

Федеральное агентство по образованию

Тверской государственный технический университет

Кафедра химии

В.И. Луцик, А.Е. Соболев, Ю.В. Чурсанов

**Оптические и спектральные методы
в лабораторном практикуме
по физико-химическим методам анализа**

Учебно-лабораторный практикум

Тверь 2007

УДК 543
ББК 24. 46 я 7

В.И. Луцик, А.Е. Соболев, Ю.В. Чурсанов. Оптические и спектральные методы в лабораторном практикуме по физико-химическим методам анализа. – 1-е изд. – Тверь: ТГТУ, 2007. – 40 с.

Приведены описания 9 лабораторных работ по оптическим и спектральным методам и даны теоретические сведения по соответствующим разделам курса "Физико-химические методы анализа" для студентов специальностей 240501.65 – Химическая технология высокомолекулярных соединений, 240901.65 – Биотехнология, 020101.65 – Химия и 280201.65 – Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов.

Обсуждено на заседании кафедры химии и рекомендовано к печати (протокол от 12 февраля 2007 г. № 5).

Составители: Луцик В.И., Соболев А.Е., Чурсанов Ю.В.

© Тверской государственный
технический университет, 2007
© Луцик В.И., Соболев А.Е.,
Чурсанов Ю.В.

Содержание

Предисловие.

Классификация физико-химических методов анализа.

Метрологические характеристики и статистическая обработка результатов анализа.

Порядок выполнения лабораторных работ.

Теоретические основы и описания работ.

Библиографический список.

Приложения.

Предисловие

Аналитическая химия – наука о принципах и методах определения химического состава веществ и, в некоторой степени, химического строения соединений. Решение задач аналитической химии возможно методами *химическими* – путем осуществления контролируемых химических превращений (идентификация при помощи качественных реакций, количественный гравиметрический и титриметрический анализ); – *физическими*, при реализации которых химические превращения не происходят или протекают неконтролируемо (например, рентгенофазовый анализ, методы магнитного резонанса), и – *физико-химическими* методами анализа (ФХМА), в ходе осуществления которых исследуемые вещества подвергаются контролируемым химическим превращениям, а измерение аналитического сигнала осуществляют при помощи приборов.

Аналитическим сигналом называют физический параметр, функционально связанный с природой и количеством анализируемого вещества.

Классификация физико-химических методов анализа

В аналитических лабораториях наиболее часто используют физико-химические методы анализа. Вариант их классификации представлен в табл. 1.

Таблица 1

Классификация ФХМА по типу аналитического сигнала

Группа методов, аналитические сигналы	Методы
Спектральные и оптические; λ – длина волны, ν – частота излучения, I – интенсивность излучения, n – коэффициент преломления, β – угол вращения плоскости поляризованного света	<i>Эмиссионный спектральный анализ</i> <i>–фотометрия пламени</i> <i>Атомно-абсорбционный анализ</i> <i>Люминесцентный анализ</i> <i>Молекулярно-абсорбционный анализ</i> <i>Фотометрия светорассеивающих систем</i> <i>Рефрактометрия</i> <i>Поляриметрия</i>
Электрохимические; R – сопротивление, κ – электропроводность, E – электродный потенциал, I – сила тока, U – напряжение, $E_{1/2}$ – потенциал полуволны, Q – количество электричества	<i>Кондуктометрия (прямая, титрование)</i> <i>Потенциометрия (прямая, титрование)</i> <i>Вольтамперометрия</i> <i>–полярография</i> <i>Амперометрическое титрование</i> <i>Кулонометрия (прямая, титрование)</i> <i>Электрогравиметрия</i>

Хроматографические	Газовая хроматография –адсорбционная (ГАХ) –распределительная (газожидкостная ГЖХ) Жидкостная хроматография –плоскостная (бумажная, тонкослойная) –колоночная
Термические и другие; <i>m</i> – масса, <i>T</i> – температура, ΔH – тепловой эффект	Термогравиметрия Дифференциальный термический анализ Дериватография Дифференциальная сканирующая калориметрия

В настоящем сборнике методических разработок рассматриваются методы первой группы из приведенной классификации – спектральные и оптические методы.

Выбор конкретного метода анализа связан с оценкой его метрологических характеристик. А получаемые результаты анализа должны проходить соответствующую статистическую обработку.

Метрологические характеристики и статистическая обработка результатов анализа

Значение измеряемого аналитического сигнала – случайная величина. Для характеристики результата анализа применяют понятия правильность, точность, воспроизводимость, чувствительность.

Мерой *точности* и *воспроизводимости* является величина случайной ошибки. Для некоторой концентрации C_i абсолютная случайная ошибка

$$\Delta_{сл} = |C_i - \hat{C}|;$$

относительная случайная ошибка

$$\delta_{сл} = |(C_i - \hat{C})| / \hat{C},$$

где \hat{C} – среднее арифметическое значение нескольких определений.

Мерой *правильности* является величина систематической ошибки. Для некоторой концентрации C_i абсолютная систематическая ошибка

$$\Delta_{сист} = |C_{ист} - \hat{C}|;$$

относительная систематическая ошибка

$$\delta_{сист} = |(C_{ист} - \hat{C})| / C_{ист},$$

где $C_{ист}$ – истинное значение определяемой концентрации.

Систематические ошибки (например, смещение шкалы при настройке измерительного прибора) устранимы. Случайные ошибки полностью устранить нельзя, можно только их уменьшить.

Случайные ошибки делают неточным результат анализа, а систематические – делают неверным сам анализ.

Чувствительность метода оценивают по крутизне зависимости в координатах "аналитический сигнал – концентрация определяемого вещества". Первую производную аналитического сигнала A по концентрации называют *коэффициентом чувствительности k* (или *чувствительностью*):

$$k = \frac{dA}{dC}.$$

Например, при фотометрическом определении Fe^{3+} используют его поглощающие свет комплексы с тиоцианат-ионами (SCN^-) или анионами сульфосалициловой кислоты ($\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCOOH}\text{SO}_3^-$). Из рис. 1.1 следует: $dA_2/d(C) > dA_1/d(C)$. Таким образом, второй метод чувствительнее первого.

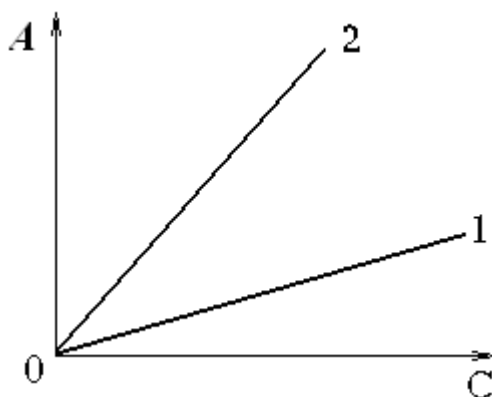


Рис. 1.1. Зависимость оптической плотности раствора от концентрации Fe^{3+} для тиоцианатных (1) и сульфосалицилатных (2) комплексов

В фотометрии аналитический сигнал оптическая плотность раствора A связан с толщиной слоя раствора l и концентрацией законом Бера:

$$A = \varepsilon l C$$

В уравнении закона Бера молярный коэффициент поглощения ε является мерой чувствительности (коэффициентом чувствительности).

Обычно наблюдаемые в аналитической практике случайные значения подчиняется закону нормального распределения Гаусса (рис. 1.2):

$$y = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-0,5 \left(\frac{\mu - x_i}{\sigma} \right)^2},$$

где y – плотность вероятности распределения случайной величины x_i , μ – математическое ожидание (среднее арифметическое значение для генеральной совокупности), σ – среднее квадратичное отклонение (расстояние от μ до проекции точки перегиба на ось x).

При проведении серии из n параллельных измерений в качестве результата выбирают среднее значение и приводят метрологические характеристики результатов анализа. Важнейшей из них является *доверительный интервал* ε . Его рассчитывают по формуле:

$$\varepsilon = \pm t_{\alpha, f} \cdot \sigma,$$

где $t_{\alpha, f}$ – значение критерия Стьюдента для доверительной вероятности α и числа степеней свободы f ; σ – среднее квадратичное отклонение.

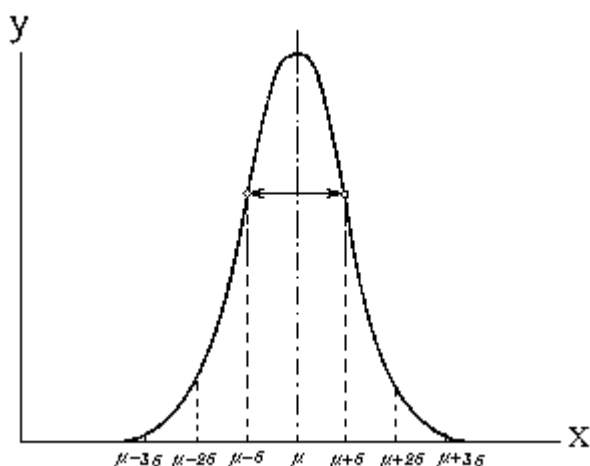


Рис. 1.2. Кривая Гаусса

Расчет величины σ ведут по формуле:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n(n-1)}}$$

Подробное описание этапов статистической обработки результатов анализа дано в Приложении 3.

Порядок выполнения лабораторных работ

Перед выполнением работы необходимо по рекомендуемым источникам изучить соответствующую тему курса ФХМА.

Дома оформить описательную часть лабораторной работы и приготовить заготовки таблиц для ожидаемых результатов.

Получить допуск к работе у преподавателя (контрольные вопросы для допуска к работе даны в Приложении 1, рекомендации по оформлению лабораторного отчета – в Приложении 2).

Приготовить необходимые реактивы и растворы.

Выполнить учебную задачу (обычно для этого необходимо построить градуировочную зависимость исследуемой функции от концентрации стандартных растворов).

Выполнить контрольную задачу.

Сверить результат у инженера лаборатории (получить его подпись в лабораторном журнале).

Привести в порядок рабочее место и сдать его инженеру лаборатории.

Провести статистическую обработку данных и рассчитать доверительный интервал для конечного результата в соответствии с рекомендациями Приложения 3.

Оформить работу, руководствуясь рекомендациями Приложения 2.
Защитить работу у преподавателя.

ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ. ФОТОМЕТРИЯ ПЛАМЕНИ

Фотометрия пламени представляет собой разновидность эмиссионного спектрального анализа. Метод основан на термическом возбуждении атомов в пламени и прямом измерении интенсивности их излучения при помощи фотоэлемента или фотоумножителя. Используя монохроматор или соответствующий светофильтр, выделяют наиболее яркую спектральную линию.

Влияние различных факторов на интенсивность спектральной линии I_{kr} отражает уравнение

$$I_{kr} = N A_{kr} (g_k / g_o) h \nu_{kr} \exp(-E_k / kT), \quad (1)$$

где N – число атомов в плазме; A_{kr} – вероятность перехода из возбужденного состояния k в более низкое энергетическое состояние r ; ν_{kr} – частота, соответствующая этому переходу; h – постоянная Планка; g_k и g_o – статистические веса возбужденного и нормального состояний; E_k – энергия возбуждения k -го уровня. Из уравнения (1) следует, что при соблюдении определенных условий существует линейная зависимость между интенсивностью линии и концентрацией анализируемого элемента. Наиболее интенсивным фактором, влияющим на величину I_{kr} , является температура пламени. Поэтому режим работы горелки должен быть стабильным в период проведения измерений. При соблюдении ряда условий наблюдается линейная зависимость I_{kr} от концентрации анализируемых атомов. Это позволяет проводить количественный анализ, используя методы сравнения, градуировочной зависимости или метод добавок.

Температура плазмы в пламенной фотометрии невелика (около 2000 К), поэтому наблюдают лишь наиболее легко возбуждаемые линии.

Определение элементов с близким расположением линий в их эмиссионных спектрах при одновременном присутствии в растворе затруднено, поскольку наблюдается суммарная интенсивность свечения пламени при неопределенном вкладе компонентов. Например, определение кальция по полосе 622 нм затруднено в присутствии натрия, излучающего яркий дублет спектральных линий 589-589,6 нм. Мерой селективности анализа является *фактор специфичности* F , который показывает, во сколько раз концентрация мешающего элемента в анализируемом растворе должна быть больше, чем определяемого, чтобы вызвать такой же отсчет на гальванометре данного прибора. Если концентрация определяемого элемента в растворе C , а концентрация мешающего элемента C_1 , то $F = C_1 / C$. Пламенные фотометры обычно снабжены *интерференционными светофильтрами*, их монохроматичность характеризуется полушириной полосы пропускания $\Delta\lambda \geq \pm 5$ нм. Факторы специфичности для таких приборов колеблются от единиц до сотен в зависимости от рассматриваемой пары элементов, а для спектрофотометров, имеющих в качестве монохроматора призму или дифракционную решетку, величины F на порядок выше.

