

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО РЫБОЛОВСТВУ

Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«АСТРАХАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра «Органическая химия»

Методические указания к лабораторному практикуму по разделу
«ФОТОМЕТРИЯ»
дисциплины «Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа»
для студентов, обучающихся по специальности
240403 «Химическая технология природных энергоносителей
и углеродных материалов», дневной и заочной формы обучения

АВТОР: кандидат химических наук, доцент кафедры «Органическая химия»
Пашенко Константин Петрович

Методические указания рассмотрены и одобрены
на заседании кафедры «Органическая химия»,
протокол № 10 от 26 апреля 2006 г.

РЕЦЕНЗЕНТ: кандидат химических наук, доцент
Филиппова Екатерина Ивановна

АСТРАХАНЬ
2006

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
1. Теоретические основы фотометрии	2
1.1. Основные понятия и представления.....	2
1.2. Законы светопоглощения и причины отклонений от них.....	4
1.3. Аппаратура для измерения поглощения света.....	5
1.4. Ошибки измерения светопоглощения.....	6
1.5. Основные характеристики фотометрического метода.....	6
1.6. Способы определения концентрации в фотометрии.....	7
1.7. Условия и последовательность фотометрического определения вещества.....	8
1.8. Построение градуировочного графика по методу наименьших квадратов.....	8
2. Порядок работы на некоторых моделях приборов	9
2.1. Фотозлектроколориметр КФК-2.....	9
2.2. Спектрофотометр СФ-46.....	10
3. Указания к выполнению лабораторных работ	12
Работа 1. Определение железа (III) по образованию комплекса с сульфосалициловой кислотой.....	12
Работа 2. Определение меди (II) в виде аммиаката.....	13
Работа 3. Определение хрома (VI) по реакции с дифенилкарбазидом.....	14
Работа 4. Определение никеля по реакции с диметилглиоксимом.....	14
Работа 5. Определение титана (IV) по образованию комплекса с пероксидом водорода.....	15
Работа 6. Определение марганца (II) по реакции с периодатом калия с образованием перманганат-иона.....	15
Работа 7. Определение константы ионизации индикатора расчетным методом.....	15
Работа 8. Определение констант ионизации индикаторов графическим методом.....	17
Контрольные вопросы	19
Литература	20

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФОТОМЕТРИИ

1.1. Основные понятия и представления

Электромагнитный спектр – это совокупность всех частот (длин волн) электромагнитного излучения. С другой стороны, спектром называют также распределение поглощаемой или испускаемой веществом энергии по длинам волн или частоте.

Молекулярная абсорбционная спектроскопия основана на поглощении электромагнитного излучения веществами. В зависимости от энергии поглощаемых фотонов различают абсорбционную спектроскопию в видимой, ультрафиолетовой (УФ), инфракрасной (ИК), микроволновой, рентгеновской областях. Абсорбционную спектроскопию в видимой и УФ областях традиционно называют **спектрофотометрией**. Энергия фотонов в этих областях спектра достаточна для переходов электронов в молекуле с одного энергетического уровня на другой. Основной вклад в изменение энергии молекулы вносит **электронный переход**, но у молекулы чисто электронный переход неосуществим – он сопровождается изменением колебательной и вращательной энергий. Поэтому молекулярный спектр поглощения состоит из множества спектральных линий. Линии с близкой энергией сливаются в одну полосу поглощения. Возвращаясь в исходное состояние, молекула чаще теряет поглощенную энергию в виде теплоты, реже – в виде излучения. Поскольку количество возбуждаемых молекул по сравнению с их общим числом мало, выделившаяся теплота не влияет на состояние изучаемой системы.

Окраска соединений обусловлена **поглощением электромагнитного излучения видимого диапазона** (с длиной волны 400 – 800 нм). Любое тело при прохождении через него **полихроматического** белого света (т.е. излучения, содержащего весь спектр длин волн видимой области) поглощает излучение определенных длин волн, пропуская все остальные. При этом пропущенное излучение воспринимается как цвет, дополнительный по отношению к поглощенному свету. В этом заключается **принцип дополнительности цветов** (табл. 1).

