доб } i} \cdot \lg T_{x+\text{доб } i}}{T_x \cdot \lg T_x} \right)^2 + 1}$$

$$\delta_i(\%) = \frac{\Delta m_{xi}}{m_{xi}} \cdot 100$$

На миллиметровой бумаге или в компьютерном варианте построить график для определения фурацилина по методу добавок в координатах $A = f(m)$ и определить массу фурацилина в задаче m_3 (мкг) с учётом аликвоты.

РАБОТА 12 СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЛЕВОМИЦЕТИНА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ⁵

Левомецетин – лекарственное вещество группы антибиотиков, бесцветный раствор которого поглощает электромагнитное излучение УФ диапазона ($\pi \rightarrow \pi^*$ переход бензольного кольца):



$$M = 322,9 \text{ г/моль}$$

Цель работы: экспериментальное изучение прямого фотометрического количественного определения вещества в растворе методами градуировочного графика и стандартного раствора (сравнения).

Приборы и реактивы

Спектрофотометр СФ-46 (рис.14);

Левомецетина раствор, $T=0,3$ мг/мл (точную навеску левомецетина (около 0,03 г) растворяют в 50 мл воды в мерной колбе вместимостью 100 мл при нагревании на водяной бане и после охлаждения объем доводят водой до метки.

Кюветы, $l=1$ см;

⁵ Рекомендуется для направления подготовки «Химия»

Колбы мерные вместимостью 50 мл, 6 шт;

Пипетка, 10 мл;

Методика определения

В мерных колбах объемом 50,00 мл приготовить 5 стандартных растворов с содержанием левомицетина 0,30; 0,60; 0,90; 1,20 и 1,50 мг для чего: рассчитать объемы исходного раствора левомицетина ($T_{\text{исх}} = 0,30$ мг/мл), необходимые для приготовления стандартных растворов. Поместить с помощью пипетки рассчитанные объемы исходного раствора левомицетина в мерные колбы, довести до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать.

Рассчитать массовую (мг/мл) и молярную (моль/л) концентрации левомицетина в приготовленных стандартных растворах, рассчитанные величины записать в таблицу.

Для стандартного раствора с содержанием левомицетина 0,90 мг на спектрофотометре измерить оптическую плотность A относительно воды (в рабочей кювете раствор левомицетина, в кювете сравнения дистиллированная вода) в интервале длин волн $220 \div 350$ нм через каждые 10 нанометров и полученные данные записать в таблицу:

$\lambda, \text{нм}$	220	230	240	250	260	270	280	290	300	310	320	330	340	350
A														

Используя данные таблицы построить спектр поглощения левомицетина на миллиметровой бумаге или в компьютерном варианте в координатах $A-f(\lambda)$ и выбрать аналитическую длину волны λ_{max} . При выбранной длине волны λ_{max} измерить оптическую плотность всех пяти стандартных растворов левомицетина относительно воды и полученные результаты записать в таблицу:

№ стандарт. раствора левомецетина а	Объём исходного раствора левомецетина V, мл	Масса левомецетина в стандарт. растворе m, мг	Концентрация левомецетина в стандарт. растворе, С		Оптическая плотность стандарт. раствора, А	Концентрация левомецетина в задаче по методу сравнения C_i , мг/мл
			мг/мл	моль/л		
1						
2						
3						
4						
5						
Контрольная задача						$\bar{C} =$

По полученным данным на миллиметровой бумаге или в компьютерном варианте построить градуировочный график в координатах $A = f(C)$ и $A = f(m)$. Из графика, построенного в координатах $A = f(C)$, рассчитать молярный коэффициент поглощения левомецетина.

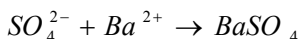
В мерную колбу объёмом 50,00 мл получить у лаборанта контрольную задачу левомецетина, довести до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать. Измерить оптическую плотность полученного раствора (задачи) при аналитической длине волны λ_{\max} (среднее значение из трёх измерений) относительно воды и по градуировочному графику, построенному в координатах $A = f(m)$, определить массу левомецетина в задаче m_1 (мг).