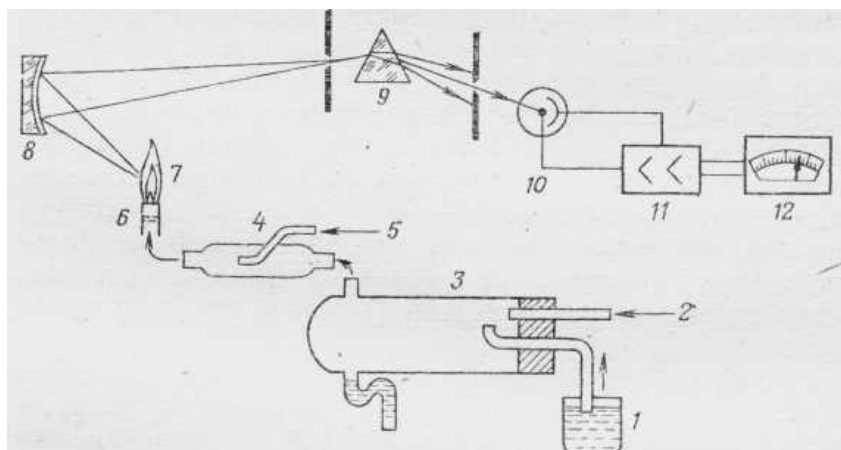


Рис. 1.1. Принципиальная схема пламенного фотометра:
 1 – анализируемый раствор; 2 – подача воздуха от компрессора;
 3 – распылитель; 4 – отстойник-смеситель; 5 – подача природного газа;
 6 – горелка; 7 – пламя; 8 – зеркало-конденсор; 9 – монохроматор (свето-
 фильтр); 10 – фотоэлемент; 11 – усилитель; 12 – миллиамперметр

Лабораторная работа № 1 (1А; здесь и ниже в скобках дан номер работы по каталогу лабораторий ХТ-39-350)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Цель работы – определение содержания Na и K в растворе.

Сущность метода. Наиболее интенсивные спектральные линии натрия и калия существенно отличаются по длине волны. Это позволяет при использовании соответствующих светофильтров определять концентрацию в растворе каждого элемента при их совместном присутствии. Фотометрический анализ этих металлов проводят по линиям резонансных дублетов 589,0 и 589,6 нм для натрия и 765,5 и 769,9 нм – для калия (последние расположены на границе видимой и инфракрасной частей спектра).

Оборудование: 1) фотометр пламенный ПАЖ-1; 2) компрессор; 3) мерные колбы на 100 мл – 6 шт.; 4) бюретки для стандартных растворов K^+ и Na^+ с воронками; 5) промывалка; 6) стаканчики на 50 мл – 7 шт.; 7) кристаллизатор; 8) спички.

Реактивы: 1) хлорид натрия, высушенный при 110 °С; 2) хлорид калия, высушенный при 110 °С; 3) стандартный раствор, содержащий по 0,1 г/дм³ калия и натрия.

Ход работы. *Построение градуировочных зависимостей.* Готовят эталонные растворы, содержащие соответственно 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 мкг/мл калия и натрия. Для этого в мерные колбы емкостью 100 мл из бюретки отмеряют следующие объемы стандартного раствора – 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 мл. Затем объем во всех колбах доводят до метки дистиллированной водой и

перемешивают. Из мерных колб растворы наливают в пронумерованные стаканчики примерно на 1/4 их объема и фотометрируют, начиная с раствора с наименьшей концентрацией. Для построения градуировочных графиков по калию и натрию необходимо провести две серии замеров с соответствующими светофильтрами. Затем на одном рисунке строят два градуировочных графика – один для калия, другой для натрия – в координатах: показание прибора – концентрация калия (или натрия) в растворе, мг/см³.

Контрольная задача. Получают задачу (пробу раствора), и в колбе на 100 мл, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Этот раствор тщательно перемешивают и фотометрируют при разных светофильтрах. По графику определяют концентрацию калия (и объем данного раствора), мкг/мл. Проводя статистическую обработку обоих графиков (см. Приложение 3), рассчитывают доверительные интервалы для концентрации К и Na в задаче.

Порядок работы на пламенном фотометре ПАЖ-1. 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”.

Включить компрессор (давление воздуха должно быть в пределах 0,8-1,0 кгс/см²; регулировка давления воздуха производится дросселем “воздух”).

Открыть газовый кран на стояке, снять смотровое стекло, поднести зажженную спичку к горелке и одновременно открыть вентиль “газ”. Подачу газа увеличивать до тех пор, пока не загорится пламя, которое следует отрегулировать так, чтобы образовались ровные ряды из коротких язычков пламени. Установить на горелку защитное стекло.

Включить тумблер “сеть”, при этом загораются лампы, подсвечивающие шкалы ротаметров. Прогреть прибор 30 мин.

Переключить ручку смещения шкалы из положения “App” в положение “0”. При настройке на максимальную чувствительность ручку “чувствительность грубо” выставить в положение “10”, а ручку “чувствительность плавно” до упора по часовой стрелке. Ручкой “установка нуля” установить стрелку микроамперметра в положении “0”. “Постоянную времени” устанавливают в положении 3 или 4.

Установить ручку диска светофильтров в положении измеряемого элемента (например, для натрия – в положение “Na”), ручкой “шторка”, открыть световой канал (вытянуть к себе до упора). Вращая ручку “оптический клин” вернуть стрелку микроамперметра на “0”.

Опустить капилляр в стаканчик с дистиллированной водой.

Построение градуировочного графика. Установить ручку “чувствительность плавно” в среднее положение. Поднести к всасывающему капилляру стаканчик с раствором, имеющим максимальную концентрацию. Ручкой

“чувствительность грубо” добиться такого положения, чтобы стрелка микроамперметра давала отклонения в пределах шкалы прибора (не допускать отклонения стрелки за пределы шкалы). Рукояткой “чувствительность плавно” установить стрелку микроамперметра на деление 100. Убрать раствор и, закрыв шторку, установить стрелку микроамперметра на нуль ручкой “установка нуля”. Открыть шторку и, поставив “нулевой раствор”, установить стрелку микроамперметра на нуль ручкой “оптический клин”. Опять поставить раствор с максимальной концентрацией и, если необходимо, с помощью ручек чувствительности вывести стрелку микроамперметра на деление 100. Повторить все последующие операции, если при установке “нулевого” раствора стрелка не станет на нуль.

Последовательно вводят в пламя все стандартные растворы, записывают показания прибора. Строят калибровочную кривую. Снимают показания с раствора, концентрация которого неизвестна (задача), и по калибровочной кривой находят концентрацию.

Выключение прибора. Поставить ручку “смещение шкалы” в положение “App”, ручку “чувствительности грубо” – в положение “0”. Капилляр опустить в дистиллированную воду и промыть систему. Закрывать вентиль “газ” на передней панели прибора и на подводящем трубопроводе. Тумблером выключить прибор. Выключить компрессор.

Контрольные вопросы

1. Какова природа эмиссионных спектров. Обсудите способы возбуждения излучения.
2. Какие факторы, влияют на интенсивность спектральной линии?
3. Какой характер имеет зависимость « $I - C$ »? Объясните причину нарушения линейности этой зависимости при малых и высоких значениях C .
3. Какие процессы, происходят с раствором соли в пламени? Какие равновесия атомов и ионов имеют место в плазме?
4. Обсудите факторы, влияющие на чувствительность анализа в пламенной фотометрии.
5. Приведите принципиальную схему пламенного фотометра и обсудите назначение каждого из его узлов.
6. Методы осуществления анализа (сравнения, калибровочного графика, добавок).
7. Какие достоинства и ограничения имеет метод фотометрии пламени?

Литература

Полуэктон Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени. –М.: ТОНТИХЛ, 1959. –232 с.

Лабораторная работа № 2 (1Б)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КАЛЬЦИЯ В ВОДЕ
МЕТОДОМ ДОБАВОК

Цель работы – изучить метод добавок; определить содержание кальция в воде в присутствии ионов натрия.

Сущность метода. При проведении анализа кальция методом фотометрии пламени измеряют интенсивность излучения при $\lambda = 622$ нм, соответствующей максимуму интенсивности молекулярных полос радикала CaOH (в такой форме в основном находится кальций в пламени смеси природный газ – воздух). Вследствие значительной ширины пропускания светофильтра эта полоса частично накладывается на резонансный дублет натрия 589,0 – 589,6 нм. Присутствие ионов Na^+ в анализируемом растворе приводит к искаженным результатам анализа. Фактор специфичности кальция по натрию в пламенной фотометрии лежит в пределах 10 – 600. Ошибку удается существенно уменьшить, применив *метод стандартных добавок*.

Этот метод заключается в измерении аналитических сигналов проб одинакового объема, содержащих аликвотные части анализируемого раствора и добавки точных количеств определяемого элемента. Первую пробу фотометрируют без добавки. Количество добавки подбирают таким, чтобы аналитический сигнал увеличился в 1,5 – 2,0 раза. Неизвестную концентрацию кальция в пробе (C_x) рассчитывают по формуле:

$$C_x = C_i I / (I_d - I),$$

где C_i – концентрация кальция, обусловленная внесением добавки, I – показания прибора без добавки, I_d – показания для пробы с добавкой.

Можно рассчитать массу металла в анализируемой пробе по формуле, учитывающей разбавление раствора при внесении добавки:

$$\frac{m/V}{(m + m_d)/(V + V_d)} = \frac{I}{I_d},$$

где m , m_d – масса металла в анализируемой пробе и внесенного добавкой, мг; V , V_d – объем пробы и объем добавленного стандартного раствора, мл; I , I_d – показания прибора до и после внесения добавки.

Метод стандартных добавок справедлив в пределах линейной зависимости интенсивности регистрируемого сигнала от концентрации металла.

Общее теоретическое введение к фотометрии пламени дано в работе 1.

Оборудование: 1) фотометр пламенный “FLAPHO”; 2) компрессор; 3) мерные колбы на 100 мл – 7 шт.; 4) бюретка для стандартного раствора хлорида кальция; 5) стаканчики на 50 мл – 8 шт.

Реактивы: 1) стандартный раствор CaCl_2 , содержащий 1 г/дм³ ионов Ca^{+2} ; 2) стандартный раствор NaCl , содержащий 1 г/дм³ Na^+ .

Ход работы. Вначале *строят градуировочный график* в координатах "показания прибора – концентрация кальция" и проводят определение графическим методом.

Для приготовления эталонных растворов берут 5 мерных колб емкостью 100 мл и наливают в них из бюретки следующие количества стандарт-

ного раствора хлорида кальция, содержащего в 1 мл 1 мг кальция; в первую – 5,0 мл; во вторую – 10,0 мл; в третью – 15,0 мл; в четвертую – 20,0 мл; в пятую – 25,0 мл. Доливают водой до метки. Получившиеся стандартные растворы имеют концентрацию кальция: 50, 100, 150, 200, 250 мкг/мл соответственно. Их фотометрируют, начиная с раствора с наименьшей концентрацией. По полученным результатам строят градуировочную зависимость.

Выполнение контрольной задачи. Получают задачу у инженера лаборатории в мерной колбе на 100 мл, доливают дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают. Полученные растворы наливают в пронумерованные стаканчики примерно на 1/4 их объема и приступают к работе на пламенном фотометре.

После построения градуировочной зависимости и определения содержания **Са** графическим методом отбирают пипеткой 25 мл раствора задачи и переносят в чистый стаканчик на 50 мл (оставшийся раствор не выливать до конца работы). Затем добавляют в него такой объем стандартного раствора, который содержит точную добавку ионов кальция, близкую к найденной первым способом (объем добавки должен лежать в пределах от 2 до 3 мл), перемешивают и фотометрируют обычным способом. Результат записывают. После этого еще раз фотометрируют раствор, содержащий задачу (без добавки). Результаты измерений используют для расчета C_x и m_x , по приведенным выше формулам.

Порядок работа на пламенном фотометре “FLAPHO-4”. Установить светофильтр, соответствующий определяемому металлу, в отверстие в верхней части корпуса (светофильтр должен быть направлен зеркальной частью к пламени). Включить компрессор. Установить расход воздуха 200 – 240 дм³/ч. Включить прибор в сеть. Открыть газовый кран и поджечь газ. Кнопка зажигания находится на передней панели прибора. Установить расход газа, дающий максимальную яркость пламени. Ручку чувствительность канала со шкалой, имеющей символ “Са”, перевести из нулевого в первое положение. Установить расход газа, соответствующий максимальному отклонению стрелки прибора (максимальной яркости пламени). Включить насос для удаления конденсированной воды. Капилляр опустить в стаканчик с дистиллированной водой. Установить стрелку прибора на ноль ручкой установки нуля. Погрузить капилляр в раствор с максимальной концентрацией кальция, чувствительность отрегулировать так, чтобы стрелка показывала на шкале ≈80 единиц. Затем снова повторить установку нуля и опять для раствора максимальной концентрации выставить ≈80 делений шкалы. После этого провести замеры интенсивности свечения всех анализируемых растворов.

Выключение прибора. Промыть систему распыления дистиллированной водой. Выключить измерительный прибор. Перекрыть вентиль газа. Выключить компрессор. Выключить насос для удаления конденсированной воды и раствора, перекрыть центральный газовый кран.

Контрольные вопросы (см. вопросы к работе 1).

Литература (см. литературу к работе 1).

МОЛЕКУЛЯРНО-АБСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

Молекулы поглощают кванты энергии при колебательных и электронных квантовых переходах. Верхней энергетической границей колебательного спектра принято считать энергию фотонов, соответствующих волновому числу 5000 см^{-1} , или около 60 кДж/моль . Поглощение большей энергии приводит к возбуждению электронов и появлению в спектре полос, характеризующих электронные переходы.