Способность поглощать излучение определенных длин волн зависит от электронного строения молекулы. В спектрах соединений, содержащих одни и те же структурные фрагменты, наблюдаются характерные полосы поглощения. Эти структурные фрагменты, т.е. группы атомов с характерным электронным спектром поглощения называют **хромофорами**.

В молекулах неорганических веществ в поглощении излучения участвуют *d*- и *f*-электроны. Переходы электронов с нижней *d*-орбитали на верхнюю *d*-орбиталь (*d*→*d**-переходы) осуществляются в комплексах ионов переходных металлов (Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, Ti, Co, U, Mo, W), т.е. ионов с незаполненными *d*-орбиталями.

Таблица 1. Основные и дополнительные цвета и соответствующие им интервалы длин волн.

Цвет раствора (дополнительный)	Область максимального поглощения лучей раствором, нм	Цвет светофильтра (основной)
Желто-зеленый	400-450	Фиолетовый
Желтый	450-480	Синий
Оранжевый	480-490	Зелено-синий
Красный	490-500	Сине-зеленый
Пурпурный	500-560	Зеленый
Фиолетовый	560-575	Желто-зеленый
Синий	575-590	Желтый
Зелено-синий	590-625	Оранжевый
Сине-зеленый	625-750	Красный

В каждом атоме переходного элемента имеется пять **вырожденных** *d*-орбиталей (с одинаковой энергией). Если этот атом входит в состав комплекса, то на энергию *d*-орбиталей влияют лиганды, в результате вырождение снимается и переход с одной *d*-орбитали на другую сопровождается поглощением или испусканием энергии. Силу, с которой лиганд действует на *d*-орбитали, называют силой поля лигандов, она увеличивается в следующем порядке:



Это значит, что комплексы с лигандами, стоящими в приведенном ряду правее, поглощают в более коротковолновой области. Например, $Cu(NH_3)_6^{2+}$ поглощает излучение при 680 нм, а $Cu(H_2O)_6^{2+}$ – при 810 нм.

В некоторых соединениях возможен перенос электрона с орбитали, локализованной в одной части молекулы, на орбиталь, локализованную в другой ее части, – это переходы с **переносом заряда**. Орбиталь, с которой удаляется электрон, называют **донорной**, а на которую он переходит – **акцепторной**. Различают переходы с внутримолекулярным переносом заряда и переходы в **комплексах с переносом заряда** (КПЗ). Например, внутримолекулярным является перенос заряда в анионах типа MnO_4^- , CrO_4^{2-} , где электрон с орбитали кислорода переходит на орбиталь Mn или Cr. Примером комплексов с переносом заряда являются хлориды железа (III). Образование КПЗ можно упрощенно представить как окислительно-восстановительную реакцию между центральным ионом и лигандом, ее продукты окисления и восстановления остаются в соединении. Например, при поглощении света хлоридным комплексом железа (III) $[Fe^{3+}Cl^-]^{2+}$ получается комплекс $[Fe^{2+}Cl^0]^{2+}$, т.е. электрон при возбуждении перешел на орбиталь атома железа, но оба атома (железо и хлор) остались в комплексе.

Соединения с переносом заряда обычно интенсивно окрашены, их молярный коэффициент светопоглощения $\epsilon \approx 10^4$. Многие окрашенные комплексы

соединения, используемые в спектрофотометрии для определения металлов, являются комплексами с переносом заряда.

В молекулах органических веществ в переходах могут участвовать **электроны трех типов**:

- 1) σ -электроны, образующие одинарные ковалентные связи (например, в молекулах углеводородов); для возбуждения σ -электронов нужна большая энергия, поэтому их линии поглощения лежат в далекой УФ области ($\lambda < 180$ нм);
- 2) *n*-электроны, не участвующие в образовании химических связей, например, неподеленные электронные пары атомов кислорода, азота, серы, галогенов; для возбуждения *n*-электронов требуется энергия в видимой и УФ областях спектра;
- 3) π -электроны, участвующие в образовании двойных и тройных связей; энергия их возбуждения невелика и линии поглощения лежат в видимой и УФ областях.