Рассчитать концентрацию левомецетина (мг/мл) в мерной колбе с задачей по методу сравнения, используя в качестве раствора сравнения каждый из пяти стандартных растворов левомецетина, и полученные данные записать в таблицу 2. Рассчитать массу левомецетина в задаче (m_2 , мг) по полученному среднему значению концентрации C и рассчитать массу левомецетина в задаче (m_3 , мг) по градуировочной зависимости.

РАБОТА 13 . ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТОВ ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В работе используют реакцию образования дисперсной системы – малорастворимого в кислых растворах сульфата бария,

$$PP_{BaSO_4} = 1.1 \cdot 10^{-10}$$



Для обеспечения избирательности определения сульфатов относительно карбонатов, фосфатов, хроматов реакцию проводят в кислой среде.

Приборы и реактивы

Нефелометр ЛМФ – 72, фотоэлектроколориметр КФК – 2 (рис.18);

Сульфата натрия стандартный раствор с $T = 0,2$ мг/мл (0,8872 г прокаленного Na_2SO_4 растворяют в колбе вместимостью 1000 мл.)

Рабочий раствор сульфата натрия $T_{SO_4^{2-}} = 0.01$ мкг/мл (готовят разбавлением стандартного раствора в 20 раз;

Хлорид бария, раствор с массовой долей $\omega = 10\%$;

Раствор электролита $NaCl + HCl$ (240 г $NaCl + 20,5$ мл HCl с $\rho = 1,17$ г/см³ в 1000 мл раствора);

Кюветы, $l = 5$ см;

Мерные колбы вместимостью 100 мл, 6 шт.

Методика определения

В мерные колбы вместимостью 100 мл вносят 2; 4; 8; 12; 20 мл рабочего раствора сульфата натрия. В каждую колбу приливают по 20 мл раствора электролита и соответственно 38, 36, 32, 28, 20 мл дистиллированной воды, перемешивают круговым вращением колбы. Затем приливают 15 мл раствора хлорида бария, перемешивают,

доводят объем раствора до метки и снова тщательно перемешивают. Через 5 мин измеряют оптическую плотность стандартных растворов по отношению к раствору сравнения в порядке понижения концентрации в кюветах, используя синий светофильтр. Раствор сравнения готовят аналогично стандартным в колбе вместимостью 100 мл без сульфата натрия. Строят градуировочный график

$$A = f(C_{SO_4^{2-}} \text{ мг / мл})$$

Контрольную пробу доводят до метки дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 100 мл. Из полученного раствора отбирают три аликвотные части по 10 мл в мерные колбы и готовят, как указано выше, суспензии, а затем измеряют оптическую плотность. По среднему значению A , пользуясь градуировочным графиком, находят концентрацию SO_4^{2-} - ионов в исследуемом растворе.

5 ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО ЭМИССИОННОМУ АНАЛИЗУ. ПЛАМЕННАЯ ФОТОМЕТРИЯ

5.1 Допуск к работам по эмиссионному анализу

1. Эмиссия. Возникновение эмиссионных спектров.
2. Приборы в эмиссионном анализе.
3. Пламенная фотометрия – процессы, происходящие в пламени при введении в него вещества. Возбуждение атомов - условие возникновения излучения света. Спектры излучения.
4. Качественный эмиссионный анализ. Метод «последней линии».
5. Зависимость между интенсивностью излучения и концентрацией элементов в растворе. Уравнение Ломакина-Шейбе.
6. Явление самопоглощения.
7. Какие химические элементы можно определять методом фотометрии пламени и почему?

8. Основные узлы пламенного фотометра
9. Ход работы.

Р А Б О Т А 14 Определение калия и натрия в пробах водопроводной воды методом добавок

Водопроводная вода имеет сложный катионный и анионный состав, оказывающий влияние на излучение определяемых ионов. Для получения достоверных результатов используют метод добавок, позволяющий создать одинаковый солевой состав в исследуемом растворе и растворе сравнения. Кроме того, необходимым условием является строгое соблюдение линейной зависимости величины фототока от концентрации определяемого элемента. Поэтому работа проводится в два этапа: проверка линейности фототока от концентрации и собственно определение содержания K^+ и Na^+ в пробах.