Электронные спектры можно интерпретировать с позиций метода молекулярных орбиталей при помощи энергетической диаграммы, изображенной на рис. 3.1.

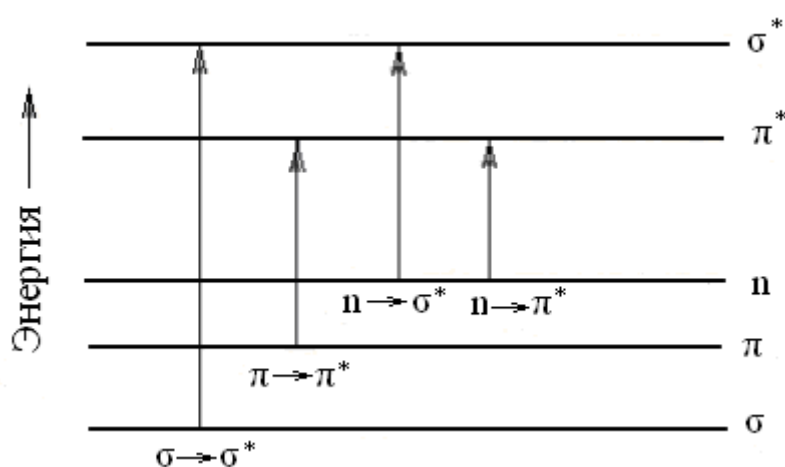


Рис. 3.1. Схема молекулярных электронных уровней и энергия возможных электронных переходов при поглощении света

Наибольшей энергии требует переход $\sigma \rightarrow \sigma^*$, связанный с возбуждением внутренних электронов. Он соответствует поглощению в дальней ультрафиолетовой области ($\lambda < 200\text{ нм}$, $E > 600\text{ кДж/моль}$). Переход $\pi \rightarrow \sigma^*$ требует меньших затрат энергии. Полосы, вызванные этим переходом, расположены в ультрафиолетовом диапазоне с величиной $\lambda = 200\text{...}300\text{ нм}$. Еще меньшая энергия соответствует переходу на разрыхляющие π^* -орбитали. Переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ встречаются в молекулах соединений с сопряженными связями и молекулах ароматических соединений. Этим переходом ($\pi \rightarrow \pi^*$) объясняется интенсивная окраска ионов MnO_4^- и CrO_4^{2-} (переход с несвязывающей орбитали кислорода).

Часто при молекулярно-абсорбционном определении металлов получают их комплексы, интенсивно поглощающие свет в УФ или видимой области (в результате соединения имеет собственную окраску). Это связано с расщеплением d-подуровня центрального атома (металла) под воздействием поля лигандов и переходами между образовавшимися новыми подуровнями. Такому поглощению соответствует $d \rightarrow d^*$ – переход.

Молекулярное поглощение подчиняется закону Бугера, справедливому для монохроматического света. В аналитической практике этот закон обычно записывают в виде зависимости:

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

где I, I_0 – интенсивность проходящего через вещество (раствор) и падающего на него света; ε – молярный коэффициент поглощения света (равен оптической плотности одномолярного раствора при толщине слоя 1 см); l – толщина слоя раствора, поглощающего свет, см; C – молярная концентрация раствора, моль/дм³.

Уменьшение интенсивности света, прошедшего через раствор, характеризуется *коэффициентом пропускания* (или просто пропусканием) T .

$$T = I/I_0$$

Взятый с обратным знаком логарифм T называется *оптической плотностью* A :

$$A = -\lg T = -\lg I/I_0 = \lg I_0/I.$$

Закон Бугера для оптической плотности представляет собой уравнение прямой, выходящей из нуля в координатах " $A - C$ ":

$$A = \varepsilon l C,$$

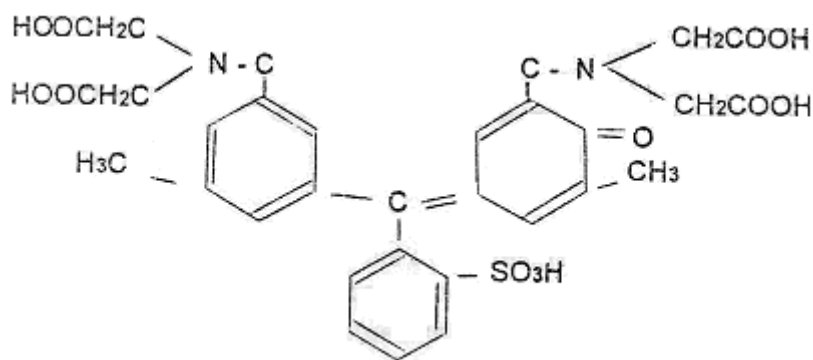
Для измерения интенсивностей световых потоков и их сравнения в молекулярно-абсорбционном анализе применяют спектрофотометры и фотокolorиметры.

Лабораторная работа № 3 (4)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ В ВИДЕ КОМПЛЕКСА С КСИЛЕНОЛОВЫМ ОРАНЖЕВЫМ

Цель работы – найти оптимальное значение pH и провести количественное определение ванадия в пробе.

Сущность метода. Металлохромный индикатор ксиленоловый оранжевый (КО) представляет собой кислоту следующего строения:



Этот реактив применяют для фотоколориметрического анализа большого числа ионов металлов: Bi^{+3} , Th^{+4} , Zr^{+4} , Sc^{+3} , In^{+3} , Hg^{+2} , Tl^{+3} , Cd^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , редкоземельных элементов и др. На реакции образования окрашенного комплекса с КО основан чувствительный метод анализа ванадия, окисленного до состояния 5^{+*} .

При наличии в растворе примесных катионов высокоселективное определение V^{+5} обеспечивается введением маскирующего комплексона: 1,2 диаминогексантауксусной кислоты (ДСТА) или этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА).

Известно, что КО обладает свойствами кислотно-основного индикатора. В связи с этим необходимо определить значение рН, соответствующее максимальной оптической плотности, при анализе использовать соответствующий буферный раствор.

Оборудование: 1) фотоэлектроколориметр, 2) иономер, 3) колба мерная на 200 см^3 – 1 шт., 4) колбы мерные на 50 см^3 – 8 шт., 5) бюретки на 50 см^3 – 2 шт., 6) пипетка на 5 см^3 (с делениями) – 1 шт., 7) пипетка на 1 см^3 – 1 шт., 8) стаканчик на 50 см^3 для рН-метрии – 4 шт.

Реактивы: 1) стандартный раствор ванадия^{**} – 1 г/дм^3 , 2) раствор КО – $1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$ (0,83 г 80%-го препарата на 1 дм^3 водного раствора), 3) ацетатный буферный раствор^{***} (рН = 4,5), 4) фосфатный буферный раствор (рН = 6,0)^{****}, 5) соляная кислота – 1 моль/дм^3 , 6) уксусная кислота – 1 моль/дм^3 .

* Ванадий (4+) наряду с ванадием (5+) образует комплекс с КО и определяется совместно.

** Готовят по навеске NH_4VO_3 .

*** $200 \text{ г } \text{CH}_3\text{COONH}_4$ и $200 \text{ см}^3 \text{ CH}_3\text{COOH}$ на 1 дм^3 раствора.

**** К $12 \text{ см}^3 0,067 \text{ М}$ раствора Na_2HPO_4 прилить 88 см^3 раствора KH_2PO_4 той же C_m .

Ход работы. *Определение оптимального значения рН.* Разбавлением стандартного раствора приготовить 100 см^3 рабочего раствора содержащего $5 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^3$ ванадия. Воспользовавшись рабочим раствором, внести в мерные колбы на 50 см^3 по $25 \cdot 10^{-6} \text{ г}$ ванадия, добавить в 1-ю колбу $5 \text{ см}^3 1,0 \text{ М}$ раствора HCl , во вторую $5 \text{ см}^3 1,0 \text{ М}$ раствора CH_3COOH , в 3-ю 5 см^3 ацетатного, а в 4-ю столько же фосфатного буферного раствора. В каждую колбу прилить по 5 см^3 раствора КО и довести объем раствора дистиллированной водой до 50 см^3 .

Для каждого случая приготовить нулевой раствор, содержащий все компоненты, кроме ванадия. Через 10 мин произвести оптические измерения плотности каждого раствора по отношению к своему нулевому раствору. После измерения оптической плотности определить величину рН каждого раствора. Составить таблицу результатов измерений. Построить график зависимости оптической плотности от рН. Выбрать оптимальное значение рН для проведения анализа ванадия.

Построение градуировочного графика. Приготовить эталонные растворы, содержащие $5, 10, 15, 20, 25$ и $30 \cdot 10^{-6} \text{ г}$ ванадия, а также по 5 см^3 раствора выбранного буфера и КО в 50 см^3 (мерные колбы). Провести измерение оптической плотности по отношению к нулевому раствору. Построить график

зависимости оптической плотности от массы ванадия в пробе. По методу наименьших квадратов рассчитать коэффициенты уравнения прямой для градуировочного графика. Рассчитать доверительный интервал для определяемого содержания ванадия в пробе.

Определение содержания V^{5+} в контрольной задаче. В раствор, содержащий контрольную задачу, внести такие же объемы растворов буфера и КО, как и построении калибровочного графика, довести объем до 50 см³ (мерная колба). Измерить оптическую плотность по отношению к нулевому раствору.

Результат анализа представить с указанием доверительного интервала. Измерения проводить на фотоколориметре КФК и иономере ЭВ-74 (инструкция по проведению измерений на ЭВ-74 дана в методической разработке «Электрохимические методы в лабораторном практикуме по физико-химическим методам анализа»).

На рис. 3.2 приведена оптическая схема прибора КФК, а на рис. 3.3 показано расположение управляющих рукояток.

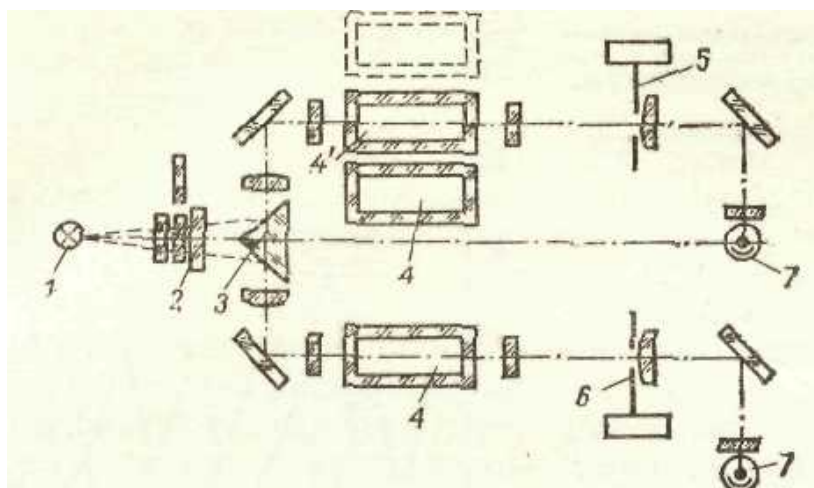


Рис. 3.2. Оптическая схема фотоколориметра КФК
 1 – источник света; 2 – светофильтр; 3 – зеркальная призма;
 4 – кювета с растворителем или раствором сравнения;
 4* – кювета с исследуемым раствором;
 5, 6 – диафрагмы; 7 – фотоэлементы

Измерения на приборе можно проводить через 15-20 мин после включения блока питания и лампы накаливания, когда наступает стабильный режим ее работы.

Если при работе с некоторыми светофильтрами поступающий на фотоэлементы световой поток оказывается чрезмерно высоким, то проявляется в колебании стрелки микроамперметра. В таких случаях необходимо уменьшить чувствительность прибора электрически, повернув рукоятку чувствительности 9 (см. рис. 3.3) по часовой стрелке.

Измерение пропускания или оптической плотности раствора. Измерения производят при закрытой крышке кюветного отделения. Прежде всего, устанавливают «электрический нуль» прибора. Для этого с помощью ручки 3 (см. рис. 3.3) перекрывают световые потоки шторкой. Рукояткой 10 устанавливают стрелку микроамперметра на «0», после чего открывают шторку.

С помощью рукоятки 11 вводят в световой поток выбранный светофильтр. Все измерения производят при чувствительности электросхемы 1-3 деления микроамперметра при раскрытии измерительной диафрагмы рукояткой 6 на 1 % пропускания (чувствительность прибора определяют числом делений по шкале микроамперметра, из которого отклонится стрелка при раскрытии измерительной диафрагмы на 1 % пропускания). Указанную чувствительность прибора устанавливают вращением рукояток 4 и 9.