Связывающие σ - и π -электроны, возбуждаясь, переходят на разрыхляющие орбитали (σ^* и π^*).

В органических молекулах возможны **четыре типа электронных переходов**: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$. Наибольшее значение в спектрофотометрии имеют $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы, поскольку их энергия соответствует видимой и УФ-областям спектра, где большинство растворителей не поглощает. Особенно ценны $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы, так как интенсивность соответствующих спектральных линий часто велика ($\epsilon > 10^3$).

В молекулах веществ присутствуют также атомы или группы атомов (например, атомы галогенов, гидроксильная группа), которые сами не участвуют в переходах, но влияют на поглощение хромофора – их называют **ауксохромами**. Ауксохромные группы не содержат кратных связей и не имеют максимума поглощения в видимой области и ближнем УФ диапазоне (200 – 400 нм).

Влияние ауксохромов проявляется в сдвиге полосы поглощения хромофора или изменении ее интенсивности. Сдвиг в более коротковолновую область называют **гипсохромным**, в более длинноволновую – **батохромным**. Увеличение интенсивности полосы называют **гиперхромным эффектом**, а уменьшение интенсивности – **гипохромным**. На характере спектра может также отразиться взаимное влияние двух хромофоров в одной молекуле.

При наличии в молекуле **нескольких хромофоров** возможны два случая:

- 1) хромофоры не влияют друг на друга (в спектре имеются полосы, соответствующие каждой группе);
- 2) хромофоры образуют систему сопряжения (чередуются одинарные и двойные или тройные связи), что приводит к батохромному сдвигу полосы поглощения, при этом чем больше длина цепи, тем больше сдвиг полосы.

Наличие у соединений, содержащих хромофоры, характерных полос поглощения используется для **идентификации** соединений по их спектрам в видимой и УФ областях. Следует иметь в виду, что идентификация надежна, если хромофоры в молекуле изолированы. В присутствии аукохромов и цепей сопряжения идентификация затрудняется.

Наиболее часто используемыми в спектрофотометрии растворителями являются вода, гексан, CCl_4 , CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

1.2. Законы светопоглощения и причины отклонений от них

Количественно поглощение системой излучения описывается законами Бугера – Ламберта – Бера и аддитивности.

Закон Бугера – Ламберта – Бера формулируется следующим образом: **количество электромагнитного излучения, поглощенного раствором, пропорционально концентрации поглощающих частиц и толщине слоя раствора:**

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon Cl$$

или

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

где A – величина, называемая **оптической плотностью**, I_0 – начальная интенсивность потока монохроматического излучения, проходящего через раствор, I – интенсивность потока излучения, прошедшего через раствор, ε – молярный коэффициент светопоглощения, C – концентрация поглощающего вещества (моль/л), l – толщина слоя раствора (см).

Коэффициент поглощения ε равен оптической плотности при концентрации и толщине слоя, равных единице.

Пропусканием или, иначе, **коэффициентом пропускания** (T) называют величину, равную

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-A}.$$

Если T выражается в процентах, то

$$A = 2 - \lg T.$$

Для абсолютно прозрачного раствора $A = 0$, $T = 100\%$, для абсолютно непрозрачного раствора $A \rightarrow \infty$, $T = 0$.

Зависимость аналитического сигнала от концентрации определяемого вещества называют **градуировочным графиком**. Обычно выбирают такой аналитический сигнал и такую математическую форму выражения концентрации, чтобы градуировочный график представлял собой прямую линию. В случае фотометрического метода в качестве аналитического сигнала целесообразно выбрать оптическую плотность, т.к. ее зависимость от концентрации линейная.