Приборы и реактивы

Пламенный фотометр ПАЖ-1 (Рис.20);

Стандартный раствор KCl , $T_{K^+} = 0,1$ мг/мл ;

Стандартный раствор $NaCl$, $T_{Na^+} = 0,25$ мг/мл;

Кюветы, 7 шт.

Мерные колбы вместимостью 100 мл, 8 шт.

Методика определения

Для проверки линейности фототока от концентрации готовят стандартные растворы: в 5 мерных колб вместимостью 100 мл помещают по 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 мл стандартного раствора хлорида натрия и по 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мл стандартного раствора хлорида калия, и доводят до метки дистиллированной водой.

Устанавливают светофильтр на определение натрия (левая боковая панель прибора). По эталонным растворам (колбы 1-5) подбирают диапазон измерений следующим образом. По раствору с максимальным

содержанием металлов выбирают чувствительность таким образом, чтобы показание прибора соответствовало 80-90 единицам шкалы. Корректируют нулевое положение стрелки по дистиллированной воде, после чего измеряют и заносят в таблицу значения интенсивности излучения стандартных растворов, строят градуировочную зависимость.

№ колбы	V станд. раствора NaCl, мл	Показания прибора n_{NaCl}	V станд. раствора KCl, мл	Показания прибора n_{KCl}
1	1		2	
2	2		4	
3	4		6	
4	6		8	
5	8		10	

Для определения ионов калия и натрия в водопроводной воде методом добавок в три мерные колбы вместимостью 100 мл помещают водопроводную воду и добавки согласно таблице.

№ колбы	V воды, мл	V добавки ст. раствора, мл		Показание прибора, n								
		NaCl	KCl	n_1	n_2	n_3	\bar{n}_{Na^+}	n_1	n_2	n_3	\bar{n}_{K^+}	
6	100	0	0									
7	95	3,0	2,0									
8	90	6,0	4,0									

После чего измеряют интенсивность излучения растворов водопроводной воды с добавками (колбы 6-8). Замеры повторяют несколько раз, вычисляют среднее значение и результаты заносят в таблицу.

Переключают светофильтр на определение калия, находят диапазон измерений для стандартных растворов (колбы 1-5) и в этих условиях фотометрируют растворы (колбы 6-8).

Определение содержания ионов K^+ и Na^+ проводят расчетным и графическим методами, выражая концентрацию в мкг/л (разд.1.1.2).

РАБОТА 15 ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ МЕТОДОМ ПЛАМЕННОЙ ФОТОМЕТРИИ

Определение основано на измерении интенсивности излучения, испускаемого атомами вещества под воздействием внешнего возбуждения. Источником возбуждения является пламя. Интенсивность излучения, пропорциональная концентрации излучающего вещества, измеряется фотоэлектрическим методом.

Приборы и реактивы:

Пламенный фотометр ПАЖ-1 (рис.20);

Стандартный раствор KCl с $T_{K^+} = 0,25$ мг/мл;

Кюветы, 7 шт.;

Мерные колбы вместимостью 100 мл, 6 шт.;

Методика определения

В мерных колбах вместимостью 100 мл готовят серию стандартных растворов, содержащих 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 2,50 мг ионов калия. Доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор исследуемой пробы также доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Приготовленные растворы наливают в кюветы. По раствору с максимальным содержанием калия выбирают чувствительность таким образом, чтобы показания прибора соответствовали 80 - 90 единицам шкалы. Корректируют нулевое положение стрелки по дистиллированной воде, после чего измеряют интенсивность излучения стандартных растворов, начиная с раствора с наименьшей концентрацией, затем анализируют контрольную пробу. Повторяют измерения, начиная с растворов меньшей концентрации и кончая максимальной. Показания прибора снимают через 10 с после

погружения капилляра в раствор. Результаты вносят в таблицу и вычисляют среднее арифметическое из двух показаний для каждого раствора.