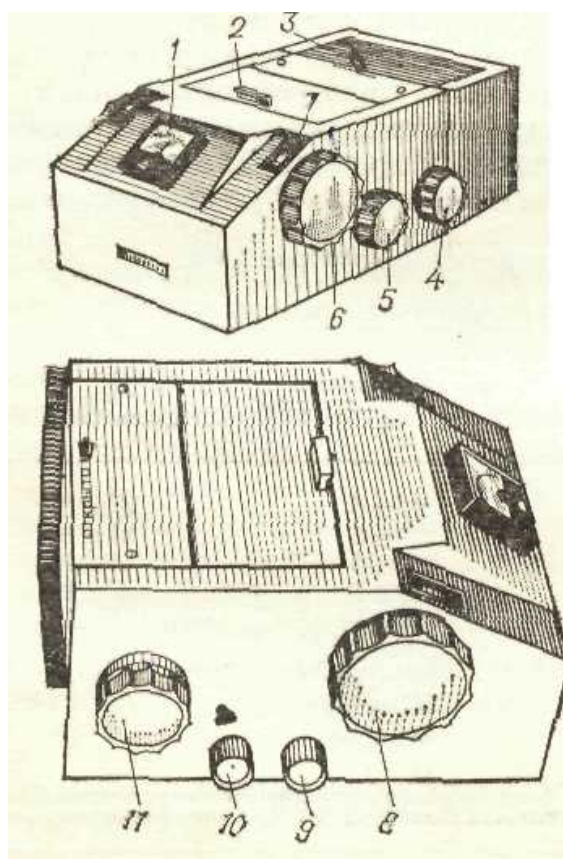


Рис. 3.3. Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК: 1 – микроамперметр; 2 – крышка кюветного отделения; 3 – ручка шторки для перекрывания световых потоков; 4, 9 – рукоятки регулировки чувствительности прибора; 5 – рукоятка смены кювет в световом потоке; 6 – рукоятка измерительной диафрагмы; 7 – барабан со шкалой Т (черная) и А (красная); 8 – рукоятка компенсирующей диафрагмы; 10 – рукоятка установки стрелки микроамперметра на "0"; 11 – рукоятка смены светофильтров.

В левом световом потоке на все время измерений устанавливают кювету с растворителем (или раствором сравнения, «холостым» раствором). В правый поток света помещают кювету с исследуемым раствором. Правый барабан 7 вращением рукоятки 6 устанавливают на отсчет 100 по шкале пропускания. Вращением левого барабана (рукоятки 8) добиваются установки стрелки микроамперметра на «0». Затем поворотом рукоятки 5 в правом потоке кювету с исследуемым раствором заменяют кюветой с растворителем (или раствором сравнения). При этом происходит смещение стрелки микро-

ампер метра, установленной на «0». Вращением правого измерительного барабана добиваются первоначального нулевого положения стрелки и производят отсчет пропускания (оптической плотности) исследуемого раствора по шкале правого барабана 7.

Контрольные вопросы

1. Как возникает аналитический сигнал в фотоколориметрии?
2. Назовите химические причины отклонений от закона Бугера?
3. Что является мерой чувствительности фотометрического анализа?
4. Как обеспечить селективность фотометрического анализа?
5. На чем основан выбор рабочего диапазона рН в фотоколориметрии?
6. Какие основные способы осуществления измерений в фотоколориметрии Вам известны?
7. В каком диапазоне изменения величины оптической плотности наблюдается наименьшая ошибка измерений?
8. Назовите основные различия в конструкциях фотоколориметра и спектрофотометра.
9. Опишите оптическую схему фотоколориметра ФЭК-56М. Изложите два основных способа проведения измерений на нем.
10. На чем основан выбор светофильтра и длины кюветы в фотоколориметрии?
11. Возможно ли одновременное определение концентраций двух ионов фотоколориметрическим методом? Ответ обосновать.

Литература

1. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа: –Л.: Химия, 1986. –432 с.
2. Budevsky O., Pribil R. Colorimetric determination of Vanadium with xylenol orang // Talanta. – Vol. 11. –1964. – Pp. 1313-1318.
3. Пешкова В. М., Громова М. И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. –М.: Высшая школа, 1976.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ ФОТОМЕТРИЯ

Рассмотренный выше пример фотометрического анализа относится к методам уравнивания интенсивностей световых потоков. Обычно это достигается путем изменения площади оптической щели прибора. Методы сравнения интенсивностей чаще применяют в однолучевых приборах. Они позволяют использовать в качестве растворов сравнения не только т.н. «холостой» или «нулевой раствор» (он составу идентичен исследуемому раствору, но не содержит определяемого компонента), но и стандартные растворы с точно известной концентрацией определяемого компонента. Такой прием дает возможность измерить высокую концентрацию определяемого компонента с меньшей величиной относительной ошибки, чем метод уравнивания и практически вдвое расширить диапазон измеряемых концентраций определяемо-

го вещества. Метод сравнения интенсивностей световых потоков часто называют двусторонней дифференциальной фотометрией. Типичный вид градуировочной зависимости этого метода представлен на рис. 4.1.

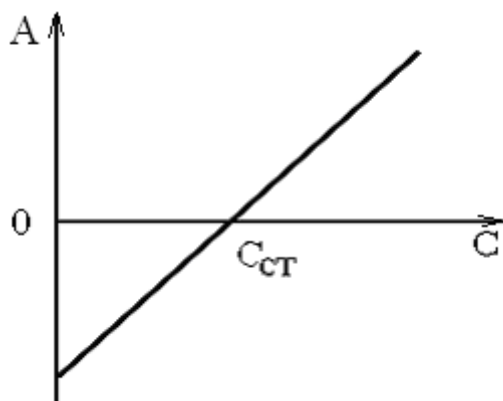


Рис. 4.1. Градуировочная кривая метода дифференциальной фотометрии

Градуировочная зависимость пересекает ось абсцисс в точке, соответствующей концентрации эталонного раствора сравнения. Оптические плотности связаны соотношением:

$$A_{ист.} - A_{отн.} = A_0,$$

где $A_{ист.}$ — оптическая плотность анализируемого раствора; $A_{отн.}$ — оптическая плотность анализируемого раствора по отношению к эталонному раствору сравнения (показания шкалы прибора); A_0 — оптическая плотность раствора сравнения; C — концентрация анализируемого вещества; C_0 — концентрация анализируемого вещества в эталонном растворе сравнения.

Лабораторная работа № 4 (5)

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА В ВИДЕ КОМПЛЕКСА С ТИОЦИОНАТОМ

Цель работы — выбор оптимального значения A , изучение дифференциально-фотометрического метода и количественный анализ железа в пробе.

Сущность метода. Ионы железа (III) с ионами SCN^- образуют красный комплекс. Ионы железа (II) подобного комплекса не образуют, поэтому для полного окисления железа (II) добавляют азотную кислоту. Окраска комплекса малоустойчива, из-за этого раствор роданида аммония добавляют непосредственно перед измерением оптической плотности.

Оборудование: 1) фотоэлектроколориметр КФК-2; 2) бюретки на 50 см^3 — 2 шт.; 3) пипетка на 1 мл; 4) колбы мерные на 50 см^3 — 8 шт.

Реактивы: 1) стандартный раствор железа (III) — 0,1 мг/мл; 2) роданид аммония или калия — 10% раствор; 3) азотная кислота — 1:1.

Ход работы. *Выбор светофильтра.* Фотометрические определения проводятся при такой длине волны, при которой наблюдается максимальная

оптическая плотность раствора. Это обеспечивает максимальную чувствительность и точность анализа.

Поиск λ надо провести следующим образом. В мерную колбу на 50 см³ внести 1 мл стандартного раствора железа и все реактивы, как указано ниже в ходе определения. В другой колбе на 50 см³ готовится раствор сравнения (нулевой раствор), куда добавляются все реактивы кроме железа. Измерить оптические плотности раствора железа при различных длинах волн (светофильтры от 315 до 540 нм). По полученным данным построить график зависимости оптической плотности от длины волны. Для работы выбирается та длина волны (светофильтр) при которой оптическая плотность наибольшая.

По формуле закона Бера рассчитывается для каждой длины волны значение молярного коэффициента светопоглощения (ϵ).

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C;$$

Полученные данные заносят в таблицу (C = моль/дм³, l = см) приводимой ниже формы.

Длина волны, нм	A	ϵ

Определение железа. В мерные колбы емкостью 50 см³ вливают стандартный раствор железа соответственно 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мл. Затем добавляют в них по 1 мл азотной кислоты (разбавленной 1:1) и непосредственно перед измерением оптической плотности, по 5 мл 10% раствора роданида аммония. После чего доводят до метки дистиллированной водой. Измеряют оптическую плотность приготовленных эталонных растворов при выбранном светофильтре. В качестве раствора сравнения используют раствор, содержащий 2 мл стандартного раствора железа. Оптическую плотность первых трех растворов (0,5; 1,0; 1,5 мл стандартного раствора Fe³⁺) измеряют таким образом. Светопропускание этих растворов считают равными 100% (выводят стрелку прибора на "0"), а показания, соответствующие эталонному раствору (2 мл стандартного) записывают со знаком " – ".

В качестве раствора сравнения для последних трех эталонных растворов (3 и 5 мл раствора Fe³⁺ и задачи) используется раствор, содержащий 2 мл стандартного раствора железа.

Полученные данные заносят в таблицу (l = , мм; λ = , нм; ϵ =), форма которой дана ниже.

Объем стандартного раствора, мл	Концентрация Fe ³⁺ , мг/мл	$A_{отн}$	$A_{ист.}$

По этим данным строят градуировочный график и определяют массу железа в задаче. Для полученного результата рассчитывают доверительный интервал (см. Приложение 3).

Проведение измерений на фотоэлектроколориметре КФК-2

Однолучевой фотоэлектроколориметр КФК-2 (рис. 4.2) предназначен для измерения светопропускания растворов при λ от 315 до 980 нм. Необходимо прогреть прибор в течение 20 мин до начала измерений. Для этого открыть крышку 2, включить прибор поворотом тумблера на задней стенке. Установить нужный светофильтр поворотом ручки. После прогрева установить в кюветодержатель две кюветы равной длины с раствором сравнения напротив окошка фотоэлемента и анализируемым раствором. Закрыть крышку кюветного блока. При помощи ручек 4 и 5 установить стрелку миллиамперметра 3 на 100 % пропускания (оптическая плотность при этом равна нулю). Затем ручкой 6 поменять местами кюветы, и после успокоения стрелки записать результаты

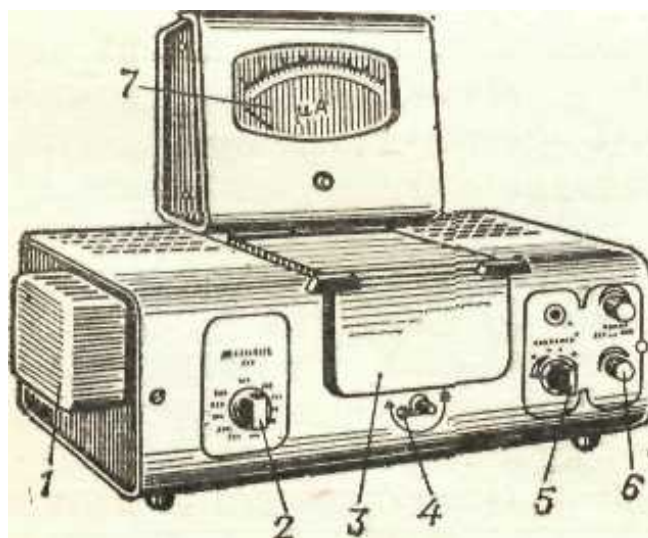


Рис. 4.2. Фотоколориметр КФК-2:

- 1 – осветитель; 2 – рукоятка смены светофильтров;
3 – крышка кюветного отделения; 4 – рукоятка перемещения кювет;
5 – рукоятка «Чувствительность»; 6 – рукоятка настройки прибора на 100 %-е пропускание; 7 – микроамперметр

Контрольные вопросы

1. Как изменится оптическая плотность и пропускание раствора KMnO_4 при уменьшении его концентрации в два раза?
2. Какой характер носит зависимость погрешности фотометрического анализа от величины оптической плотности раствора?
3. В каких случаях рекомендуется использовать метод дифференциальной фотометрии? В чем его сущность и преимущества?
4. Особенность применения метода дифференциальной фотометрии при несоблюдении основного закона светопоглощения.
5. Назовите основные причины отклонений от закона светопоглощения.

Литература

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

В визуальной титриметрии точку эквивалентности обнаруживают по изменению или появлению окраски одного из реагирующих веществ. Обычно при этом обеспечивается точность 0,1 %. Однако, если окраска изменяется постепенно или неконтрастно, то хорошие результаты получить невозможно.

Этих трудностей удастся избежать, если проводить титрование в кювете спектрофотометра или фотоколориметра. Предварительно подбирают оптимальную длину волны (или светофильтр) и проводят установку на нуль. Затем после добавления из бюретки каждой порции титранта проводят фотометрическое измерение. В конструкции обычных фотометров для этого вносят изменения – в световой поток помещают сосуд для титрования, имеющий перемешивающее устройство, и опускают в него кончик бюретки.

Обычно кривые фотометрического титрования строят в координатах "оптическая плотность – объем добавленного титранта". Если поглощающие вещества (титрант, титруемое вещество или тот и другой) подчиняются закону Бугера, то кривая титрования с поправкой на разбавление должна состоять из двух прямых, пересекающихся в точке эквивалентности. Из-за неполного протекания реакции вблизи точки эквивалентности они искривляются. Но, более удаленные участки кривых почти линейны и их можно экстраполировать до пересечения.

Одной из самых плодотворных областей применения фотометрического титрования является титрование металлов ЭДТА и другими комплексонами. На рис. 5.1 приведен пример последовательного определения Вi и Сu из одной аликвотной порции. Измерения проводили при 745 нм, когда комплекс Сu–ЭДТА интенсивно поглощает, а у комплекса Вi–ЭДТА поглощение отсутствует.