Значение ε отражает способность вещества поглощать свет. Эта способность не безгранична и определяется строением молекулы:

$$\varepsilon = 9 \cdot 10^{19} \cdot P \cdot \sigma,$$

где P – вероятность энергетического перехода в молекуле; σ – сечение захвата фотона молекулой, $\sigma \approx 10^{-15} \text{ см}^2$. В пределе при $P = 1$ максимально возможное значение ε (для наиболее сильных красителей) составляет $\approx 10^5 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Отклонения от закона Бугера – Ламберта – Бера. Поведение поглощающих свет систем подчиняется закону Бугера – Ламберта – Бера лишь при **монохроматичности** светового потока, отсутствии химических изменений в поглощающей системе и постоянстве коэффициента преломления. При нарушении этих условий молярный коэффициент поглощения изменяется и график зависимости A от C искривляется. Если ε уменьшается, наблюдаются отрицательные отклонения от закона, если возрастает – положительные.

Причины отклонения от закона Бугера – Ламберта – Бера могут быть **кажущимися** и **истинными**. Кажущиеся причины, обусловленные немонахроматичностью светового потока, рассеянием света и случайными излучениями, называют **инструментальными**, а вызванные химическими взаимодействиями – **химическими**. Истинные причины связаны с изменением коэффициента преломления.

Немонахроматичность светового потока обусловлена несовершенством оптических приборов: каждый монохроматор имеет определенную разрешающую силу, и выходная щель пропускает излучение в каком-то интервале длин волн. Отклонение от закона более заметно, если интервал длин волн приходится на часть спектра с резким изменением A , из чего следует практический вывод: **измерение A лучше всего проводить в максимуме светопоглощения.**

Уменьшение A будет мало для широкой спектральной полосы с размытым максимумом и велико для узкополосного спектра. Практический вывод: нет необходимости стремиться к очень тонкой монохроматизации, если измеряют A растворов соединений с широкой полосой поглощения (например, КПЗ). В этом случае вполне достаточно простого по конструкции фотоэлектроколориметра с абсорбционными светофильтрами. Если полоса поглощения узка (например, у аквакомплексов редкоземельных элементов она составляет 1-2 нм), то следует использовать спектрофотометры.

Химические взаимодействия поглощающего вещества в растворе также являются причиной отклонения от закона Бугера – Ламберта – Бера. Исследуемое вещество может взаимодействовать (протонирование или депротонирование, ассоциация, диссоциация и др.) с растворителем или другими компонентами раствора. В результате появляются поглощающие частицы с другими оптическими свойствами. Отсюда возможны положительные и отрицательные отклонения от основного закона светопоглощения.

Истинные ограничения закона светопоглощения связаны с изменением **коэффициента (показателя) преломления** среды n , а следовательно, с изменением скорости света и длины волны. При малых концентрациях изменением n пренебрегают. При необходимости вводят поправку, умножая значение A или ε на отношение

$$\frac{n}{(n^2 + 2)^2}.$$

Следует заметить, что зависимость оптической плотности от толщины поглощающего слоя всегда прямолинейна.

Все отклонения от основного закона светопоглощения приводят к тому, что молярный коэффициент поглощения, рассчитанный по экспериментально найденным значениям оптической плотности, отличается от истинного молярного коэффициента, не зависящего от условий измерения A . Молярный коэффициент поглощения, рассчитанный в конкретных условиях, называют **наблюдаемым** (средним).

Закон аддитивности. Оптическая плотность – **экстенсивное** свойство вещества. Поэтому оптическая плотность смеси веществ равна сумме оптических плотностей каждого из них. Это справедливо при условии подчинения каждого вещества закону Бугера – Ламберта – Бера и в отсутствие химических взаимодействий между ними. Таким образом, для смеси m веществ при одной и той же длине волны справедливо выражение:

$$A = \varepsilon_1 C_1 l + \varepsilon_2 C_2 l + \dots + \varepsilon_m C_m l.$$

Спектр смеси веществ является суммой спектров индивидуальных компонентов. Принцип аддитивности (суммирования) оптических плотностей широко используют в аналитической химии.