№ колбы	V станд. раствора, мл	m_k^+ , мг	Показания прибора		
			n_1	n_2	\bar{n}
1	2	0,5			
2	4	1,0			
3	6	1,5			
4	8	2,0			
5	10	2,5			
6	V_x	m_x			

Обработав полученные данные по уравнению регрессии с использованием ЭВМ, получают функцию, формально связывающую концентрацию (массу) со значением фототока $n=f(c)$ или $n=f(m)$. По полученному уравнению $n = ac + b$ вводят графическую зависимость и откладывают экспериментальные точки на этой зависимости и находят C_x или m_x .

6 Тестовые задания по оптическим методам анализа

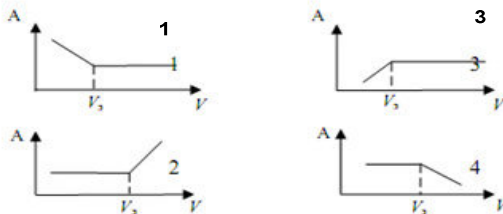
- 1 В основе эмиссионного спектрального анализа лежит:
 - а) способность молекул поглощать электромагнитное излучение;
 - б) способность атомов в возбуждённом состоянии излучать энергию;
 - в) измерение показателя преломления веществ
- 2 Разновидность эмиссионного метода спектрального анализа:
 - а) стандартные серии
 - б) фотометрия пламени;
 - в) фотоколориметрический метод
- 3 В основе принципа работы пламенного фотометра лежит уравнение Планка:
 - а) $J_0 = J_a + J$;
 - б) $E_1 - E_2 = h\nu$;
 - в) $E_2 - E_1 = h\nu$;
- 4 В настоящее время эмиссионным методом можно определить:
 - а) атомы;
 - б) молекулы;
 - в) элементы.
- 5 В уравнении Планка величина E_2 означает:
 - а) энергия атома в конечном состоянии;
 - б) постоянная Планка;
 - в) энергия атома в возбуждённом состоянии
- 6 Спектр испускания атомов даёт информацию, позволяющую вести:
 - а) качественный и количественный анализ;
 - б) только качественный анализ;
 - в) только количественный анализ;
- 7 Характерный качественный фактор, по которому можно определить наличие того или иного элемента в присутствии других элементов на пламенном фотометре, это:
 - а) длина световой волны;
 - б) интенсивность излучения;
 - в) интенсивность света.
- 8 Анализируемое вещество при работе на пламенном фотометре начинает светиться, если:
 - а) сообщить его атомам энергию;
 - б) перевести атомы в возбуждённое состояние;
 - в) сообщить атомам энергию и перевести их в возбуждённое состояние.
- 9 Световую энергию в электрическую в пламенном фотометре преобразуют:
 - а) фотоэлементы;

- б) светофильтры;
в) конденсаторы
- 10 Прибор в пламенном фотометре, фиксирующий фототоки:
а) амперметр
б) вольтметр
в) микроамперметр
- 11 На поглощении излучения веществом основаны методы анализа:
а) атомная эмиссионная спектроскопия;
б) спектрофотометрия;
в) нефелометрия;
- 12 Волновое число связано с длиной волны выражением:
а) $\nu = \frac{1}{\lambda}$;
б) $\nu = \frac{c}{\lambda}$;
в) $\tilde{\nu} = \frac{c}{\lambda}$;
г) $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$
- 13 Какую окраску имеет раствор некоторого комплексного соединения, если известно, что он поглощает излучение с длиной волны 580 нм:
а) желтую;
б) зеленую;
в) красно-оранжевую;
г) голубую.
- 14 Основной закон светопоглощения выражается уравнением:
а) $I = I_0 \cdot 10^{\epsilon lc}$;
б) $T = \epsilon lc$
в) $I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon lc}$
г) $A = 10^{-\epsilon lc}$
- 15 Единицей измерения оптической плотности является:
а) кДж·с/см²;
б) л·моль/с;
в) л/моль·см;
г) оптическая плотность – безразмерная величина
- 16 На испускании электромагнитного излучения возбужденными атомами основан метод анализа:
а) фотометрия пламени;
б) фотоэлектроколориметрия;
в) спектрофотометрия;
г) рентгенофлуоресцентный анализ.
- 17 Оптическая плотность – это:
а) отношение интенсивности падающего света к интенсивности прошедшего;
б) отношение интенсивности прошедшего света к интенсивности