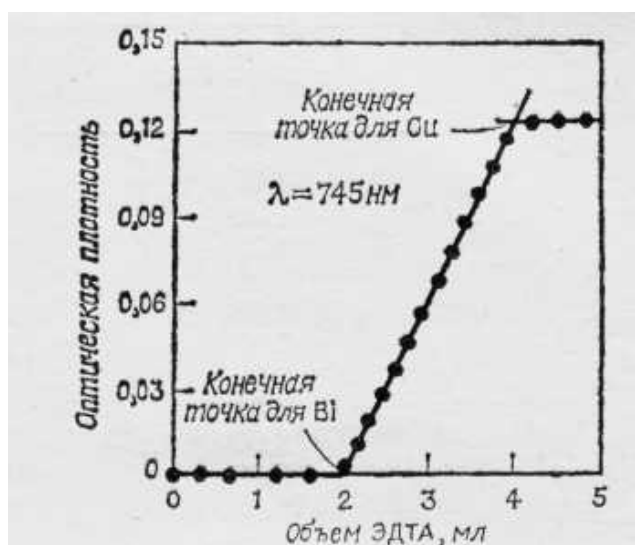


Рис. 5.1. Фотометрическое титрование смеси висмута и меди 0,1 М раствором ЭДТА ($\lambda = 745$ нм; поглощает комплекс Сu–ЭДТА)

Лабораторная работа № 5 (6)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ ТИТРОВАНИЕМ ЭДТА

Цель работы: – ознакомление с методом фотометрического титрования; количественный анализ меди.

Сущность метода. Определение меди этим методом основано на измерении светопоглощения раствора при образовании в нем комплексоната меди в ходе титрования раствора сульфата меди стандартным раствором ЭДТА. Вид ожидаемой зависимости представлен на рис. 5.1.

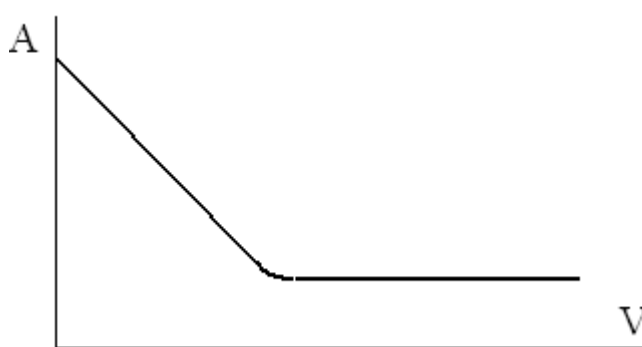


Рис. 5.2. Кривая фотометрического титрования

Горизонтальный участок на кривой титрования (оптическая плотность постоянна) соответствует связыванию всей меди в комплекс с ЭДТА. Излом на кривой соответствует точке эквивалентности.

Оборудование: 1) титратор фотометрический ТФЛ-46-2; 2) бюретки на 100 мл и 25 мл; 3) цилиндр мерный на 50 мл; 4) стаканчик на 100мл.

Реактивы: 1) стандартный раствор этилендиаминатетраацетата натрия двузамещенного (ЭДТА) 0,05 н.; 2) ацетатный буферный раствор (на 500мл дистиллированной воды – 73,4 мл 1 н. уксусной кислоты и 50 мл 1 н. раствора едкого натра; pH = 5); 3) стандартный раствор сульфата меди 0,02 н.

Ход работы. Установить вращением малого барабана на правой боковой стенке корпуса титратора красный светофильтр № 8. Рукоятку большого барабана на этой же оси установить на отметке “95”. В кювету прибора налить 70 мл воды и установить стрелку гальванометра на “0” ручкой “установка 0” при работающей мешалке (частота вращения не должна быть слишком большой, поскольку глубокая воронка искажает светопоглощение раствора). Затем вылить воду, и в ту же кювету, отмерить из бюретки 10 мл раствора соли меди. К нему добавить 10-15 мл ацетатного буфера и 50-60 мл дистиллированной воды. Кювету установить в прибор, опустить в нее магнитный элемент и включить мешалку.

Отклонившуюся стрелку гальванометра подвести к “0”, вращая рукоятку барабана, и записать начальную оптическую плотность. Затем из бюретки добавляют в раствор ЭДТА по 0,5 мл. После каждого прибавления титранта вращением барабана возвращают стрелку гальванометра на “0” и записывают значения по шкале барабана. Так делают до достижения постоянных значений (на завершающем участке получают не менее 3 точек).

По полученным данным строят график и находят точку эквивалентности. После этого получают задачу и титруют ее, как указано выше. По найденной точке эквивалентности определяют содержание меди в задаче.

Контрольные вопросы

1. Сущность фотоколориметрического титрования.
2. Преимущества метода фотометрического титрования перед визуальной титриметрией.
3. Типы кривых фотоколориметрического титрования.
4. Требования к прочности окрашенного соединения и скорости реакции в фотометрическом титровании.
5. Метрологические характеристики количественного анализа.

Литература

Бабко А. К. и др. Физико-химические методы анализа. – М.: Высшая школа, 1968 г.

КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Прямая фотометрия является высокочувствительным методом анализа. Однако даже при значениях молярного коэффициента поглощения света порядка 10^5 минимальная определяемая концентрация больше 10^{-6} моль/дм³. Снизить это значение на один – два порядка удастся, применив кинетический метод анализа, в котором определяемые ионы являются катализатором индикаторной реакции. Используя фотометрический контроль процесса, можно оценить скорость его протекания. При очень малых количествах катализатора скорость реакции является линейной функцией его концентрации. Эта зависимость позволяет применять следующие способы оценки скорости протекания реакции (рис. 6.1).

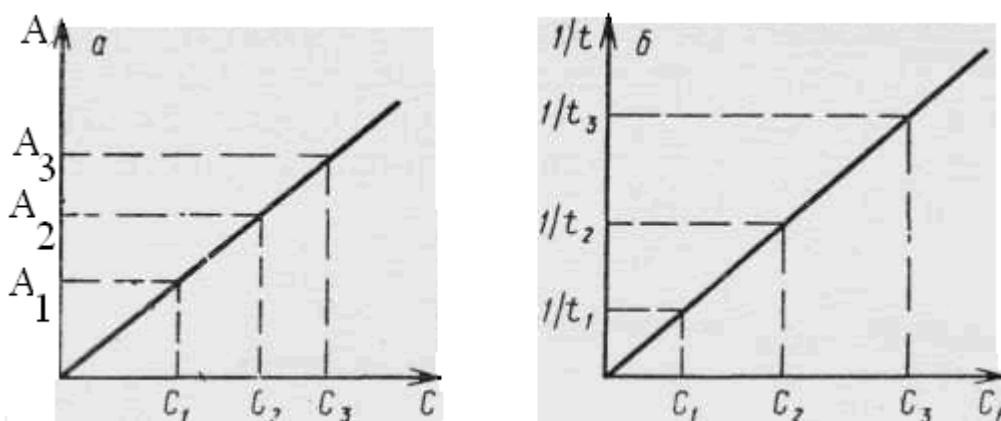


Рис. 6.1. Определение концентрации катализатора

по методам фиксированного времени (а) и
фиксированной концентрации (б)

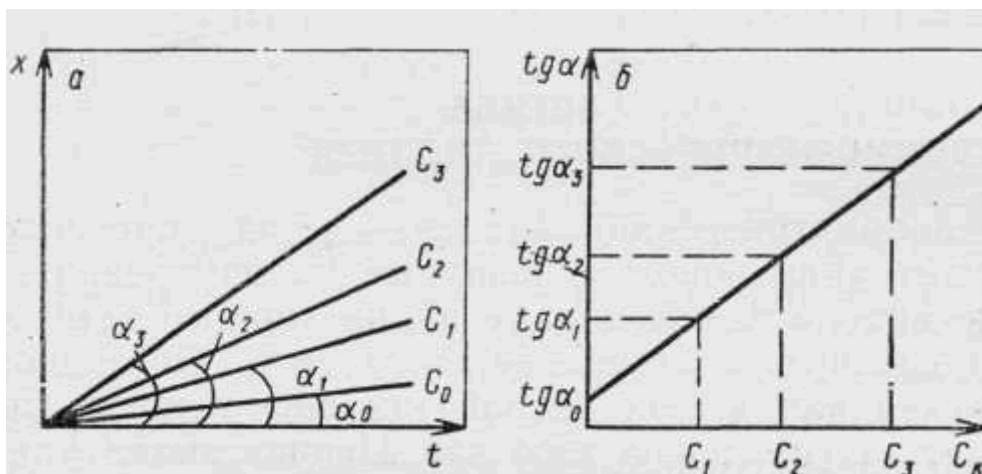


Рис. 6.2. Определение концентрации катализатора по методу тангенсов

По методу фиксированного времени при фотометрической оценке скорости реакции требуется измерить оптическую плотность исследуемого и стандартных растворов (с разной концентрацией катализатора индикаторной реакции) через одинаковый промежуток времени с момента начала реакции (рис.6.1.а). А затем графическим способом установить концентрацию катализатора в исследуемом растворе.

Используя метод фиксированной концентрации определяют время t достижения заданного значения концентрации в растворе одного из продуктов или реагентов с момента начала реакции. Затем строят зависимость в координатах " $1/t$ – концентрация вещества" (рис.6.1.б).

В методе тангенсов (рис.6.2) сначала для заданных величин концентрации катализатора (стандартных растворов) определяют тангенс угла наклона кинетических зависимостей (при фотометрическом контроле скорости индикаторной реакции dA/dt). А затем строят график зависимости отношения dA/dt от концентрации катализатора и графически определяют его содержание в исследуемом растворе.

Применение кинетических методов анализа позволяет снизить значение минимальной определяемой концентрации, однако при этом возрастает погрешность определения. Другим существенным недостатком кинетического анализа является его слабая селективность. Обычно каталитическое действие на индикаторную реакцию может оказывать несколько видов ионов.

Лабораторная работа № 6 (7)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ ВОЛЬФРАМА В РАСТВОРЕ

Цель работы: изучение основ кинетического метода анализа; определение следовых количеств вольфрама в растворе.

Сущность метода. Метод основан на каталитическом действии вольфрама на реакцию окисления иодида пероксидом водорода.

В отсутствие катализатора реакция окисления иодида пероксидом водорода до свободного йода в кислом растворе:



протекает медленно. В присутствии катализаторов, в частности, вольфрамата натрия, скорость реакции резко возрастает.

Зависимость концентрации йода (или иод-крахмального комплекса) от времени в начальный период взаимодействия имеет линейный характер, тангенс угла наклона прямой в координатах “оптическая плотность – время” пропорционален скорости реакции, а, следовательно, и концентрации вольфрама в растворе.

Используется метод тангенсов. В ходе работы строят зависимости “ $A - t$ ” для каждого эталонного раствора вольфрама и задачи. Вид кривых изображен на рис. 6.2а. А затем, после определения тангенса угла наклона каждой кривой, строят калибровочный график в координатах “ $(\Delta A/\Delta t) - [\text{WO}_4^{2-}]$ ” (рис. 6.2б), по которому и находят концентрацию вольфрамат-ионов.

Так как кинетические методы основаны на изменении скорости реакции и обладают очень высокой чувствительностью, выполнение определения требует большой аккуратности, строгого соблюдения прописи и тщательно вымытой посуды. Растворы готовят на бидистиллате или деионизированной воде.

Для каждого раствора предназначена своя пипетка и их нельзя путать, чтобы избежать получения неверных результатов.

Оборудование: 1) фотоколориметр КФК-2; 2) секундомер; 3) мерные колбы с пробками на 50 см³ – 4 шт.; 4) мерная колба на 250 см³ с пробкой – 1 шт.; 5) пипетки на 5 мл – 3 шт.; 6) пипетки на 1 мл – 2 шт.; 7) бюретка на 25 мл для стандартного раствора; 8) стакан для слива (500 мл); 9) бюкс для взвешивания крахмала – 1 шт.; 10) стакан фарфоровый для пипеток – 1 шт.; 11) мерный стакан на 150 мл – 1 шт.

Реактивы: 1) Хлороводородная кислота – 1 М; 2) иодид калия – 0,005 М; 3) пероксид водорода – 0,01 М; 4) вольфрамат натрия – 0,0025 М (в день работы разбавляют 0,1 мл этого раствора в мерной колбе на 250 см³); 5) крахмал – 0,2 % (готовят в день работы). Навеску крахмала 0,2 г размешать в стакане с делениями в 10 – 15 мл воды. В другом стакане нагреть до кипения соответственно 90 или 85 мл воды. В кипящую воду влить при перемешивании суспензию крахмала и погреть в течение минуты. Затем получившийся прозрачный раствор остудить холодной водой и использовать в работе. Раствор должен быть прозрачным.

Ход работы. В мерную колбу на 250 мл отмеряют пипеткой 0,1 мл стандартного раствора вольфрама. Объем доводят до метки и тщательно перемешивают. Затем раствор заливают в бюретку и используют в работе.

В мерную колбу на 50 мл вносят (соблюдая указанный порядок) 5 мл раствора соляной кислоты, 5 мл раствора иодида калия, 2,5 мл раствора вольфрама из бюретки, доливают в колбу воды до 35 – 40 мл и перемешивают. Затем добавляют 5 мл пероксида водорода (одновременно включают секундомер), 1 мл крахмала, доводят объем до метки, перемешивают (предварительно закрывают колбу пробкой), наливают раствор в кювету длиной 5 см и ставят в фотоколориметр. После включения секундомера все операции должны быть проделаны за 3 мин., так как по истечении 4-ой минуты проводят первый замер оптической плотности этого раствора.

Порядок проведения измерений на фотоэлектроколориметре КФК-2 описан в работе 4.

Оптическую плотность приготовленного раствора регистрируют через каждую минуту в течение 9 – 10 мин. (т. е. получают 5 – 6 точек).

Такие операции проводят последовательно, приготовляя в мерных колбах на 50 мл раствор с 2,5; 5,0; 7,5 и 10,0 мл стандартного раствора вольфрамата натрия.

По полученным точкам строят графики в координатах "оптическая плотность – время". График должен быть линейным. Пробу, содержащую задачу, надо обрабатывать одновременно с эталонными растворами.

По одной наиболее сходящейся по τ точке на всех четырех прямых и при одной выбранной оптической плотности рассчитывают тангенсы угла наклона прямых.

После этого строят градуировочный график в координатах: "тангенс угла наклона – концентрация вольфрама (мкг/мл)". График должен быть линейным. Пробу, содержащую задачу надо обрабатывать одновременно с эталонными растворами.

Контрольные вопросы

1. Что является критерием чувствительности анализа?
2. Чувствительность, правильность и точность метода. Взаимосвязь между ними.
3. Сравните чувствительности прямой фотометрии, флуоресцентного и кинетического анализа.
4. Рассчитайте молярные концентрации анализируемого металла в задачах работ № 4, № 5 и данной работы. Сравните чувствительность этих методов.
5. Опишите химизм данного метода анализа. Определяемое вещество и индикаторная реакция.
6. Принципиальная схема прибора и порядок проведения измерений.
7. Недостатки и преимущества фотоколориметров в сравнении со спектрофотометрами.

Литература

- Яцимирский К. Б. Кинетические методы анализа. – М.: Химия, 1967 г.
Мюллер Г., Отто М., Вернер Г. Каталитические методы в анализе следов элементов. – М.: Мир, 1983.
Перес-Бендито Д., Сильва М. Кинетические методы в аналитической химии. – М.: Мир, 1991.

ФОТОМЕТРИЯ СВЕТОРАССЕИВАЮЩИХ СИСТЕМ

Ослабление светового потока при прохождении света через кювету с суспензией происходит вследствие его рассеяния и поглощения частицами дисперсной фазы и раствором:

$$I_o = I_n + I_p + I$$

где I_o , I_n , I_p , I – интенсивности падающего, поглощаемого, рассеянного и прошедшего световых потоков соответственно.

Количественный анализ светорассеивающих систем осуществляют одним из двух методов – турбидиметрически и нефелометрически.

Метод нефелометрии основан на измерении величины I_p как функции концентрации. Зависимость I_p от влияющих факторов подчиняется закону Рэлея, который для данного прибора и конкретных условий фотометрирования можно представить в виде

$$I_p = I_o k C V$$

где k – постоянная величина; C – концентрация ионов, дающих нерастворимую аналитическую форму; V – объем частиц осадка.

При турбидиметрических измерениях оценивают I в сравнении с I_o , используя аналогичный оптической плотности параметр, называемый мутностью раствора:

$$S = \lg I_o/I.$$

Прямая нефелометрия более чувствительный метод, чем прямая турбидиметрия. Однако количественный анализ по градуировочной зависимости характеризуется недостаточной воспроизводимостью и большой относительной ошибкой (10-15 %). Чаще используют титрование турбидиметрически и нефелометрически определяя точку эквивалентности.

Работа № 7

НЕФЕЛОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ КАЛЬЦИЯ ОКСАЛАТОМ АММОНИЯ

Цель работы: изучение основ фотометрирования светорассеивающих растворов; определение концентрации ионов кальция методом нефелометрического титрования.

Сущность метода. При нефелометрическом титровании строят график зависимости " $I_p - C$ ", на котором в точке эквивалентности наблюдается излом (рис. 7.1).

Оборудование: 1) нефелометр ЛМФ – 69; 2) бюретка на 25 мл; 3) ста-

каны на 100 мл; 4) мерная колба на 100 мл; 5) пипетка на 10 мл.

Реактивы: 1) стандартный раствор соли Ca^{2+} 0,025 н.; 2) стандартный раствор оксалата аммония – 0,025 н.; 3) ацетон.

Ход работы. Отбирают 5 мл стандартного раствора соли кальция и помещают в стакан на 100 мл. Приливают туда 30 мл ацетона и 40 мл дистиллированной воды. В стакан помещают магнитный элемент и устанавливают в гнездо прибора.

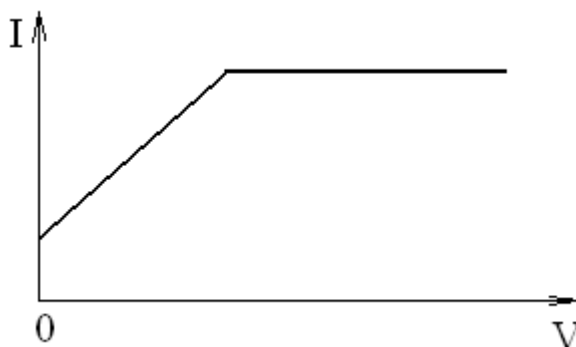


Рис. 7.1. Вид кривой нефелометрического титрования раствора соли кальция оксалатом аммония

Включают магнитную мешалку и перемешивают раствор до полного удаления пузырьков (около 10 мин). Воронка на поверхности раствора не должна попадать в световой поток.

Затем из бюретки в стакан приливают отдельными порциями по 1,0 мл титрованный раствор оксалата аммония. После прибавления каждой новой порции осадителя выжидают несколько минут, пока стрелка прибора не остановится. Записывают показания миллиамперметра и отсчеты по бюретке.

Если стрелка прибора при добавлении 3-4 порций оксалата (по 1,0 мл) не изменяет положения, титрование закончено.

Результаты заносят в таблицу и наносят на миллиметровую бумагу, откладывая по оси ординат Показания миллиамперметра, а по оси абсцисс – объем прибавленного осадителя. Массу Ca находят, исходя из закона эквивалентов:

$$C_H(Ca^{+2}) \cdot V_{Ca^{+2}} = C_H(C_2O_4^{-2}) \cdot V_{C_2O_4^{-2}}$$

где C_H – эквивалентная концентрация кальция, моль/дм³; V – объем раствора, дм³.

Определив $C_H(Ca^{2+})$, рассчитывают массу кальция в пробе. Поскольку в данном случае известно количество взятого стандартного раствора, можно оценить погрешность метода.

Аналогично титруют и проводят расчеты для раствора, содержащего задачу (полностью соблюдать последовательность всех стадий).

Контрольные вопросы

1. Закон светорассеяния Рэлея.
2. Отличие турбидиметрии от нефелометрии.

3. Факторы, влияющие на условия измерения и их учет.
4. Напишите формулы коллоидных мицелл оксалата кальция до и после точки эквивалентности.
5. Применимость методов сравнения калибровочного графика, титрования для анализа. Преимущества и недостатки.
- 6 Точность измерений в фотометрии светорассеивающих систем.

Литература

Пршибил Р. Аналитические применения этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений. –М.: Мир, 1975.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Люминесценция – избыточное по сравнению с тепловым излучение, возникающее через некоторое время ($\Delta t > 10^{-8}$ с) после поглощения веществом энергии извне. Если излучение возникает в результате поглощения ультрафиолетового света, его называют флуоресценцией. Энергетическая схема флуоресценции представлена на рис. 8.1. Линиями изображены колебательные подуровни нормального (синглетного) и возбужденного (тоже синглетного) состояния молекулы; V – колебательные квантовые числа.

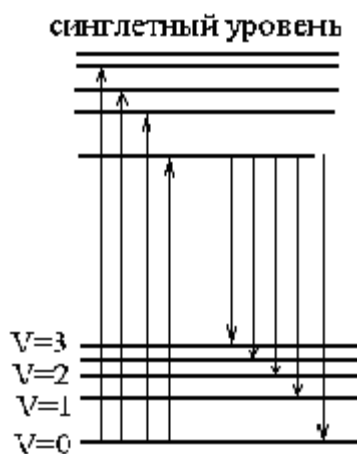


Рис. 8.1. Схема, иллюстрирующая явление флуоресценции

Из-за потерь энергии на внутреннюю конверсию в возбужденном состоянии (переход на нижний колебательный подуровень, с которого происходит излучательный переход молекулы в нормальное состояние) спектр флуоресценции смещен в область больших длин волн в сравнении со спектром поглощения.

Зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации $I = f(C)$ проходит через максимум, но для очень малых значений C она является линейной и характеризуется высокой чувствительностью.

Флуориметрические измерения проводят на приборах, позволяющих выделить в падающем на кювету световом потоке при помощи светофильтра длину волны ультрафиолетового диапазона, соответствующую максимуму

поглощения молекулами или ионами анализируемого вещества. Второй светофильтр выделяет в световом потоке флуоресцентного излучения длину волны, соответствующую максимуму излучения. Принципиальная схема флуориметра изображена на рис. 8.2.

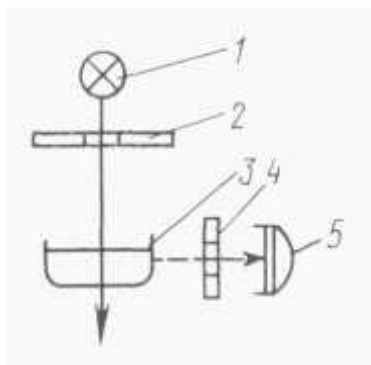


Рис. 8.2. Схема флуориметра
1 – источник света, 2 – светофильтр, 3 – кювета,
4 – светофильтр, 5 – приемник света.

Работа № 8

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БОРА С БЕНЗОИННОМ

Цель работы: освоение флуориметрического метода; количественный анализ бора.

Сущность метода. Флуоресценция (разновидность люминесценции) представляет собой вторичное излучение молекул в короткий период времени непосредственно после поглощения иницирующего ультрафиолетового излучения. Длина волны вторичного излучения больше, чем иницирующего. Для очень разбавленных растворов наблюдается линейная зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации. Бор образует с бензоином комплекс обладающей способностью к флуоресценции. При проведении реакции в щелочной водно-спиртовой среде облучаемый ультрафиолетовыми лучами раствор дает светло-голубое свечение с максимумом излучения около 480 нм.

Оборудование: 1) фотометр лабораторный ЛМФ-72 или ЛМФ-72 М; 2) колбы мерные на 25 мл – 7 шт.; 3) пипетки градуированные на 5 мл – 2 шт.; 4) пипетка на 15 мл – 1 шт.; 5) бюретка на 50 мл (для этанола); 6) стаканы на 100 мл – 3 шт.; 7) стакан для слива на 300 мл.

Реактивы: 1) стандартный раствор бора, 20 мкг/мл (в мерной колбе на 1000 мл растворяют 0,112 г H_3BO_3 и доводят до метки 2%-ным раствором Na_2CO_3); 2) этанол (95%-ный); 3) буферный раствор с pH = 12,8 (в 50 мл

0,4%-ного раствора NaOH растворяют 0,375 г этиленгликоля; 0,30 г NaCl и 0,50 г NH₄F и доводят дистиллированной водой до 500 мл); 5) бензоин, 0,5%-ный раствор в 95%-ном этаноле.

Ход работы. В мерные колбы на 25 мл помещают 1, 2, 3, 4 и 5 мл стандартного раствора бора. Добавляют по 15 мл этанола, 3 мл буферного раствора, 2 мл раствора бензоина и водой доводят объем до метки. Одновременно аналогично готовят задачу и нулевой раствор, содержащий все компоненты, кроме бора. Через 5 мин после сливания и перемешивания реагентов измеряют интенсивность флуоресценции эталонных растворов и задачи. По полученным данным строят калибровочный график в координатах "деления шкалы прибора – концентрация бора в пробе". Обрабатывают его по методу наименьших квадратов. Рассчитывают доверительный интервал для концентрации бора в пробе. Результат анализа определяют по графику.

Порядок флуориметрических измерений на приборе ЛМФ-72 М: 1. Включить прибор для прогрева в течение 0,5 ч (все кнопки отжаты). 2. Поворотный столик с кюветодержателем установить в положение "0". 3. В кюветодержатель поставить слева кювету с растворителем, справа – с раствором максимальной концентрации (кюветы $l = 2$ см). 4. Нажать кнопку "ф" (флуориметр). 5. Повернуть столик в положение "И". 6. Ручками "О грубо, точно" вывести стрелку на "0". 7. Повернуть столик в положение "100". 8. Ручками "100 грубо, точно" и вращением ручки "диафрагмы" вывести стрелку на "100". Если не удастся вывести стрелку на "100", нажмите кнопку "расширитель" и повторите настройку. 10. Запишите показания прибора. Затем выньте кювету с раствором наибольшей концентрации. Смените раствор в кювете. Установите ее в кюветодержатель. Проведите измерение интенсивности флуоресценции для стандартных растворов и задачи.