- падающего;
- в) логарифм отношения интенсивности падающего света к интенсивности прошедшего;
- г) логарифм отношения интенсивности прошедшего света к интенсивности падающего.
- 18 Укажите, какое из нижеперечисленных выражений характеризует связь между коэффициентом пропускания (T , %) и оптической плотностью (A):
- а) $A = 2 - \ln T$;
- б) $A = 2 - \lg T$;
- в) $A = -\lg T$;
- г) $A = 2 \cdot \lg T$.
- 19 Какой фактор не влияет на величину молярного коэффициента поглощения?
- а) температура;
- б) длина волны проходящего света;
- в) концентрация раствора;
- г) природа вещества.
- 20 Одним из видов спектрального анализа является фотокolorиметрия. Источником излучения в приборах этого типа является:
- а) Водородная лампа;
- б) Лампа накаливания;
- в) Штифт Нернста;
- г) Пламя газовой горелки
- 21 Укажите, в каких случаях сохраняется линейная зависимость оптической плотности от концентрации:
- а) состав анализируемого раствора с разбавлением не изменяется;
- б) при разбавлении раствора происходит гидролиз определяемого вещества;
- в) при разбавлении раствора происходит диссоциация определяемого вещества, например, $\text{Fe}(\text{SCN})_3 \leftrightarrow \text{Fe}(\text{SCN})_2 + \text{SCN}^-$;
- г) с изменением pH раствора происходит смещение равновесия, например: $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$.
- 22 Соотнесите узлы приборов, применяемых для анализа по светопоглощению, их назначению:
- | | | | |
|---|--------------------------------|-----|--|
| 1 | Монохроматор | А | Создание параллельного луча света, изменение, направления света; |
| 2 | Фотоэлементы
фотоумножители | и В | Пропускание излучения с заданной длиной волны; |
| 3 | Система линз, зеркал и призм | С | Источник излучения |
| 4 | Вольфрамодые лампы | Д | Прием излучения, |

накаливания, ртутные и преобразование световой водородные лампы потока в фототок

- 23 Укажите, на чём основан нефелометрический метод анализа:
- Использовании зависимости между интенсивностью света, рассеиваемого частицами дисперсионной системы, и числом этих частиц;
 - Использовании зависимости между ослаблением интенсивности светового потока, проходящего через светорассеивающую среду, за счёт рассеивания света частицами этой среды, и их концентрацией;
 - Использовании зависимости между показателем светопреломления анализируемого раствора и содержанием определяемого вещества в этом растворе;
 - Использовании зависимости между интенсивностью свечения вещества, возникающего при его возбуждении различными источниками энергии, и концентрацией определяемого вещества в растворе.
- 24 Какое титрование необходимо использовать, когда ни один из компонентов не поглощает свет в доступной области спектра?
- безиндикаторное;
 - заместительное;
 - обратное;
 - индикаторное.
- 25 Как выглядит кривая спектрофотометрического титрования, если светопоглощение осуществляется продуктом реакции (исследуемое вещество и реагент не поглощают свет)?



- 26 Вычислите молярный коэффициент поглощения комплекса меди, если оптическая плотность раствора, содержащего 0,40 мг меди в 250 см³ при $l = 1$ см равна 0,150.
- 2400;
 - 3800;
 - 6000;
 - 4800.
- 27 Молярный коэффициент поглощения свинца с дитизоном при $\lambda = 485$ нм равен $6,8 \cdot 10^4$. Чему равна оптическая плотность раствора,

содержащего 3 мкг PbO_2 в 5 см^3 при измерении в 1-сантиметровой кювете?

- а) 0,451;
- б) 0,171;
- в) 0,603;
- г) 0,097.