Проведение измерений на приборе ЛМФ-72. 1. Включить прибор для прогрева в течение 0,5 ч. Измерения проводят при нажатой кнопке "флуориметр". 2. В кюветодержатель со стороны входа светового луча вставить кювету, заполненную растворителем. 3. Переключатель "Род работы" и ручку перемещения кювет выдвинуть на себя до упора и включить кнопку "Расширитель". 4. Ручки "чувствительность грубо, точно" установить в нулевое положение. 5. Ручкой "Установка 0, грубо" стрелку показывающего прибора совместить с нулевой отметкой шкалы. 6. Содержимое кюветы сменить на анализируемый раствор максимальной концентрации и вращением ручек "Установка 100" и "Чувствительность" стрелку прибора совместить с конечной отметкой шкалы. 7. Операции по установке нуля и конца шкалы следует повторять до получения установившихся показаний, после чего приступить к измерениям интенсивности флуоресценции растворов с промежуточными значениями концентрации.

Следить за чистотой поверхностей кювет и однообразностью их размещения в кюветодержателе.

Контрольные вопросы

1. Происхождение люминесценции. Природа явления. Классификация.
2. Закономерности флуоресценции (правило Стокса, правило, зеркальной симметрии).
3. Квантовый и энергетический выход. Закон Вавилова.
4. Факторы, влияющие на флуоресценцию. Зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации раствора.
5. Гашение флуоресценции. Применение этого явления для количественного анализа.
6. Принцип работы флуориметра.
7. Методы измерения в люминесцентном анализе.

Литература

Борковский В.Ф., Городенцова Т.Б., Топорова Н.Б. Основы физико-химических методов анализа. М. Высшая школа, 1983. –С. 68.

ДРУГИЕ ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

В современных аналитических лабораториях широко распространены рефрактометрия и поляриметрия, относящиеся к физическим методам количественного анализа. Их часто рассматривают в курсе физико-химических методов анализа.

Поляриметрия основана на измерении угла вращения плоско поляризованного света при его прохождении через исследуемый раствор. Метод применим только при анализе растворов оптически активных соединений (например, при определении концентрации раствора сахарозы).

РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА

Измерение коэффициента преломления (n) позволяет при соблюдении ряда условий осуществлять количественный анализ. Коэффициент преломления является линейной функцией концентрации вещества в бинарном растворе. В общем случае используют метод градуировочной зависимости, построенной по серии эталонных растворов. Анализ трехкомпонентных систем возможен при одновременном измерении еще одного физического параметра системы (чаще всего – плотности). При этом необходимо иметь заранее построенную градуировочную зависимость в виде изолиний коэффициента преломления и плотности раствора на треугольной диаграмме трехкомпонентной системы.

Лабораторная работа № 9 (10)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЦЕТОНА В ВОДЕ

Цель работы: изучение основ рефрактометрического анализа. Количественное определение ацетона в воде.

Сущность метода. Для системы ацетон – вода анализ проводят методом градуировочной зависимости (рис.9.1).

Измерение коэффициента преломления раствора проводят при помощи рефрактометра. Схема используемого в данной работе рефрактометра Аббе приведена на рис. 9.2.

Оборудование: 1) рефрактометр ИРФ-22; 2) колбы мерные на 25 мл – 8 шт.; 3) пипетка градуированная на 2 мл – 1шт.; 4) фильтровальная бумага.

Реактивы: 1) ацетон; 2) вода дистиллированная.

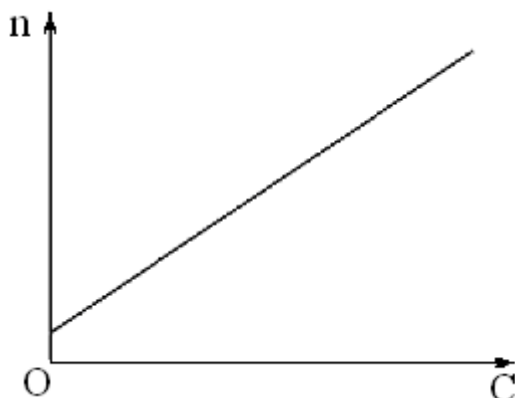


Рис. 9.1. Калибровочный график рефрактометрического анализа

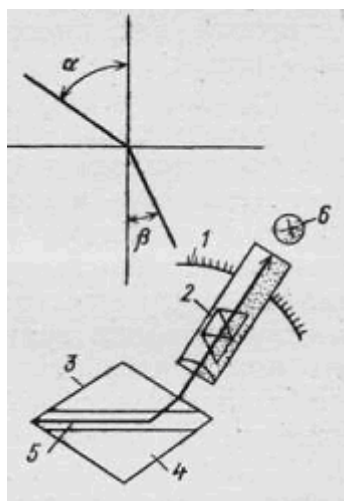


Рис. 9.2. Принцип рефрактометрии и схема рефрактометра Аббе

1 – шкала рефрактометра; 2 – призма Амичи; 3, 4 – призмы;
5 – исследуемая жидкость; 6 – линза окуляра.

Ход работы: *Построение градуировочной зависимости.* График строится по растворам ацетона в воде известной концентрации. Для этого в колбах на 25 мл готовят серию растворов содержащих ацетон, в объемных %: 0; 5; 10; 15; 20; 25 и 30. Общий объем растворов 25 мл, следовательно, для приготовления, например раствора 10% ацетона необходимо отмерить пипеткой 2,5 мл ацетона и довести до метки водой.

Рассчитав необходимые объемы ацетона и воды, готовят указанные растворы и измеряют коэффициент преломления с помощью рефрактометра. После этого строят калибровочный график.

Обработку пробы, содержащей задачу, проводят таким же образом, как и построение калибровочного графика.

Порядок проведения измерений на рефрактометре ИРФ-22. Поднять измерительную призму. На нижнюю осветительную призму нанести 1 – 2 капли дистиллированной воды. Опустить измерительную призму. Включить лампу. Направить пучок света на место совмещения призм. Окуляр переместить на участок шкалы, соответствующий $n = 1,3333$. Совместить линию окуляра с границей светлого и темного полей. При отсутствии четкой границы добиться контрастности поворотом осветителя и вращением окуляра. Экспериментальное значение n для чистой воды соответствует показанию шкалы строго напротив черты, нанесенной на стекле окуляра.

Аналогичным образом определяют n для эталонных растворов и задачи. После каждого измерения призмы надо осушить фильтровальной бумагой.

Результаты измерений заносят в таблицу.

По данным таблицы строят градуировочную зависимость, которая имеет вид, представленный на рис. 9.1.

Контрольные вопросы

1. Рефракция света. Аддитивность рефракции. Коэффициент рефракции. Дисперсия. Влияние температуры на коэффициенты рефракции.
2. Устройство рефрактометра Аббе.
3. Области применения рефрактометрии.
4. Количественный анализ растворов методом рефрактометрии. Применение методов сравнения и калибровочного графика.
5. Достоинства и ограничения рефрактометрического метода анализа.

Литература

Общие руководства по ФХМА

1. Васильев В.П. Аналитическая химия: В 2-х ч. Ч. 1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа. –М.: Высш. шк., 1989. –320 с.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия: В 2-х ч. Ч. 2. Физико-химические методы анализа. –М.: Высш. шк., 1989. –384 с.
3. Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия: В 2-х т. –М.: Химия, 1990. –846 с.
4. Лайтинен Г. А., Харрис В. Е. Химический анализ. –М.: Химия, 1979.
5. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. Т. 1,2. –М.: Мир, 1979.
6. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Орлова Т.Д. Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач. –М.: Дрофа, 2004. –318 с.
7. Васильев В.П., Морозова Р.П., Кочергина Л.А. Аналитическая химия. Лабораторный практикум. –М.: Дрофа, 2004. –416 с.
8. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа. –М.: Высш. шк., 1991. –256 с.
9. Ляликов Ю.С., Булатов М.И. Задачник по физико-химическим методам анализа. – М., Химия, 1972 –268 с.

10. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. и др. Основы аналитической химии: Кн. 2. Методы химического анализа. –М.: Высш. шк., 1999. – 494 с.
11. Дорохова Е.Н, Прохорова Г.В. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. –М.: Высш. шк., 1991. –256 с.
- 12 Практическое руководство по физико-химическим методам анализа. /Под ред. акад. И.П. Алимарина. –М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987. –230 с.
13. Юинг Д. Инструментальные методы химического анализа. –М.: Мир, 1989. –608 с.
14. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство. /Под ред. В.Б. Алесковского. –Л.: Химия, 1988. –376 с.
15. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по аналитической химии. –М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984, –215 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Требования, предъявляемые для допуска к лабораторной работе

Контрольные вопросы, ответ на которые необходимо знать для допуска и лабораторной работе:

- 1) объяснить, в чем состоит цель работы;
- 2) определить, что является аналитическим сигналом;
- 3) описать химических взаимодействий, лежащих в основе метода;
- 4) описать ожидаемую зависимость регистрируемой функции от концентрации (объема раствора) реагента;
- 5) объяснить принцип работы измерительного прибора, назвать его основные узлы;
- 6) объяснить порядок подготовки растворов;
- 7) изложить последовательность операций при проведении измерения на приборе.

Приложение 2

Требования к оформлению лабораторного отчета

Оформление лабораторного отчета ведут в обычной тетради в клетку, стараясь предельно лаконично, но достаточно полно излагать описание работы согласно предложенному ниже плану. Допускается выполнение оформительской работы с использованием компьютера и представление результата в виде отпечатанного на принтере текста формата А4. В этом случае рекомендуется шрифт Times New Roman, размер знаков 14 (в таблицах допускается размер знаков 12), интервал одинарный, все поля 2 см.

Содержание отчета о лабораторной работе

Лабораторный отчет должен содержать следующие составные части:

- 1) дата, номер лабораторной работы, её название;
- 2) цель лабораторной работы;
- 3) используемые реактивы, посуда и приборы;
- 4) теоретическое обоснование метода;
- 5) сущность метода;
- 6) используемый прибор, его принципиальная схема;
- 7) уравнения реакций, осуществляемых в ходе анализа;
- 8) описание приготовления стандартного раствора;
- 9) таблица результатов с указанием размерностей всех величин;
- 10) график полученной зависимости правильно выбранного масштаба (рекомендуется размер рисунка примерно 10 x 15 см) обычно чертят на миллиметровой бумаге и вклеивают в отчет;

- 11) обработка экспериментальных данных (расчет доверительного интервала для концентрации или массы вещества в задаче) и их обсуждение;
- 12) сравнение полученного результата с истинным значением, указание наиболее вероятных причин наблюдаемого отклонения концентрации (массы) от истинного значения;
- 13) описание достоинств и недостатков метода;
- 14) литературные источники.

Приложение 3

Статистическая обработка результатов анализа

Расчет доверительного интервала ведут по формуле:

$$\gamma = \pm t \sigma, \quad (\text{ПЗ.1})$$

где t – значение критерия Стьюдента для количества степеней свободы $f = n - 1$ (n – количество измерений), σ – среднеквадратичное отклонение.

При обработке результатов определения концентрации для n повторных измерений величину σ рассчитывают по формуле:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (C_i - C_{cp})^2}{n(n-1)}}. \quad (\text{ПЗ.2})$$

По-другому ведут расчет величины доверительного интервала исходя из данных построения градуировочной зависимости.

Обычно эта зависимость линейна. Используя метод наименьших квадратов, рассчитывают уравнение градуировочной прямой:

$$y = a + bx \quad (\text{ПЗ.3})$$

по формулам

$$a = \frac{\sum x_i^2 \cdot \sum y_i - \sum x_i \cdot \sum x_i \cdot y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}, \quad (\text{ПЗ.4})$$

$$b = \frac{n \cdot \sum x_i \cdot y_i - \sum x_i \cdot \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}. \quad (\text{ПЗ.5})$$

Если градуировочная зависимость выходит из нуля ($a = 0$), то формула для расчета коэффициента b упрощается:

$$b = \frac{\sum x_i \cdot \sum y_i}{\sum x_i^2}. \quad (\text{ПЗ.6})$$

После этого для каждой измеренной величины аналитического сигнала определяют разность значений Δ_i концентрации раствора, рассчитанных по

уравнению градуировочной зависимости C , и практически заданного значения C_i (рис. ПЗ.1):

$$\Delta_i = C_i - C. \quad (\text{ПЗ.7})$$

Полученные значения Δ_i используют для расчета среднего квадратичного отклонения по формуле:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (\Delta_i)^2}{n(n-1)}}. \quad (\text{ПЗ.8})$$

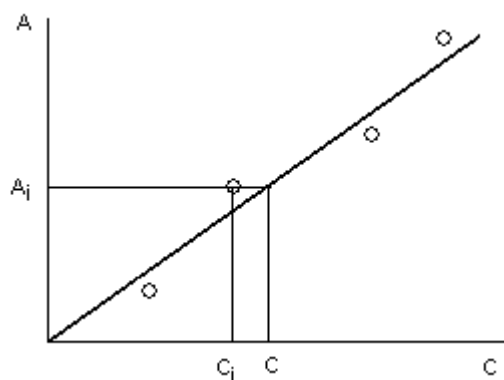


Рис. ПЗ.1. Определение отклонений реальных значений концентрации раствора от соответствующих градуировочному графику

Затем, по формуле (ПЗ.1) рассчитывают доверительный интервал для концентрации и указывают его в качестве метрологической характеристики результата анализа.

Приложение 4

Значения критерия Стьюдента

Коэффициенты нормированных отклонений ($t_{\alpha,f}$)
при доверительной вероятности $\alpha = 0,95$

Число степеней свободы (f)	$t_{\alpha,f}$	Число степеней свободы (f)	$t_{\alpha,f}$
1	12,706	6	2,447
2	4,303	7	2,365
3	3,182	8	2,303
4	2,776	9	2,262
5	2,571	10	2,228

Порядок защиты результатов лабораторных работ

К защите каждым студентом предъявляется полностью оформленный лабораторный отчет, содержащий сверенный с истинным результат и статистическую обработку.

При защите обсуждаются теоретические основы метода, его конкретное воплощение в применяемой методике. Обсуждение ведется в соответствии с контрольными вопросами, предложенными в методических указаниях к лабораторной работе.

В программу защиты входит решение расчетной задачи на обсуждаемую тему из типового сборника по курсу ФХМА.

После получения условия задачи и конкретных контрольных вопросов студент имеет время в пределах 0,5 часа для решения задачи и подготовки к ответу.

Вопросы зачетного коллоквиума по курсу ФХМА

1. Чувствительность, точность, правильность методов анализа. Расчет доверительного интервала для результатов анализа.

2. Эмиссионный спектральный анализ. Возбуждение, наблюдение и регистрация линий спектра. Интенсивность спектральной линии. Качественный анализ. Зависимость интенсивности излучения от концентрации. Формула Ломакина-Шайбе. Количественный анализ.

3. Фотометрия пламени. Источники возбуждения излучения. Процессы в пламени. Подавление ионизации и учет анионного эффекта. Блок-схема прибора. Методы калибровочного графика и добавок. Области применения. Достоинства и недостатки метода.

4. Атомно-абсорбционный анализ. Резонансное поглощение атомов. Блок-схема прибора. Источники излучения и способ атомизации анализируемого вещества. Зависимость оптической плотности от концентрации вещества. Чувствительность, селективность, универсальность, экспрессность метода.

5. Молекулярно-абсорбционный анализ. Происхождение окраски аналитических форм. Спектрофотометрическая кривая. Интегральный, средний и максимальный коэффициент светопоглощения. Закон Бугера-Ламберта-Бера. Оптическая плотность и пропускание. Физические и химические причины отклонений от закона светопоглощения. Влияние различных факторов на величину оптической плотности. Избирательность анализа, маскировка примесей. Экстракционный фотометрический метод.

6. Спектрофотометры и фотоколориметры. Методы фотометрического анализа (уравнивание и сравнение интенсивностей световых потоков). Методы калибровочного графика и добавок. Дифференциальная фотометрия, ее преимущества.

7. Фотометрия светорассеивающих систем. Турбидиметрия и нефелометрия. Фотометрическое и турбидиметрическое титрование.

8. Флуориметрический анализ. Сущность явления флуоресценции. Закономерности флуоресценции. Правило Стокса. Закон Вавилова. Факторы, влияющие на интенсивность флуоресценции, концентрационное тушение. Принципиальная схема осуществления флуориметрических измерений. Качественный и количественный анализ. Чувствительность и воспроизводимость анализа при флуориметрических измерениях.

8. Колебательная спектроскопия. Общие представления о видах аналитических задач, решаемых в ИК спектроскопии. Качественный и количественный анализ по ИК спектрам.

9. Кондуктометрические методы. Зависимость электропроводности раствора от различных факторов. Прямая кондуктометрия. Возможности метода. Кондуктометрическое титрование. Принципиальная схема установки для кондуктометрического анализа. Высокочастотное титрование. Сущность и особенности метода.

10. Потенциометрические методы анализа. Системы электродов. Мембранные электроды, их разновидности. Строение стеклянного электрода и зависимость его потенциала от рН. Ионоселективная потенциометрия. Потенциометрическое титрование. Индикаторные электроды. Интегральные и дифференциальные кривые титрования. Автоматическое потенциометрическое титрование. Возможности и недостатки потенциометрии.

11. Вольтамперометрические виды анализа. Полярография. Принципиальная схема полярографа. Система электродов. Ртутный капельный и твердые электроды. Области применения. Полярограммы. Предельный диффузионный ток. Уравнение Ильковича. Уравнение полярографической волны. Потенциал полуволны. Уравнение Гейровского. Выбор полярографического фона. Качественный и количественный анализ. Современные полярографические методы.

12. Амперометрическое титрование. Сущность метода. Принципиальная схема амперометрической установки. Выбор системы электродов. Выбор потенциала индикаторного электрода. Типы кривых титрования. Возможности и недостатки метода. Примеры практического осуществления анализа.

13. Электрогравиметрический анализ. Общая характеристика метода. Процессы на электродах. Условия электроосаждения. Требования, предъявляемые к осадкам. Внутренний электролиз. Практическое использование метода электрогравиметрии.

14. Классификация хроматографических методов. Фронтальный, элюэнтный и вытеснительный методы осуществления хроматографического разделения. Хроматограммы (выходные кривые). Зависимость формы выходных кривых от вида изотерм адсорбции. Обмер хроматограмм. Абсолютные и исправленные параметры удерживания. Эффективность хроматографического процесса.

15. Газовая хроматография. Ее разновидности. Принципиальная схема газового хроматографа. Детекторы. Их классификация. Неподвижная фаза,

природа взаимодействия анализируемого вещества с неподвижной фазой. Оптимальный режим хроматографирования. Уравнение Ван-Деемтера. Идентификация в газовой хроматографии.

16. Качественный анализ. Индексы удерживания. Количественный анализ, методы нормировки, абсолютной градуировки, внутреннего стандарта. Поправочные коэффициенты. Возможности газовой хроматографии.

17. Жидкостная хроматография. Ионообменная колоночная хроматография. Ионообменное равновесие. Константа ионного обмена, уравнение Никольского. Выходная кривая сорбции, динамическая обменная емкость ионита. Классификация ионообменников. Сорбционные ряды. Применение ионного обмена для очистки, концентрирования и разделения в анализе.

18. Плоскостная хроматография. Распределительная бумажная хроматография. Подвижные фазы. Одномерная, двумерная, круговая бумажная хроматография. Качественный анализ. Коэффициент движения R_f . Эффективность бумажной хроматографии. Проявление пятен. Количественный анализ. Тонкослойная хроматография. Виды неподвижной фазы. Особенности осуществления процесса разделения, идентификации и определения количества анализируемого вещества.

19. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). Принципиальная схема жидкостного хроматографа высокого давления. Типы детекторов. Неподвижные фазы: нормальные и обращенные. Элюэнты. Фактор емкости, его физический смысл. Эффективность разделения. Уравнение Снайдера. Градиентное элюирование. Связь между эффективностью, селективностью и емкостью колонки. Достоинства и ограничения метода.

ПЕРИОДЫ	ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ А. И. МЕНДЕЛЕЕВА										VIII						
	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		
1	1 (H) 1s 1,00794±7 ВОДОРОД										1s 4,002602±2 ГЕЛИЙ		1s 2 РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПО ЗАСТРАИВАЮЩИМСЯ И БЛИЖАЙШИМ ПОДШЕЛКАМ				
2	Li 2s 6,941±2 ЛИТИЙ	3 2s 9,01218±1 БЕРИЛЛИЙ	4 2s 9,01218±1 БЕРИЛЛИЙ	5 2s 10,811±5 БОР	6 2s 12,011±1 УГЛЕРОД	7 2s 14,0067±1 АЗОТ	8 2s 15,9994±3 КИСЛОРОД	9 2s 18,998403±1 ФТОР	10 2s 20,179±1 НЕОН			2s 10 РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПО ОБОЛОЧКАМ		2s 8 АТОМНЫЙ НОМЕР			
3	Na 3s 22,98977±1 НАТРИЙ		11 3s 26,98154±1 АЛЮМИНИЙ	12 3s 24,305±1 МАГНИЙ	13 3s 28,0855±3 КРЕМНИЙ	14 3s 30,97376±1 ФОСФОР	15 3s 32,066±6 СЕРА	16 3s 35,453±1 ХЛОР	17 3s 39,948±1 АРГОН			3s 18 РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПО ОБОЛОЧКАМ		3s 8 АТОМНАЯ МАССА			
4	19 4s 39,0983±1 КАЛИЙ	20 4s 40,078±4 КАЛЬЦИЙ	21 4s 44,95591±1 СКАНДИЙ	22 4s 47,88±3 ТИТАН	23 4s 50,9415±1 ВАНАДИЙ	24 4s 51,9961±6 ХРОМ	25 4s 54,9380±1 МАРГАНЕЦ	26 4s 55,847±3 ЖЕЛЕЗО	27 4s 58,9332±1 КОБАЛЬТ	28 4s 58,69±1 НИКЕЛЬ			27 4s 58,9332±1 КОБАЛЬТ		28 4s 58,69±1 НИКЕЛЬ		
5	37 5s 85,4678±3 РУБИДИЙ	38 5s 87,62±1 СТРОНЦИЙ	39 5s 88,9059±1 ИТРИЙ	40 5s 91,224±2 ЦИРКОНИЙ	41 5s 92,9064±1 НИОБИЙ	42 5s 95,94±1 МОЛИБДЕН	43 5s 97,9072 ТЕХНЕЦИЙ	44 5s 101,07±2 РУТЕНИЙ	45 5s 102,9055±1 РОДИЙ			45 5s 102,9055±1 РОДИЙ		46 5s 106,42±1 ПАЛЛАДИЙ		46 5s 106,42±1 ПАЛЛАДИЙ	
6	55 6s 132,9054±1 ЦЕЗИЙ	56 6s 137,33±1 БАРИЙ	57 6s 138,9055±3 ЛАНТАН	58 6s 173,054±1 ГАФИЙ	59 6s 180,9479±1 ТАНТАЛ	60 6s 200,970±1 ТАНТАЛ	61 6s 208,9804±1 ВИСМУТ	62 6s 207,2±1 СВИНЕЦ	63 6s 208,9804±1 ПОЛОНИЙ	64 6s 209,9871 АСТАТ			64 6s 209,9871 АСТАТ		65 6s 210,9871 РАДОНИЙ		
7	87 7s 223,0197 ФРАНЦИЙ	88 7s 226,0254 РАДИЙ	89 7s 227,0278 АКТИНИЙ	90 7s 232,0377±1 ТОРИЙ	91 7s 237,0482 ПРОМЕТИЙ	92 7s 238,0289±1 УРАН	93 7s 244,0642 ПУТОНИЙ	94 7s 247,0703 АМЕРИЦИЙ	95 7s 251,0796 КУРИЙ	96 7s 252,0838 БЕРКЛИЙ	97 7s 257,1037 КАЛИФОРНИЙ	98 7s 261,1087 ЭЙНШТЕЙНИЙ	99 7s 268,1077 МЕНДЕЛЕВИЙ	100 7s 270,1037 НОБЕЛИЙ	101 7s 272,1037 ЛОУРЕНСИЙ	102 7s 274,1037 ЛУНДОВИЙ	

* ЛАНТАНОИДЫ

58 La 138,9055±3 ЛАНТАН	59 Ce 140,9077±1 ПРАЗЕОДИМ	60 Pr 144,24±3 ПРОМЕТИЙ	61 Sm 150,36±3 САМАРИЙ	62 Eu 151,96±1 ЕВРОПИЙ	63 Gd 157,25±3 ГАДОЛИНИЙ	64 Tb 158,9254±1 ТЕРБИЙ	65 Dy 162,50±3 ДИСТРОЗИЙ	66 Ho 164,9304±1 ГОЛЬМИЙ	67 Er 167,26±3 ЭРБИЙ	68 Tm 168,9342±1 ТУЛИЙ	69 Yb 173,04±3 ИТТЕРБИЙ	70 Lu 174,967±1 ЛУТЕЦИЙ
---	--	---	--	--	--	---	--	--	--------------------------------------	--	---	---

** АКТИНОИДЫ

88 Ra 226,0254 РАДИЙ	89 Ac 227,0278 АКТИНИЙ	90 Th 232,0377±1 ТОРИЙ	91 Pa 231,0369 ПРОТАКТИНИЙ	92 U 238,0289±1 УРАН	93 Np 237,0482 НЕПУТНИЙ	94 Am 243,0614 АМЕРИЦИЙ	95 Cm 247,0703 КУРИЙ	96 Bk 247,0703 БЕРКЛИЙ	97 Cf 251,0796 КАЛИФОРНИЙ	98 Es 252,0838 ЭЙНШТЕЙНИЙ	99 Fm 257,1037 ФЕРМИЙ	100 Md 261,1037 МЕНДЕЛЕВИЙ	101 No 270,1037 НОБЕЛИЙ	102 Lr 274,1037 ЛОУРЕНСИЙ
--------------------------------------	--	--	--	--------------------------------------	---	---	--------------------------------------	--	---	---	---------------------------------------	--	---	---

Владимир Иванович Луцки
Александр Евгеньевич Соболев
Юрий Валентинович Чурсанов

ОПТИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ
В ЛАБОРАТОРНОМ ПРАКТИКУМЕ
ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДАМ АНАЛИЗА

Учебно-лабораторный практикум
Издание первое

Технически редактор Комарова Г.В.

Подписано в печать 23.03.07

Формат 64x80/16

Физ. печ. л. 2,75

Бумага писчая

Усл. печ. л. 2,56

Уч.-изд. л. 2,39

Редакционно-издательский центр
Тверского государственного технического университета
170026 г. Тверь, наб. А.Никитина, 22