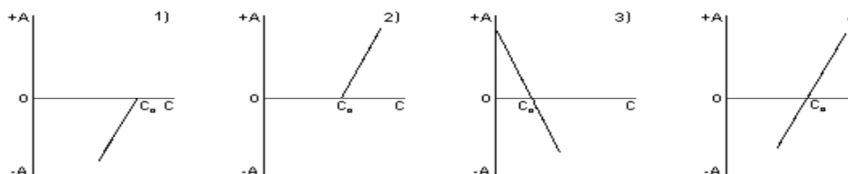
28 Какую окраску имеет раствор некоторого комплексного соединения если известно, что он поглощает излучение с длиной волны 895 нм:

- а) красно–оранжевую;
- б) зеленую;
- в) голубую;
- г) раствор не имеет окраски.

29 Фотоэлектроколориметр измеряет:

- а) Показатель преломления раствора;
- б) Потенциал электрода, находящегося в раствор;
- в) Рассеяние света частицами раствора;
- г) Поглощение света окрашенным раствором

30 В методе двухсторонней дифференциальной фотометрии градуировочный график имеет вид:



31 Оптические методы основаны на измерении эффектов взаимодействия веществ с электромагнитными волнами оптического диапазона. К какому типу взаимодействия относится спектрофотометрия:

- а) Основана на измерении эффектов поляризационных взаимодействий;
- б) Основана на измерении поглощения веществом светового излучения;
- в) Основана на измерении интенсивности света, излучаемого веществом;
- г) Основана на измерении интенсивности света, рассеянного или пропущенного суспензией вещества.

Приложение А

Основные цвета спектра

Основной цвет	λ , нм
Красный	760...650
Оранжевый	650...600
Желтый	600...560
Зеленый	560...490
Голубой	490...450
Синий	450...420
Фиолетовый	420...400

Приложение Б

Атомные массы химических элементов

Элемент	Сим-вол	Атомный номер	Атомная масса	Элемент	Сим-вол	Атомный номер	Атомная масса
Азот	N	7	14.0067	Молибден	Mo	42	95.94
Алюминий	Al	13	26.9815	Мышьяк	As	33	74.9216
Барий	Ba	56	137.33	Натрий	Na	11	22.98977
Бериллий	Be	4	9.01218	Никель	Ni	28	58.7
Бор	B	5	10.81	Олово	Sn	50	118.69
Бром	Br	35	79.904	Осмий	Os	76	190.2
Ванадий	V	23	50.9115	Палладий	Pd	46	106.4
Висмут	Bi	83	208.98	Ртуть	Hg	80	200.59
Водород	H	1	1.0079	Свинец	Pb	82	207.2
Вольфрам	W	74	183.85	Селен	Se	34	78.96
Галлий	Ga	31	69.72	Сера	S	16	32.06
Германий	Ge	32	72.59	Серебро	Ag	47	107.868
Железо	Fe	26	55.847	Скандий	Sc	21	44.9559
Золото	Au	79	196.9665	Стронций	Sr	38	87.62
Индий	In	49	114.82	Сурьма	Sb	51	121.75
Йод	I	53	126.904	Таллий	Tl	81	204.37
Кадмий	Cd	48	112.41	Теллур	Te	52	127.60
Калий	K	19	39.0983	Титан	Ti	22	47.90
Кальций	Ca	20	40.08	Фосфор	P	15	30.97376
Кислород	O	8	15.9994	Франций	Fr	87	(223)
Кобальт	Co	27	58.9332	Фтор	F	9	18.9984
Кремний	Si	14	28.086	Хлор	Cl	17	35.453
Литий	Li	3	6.941	Хром	Cr	24	51.996
Магний	Mg	12	24.305	Цезий	Cs	55	132.9054
Марганец	Mn	25	54.938	Цинк	Zn	30	65.38
Медь	Cu	29	63.546	Цирконий	Zr	40	91.22

Методические указания

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМ АНАЛИЗА
ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Составитель: Хоришко Светлана Александровна

Редактор Пряхина Н.А.

Подписано в печать

Формат 60*84 1/16

Бумага «Снегурочка». Отпечатано на ризографе.

Усл. печ. л. 5,5. Уч. изд. л..

Тираж 50 экз. Заказ №

Российский химико-технологический университет им.Д.И.Менделеева
Новомосковский институт. Издательский центр.
Адрес университета: 125047, Москва, Миусская пл., 9
Адрес института: 301670, Новомосковск, Тульская обл., Дружбы, 8