1.3. Аппаратура для измерения поглощения света

Прибор для измерения светопоглощения должен выполнять две основные задачи:

- разложение полихроматического света и выделение нужного интервала длин волн;
- измерение поглощения света веществом.

Каждый спектральный прибор включает следующие основные узлы (рис. 1): источник излучения, устройство для выделения нужного интервала длин волн (монокроматор или светофильтр), кюветное отделение, детектор, преобразователь сигнала, индикатор сигнала (шкала, цифровое табло, самописец и т.д.).

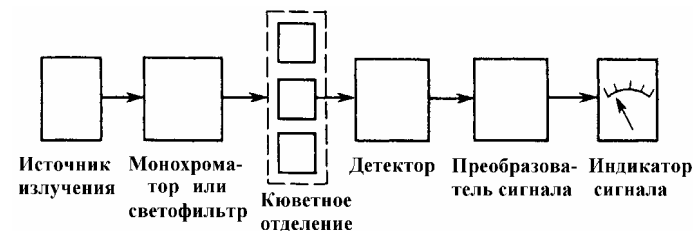


Рис. 1. Основные узлы абсорбционных приборов.

В зависимости от исследуемой области спектра используют разные источники излучения, монокроматоры и детекторы. Материал, из которого изготовлены оптические детали, не должен поглощать излучение в исследуемой области спектра, т.е. должен быть прозрачным.

Источники излучения. В молекулярной абсорбционной спектроскопии в качестве источника излучения используют **лампы накаливания**, испускающие непрерывное излучение. Интенсивность разных длин волн, испускаемых лампой накаливания, различна. Лампу с вольфрамовой нитью (обычная электролампа) наиболее целесообразно использовать в видимой и ближней ИК областях (350 – 3000 нм). В УФ области интенсивность лампы накаливания мала, поэтому здесь применяют **водородные, дейтериевые, ксеноновые лампы**, излучающие свет с длинами волн менее 350 нм. Это **газоразрядные трубки**, представляющие собой баллоны из кварца, заполненные газом под высоким (несколько атмосфер) давлением. В результате электроразряда молекулы газа возбуждаются (частично диссоциируют) и возвращаются в исходное состояние, испуская непрерывный спектр.

Монокроматор и светофильтры. Для выделения нужной длины волны из непрерывного спектра источника пригодны все типы диспергирующих устройств. В зависимости от способа монохроматизации различают два класса абсорбционных приборов: **фотометры (фотоэлектроколориметры)** и **спектрофотометры**. В фотометрах используют светофильтры, в спектрофотометрах – призмы и дифракционные решетки.

Кюветы. В абсорбционной спектроскопии измеряют не абсолютное значение оптической плотности, а разность оптических плотностей исследуемого раствора и раствора сравнения, оптическая плотность которого принята за нуль. Кювету с исследуемым раствором называют рабочей, а с раствором сравнения – кюветой сравнения; обе эти кюветы должны быть по возможности идентичными. Основное требование к кюветам – прозрачность в области спектра, в которой ведется измерение оптической плотности. Для работы в видимой области кюветы изготавливают из стекла, а в ультрафиолетовой – из кварца. Кюветы бывают прямоугольными и цилиндрическими. На грани кюветы указывают расстояние между внутренними стенками. Обычно каждый оптический прибор

снабжен набором кювет толщиной от 0,5 до 5 см (при работе на спектрофотометрах наиболее употребимы кварцевые кюветы толщиной 1 см). Для проведения некоторых работ требуются кюветы специальной конструкции. Так, при исследовании кинетики реакций применяют термостатированные кюветы, в автоматических установках – проточные.

Детекторы. Для приема сигнала в видимой и УФ областях обычно применяют сурьмяно-цезиевый (180 – 650 нм) и кислородно-цезиевый (600 – 1100 нм) **фотоэлементы**, а также фотоумножители.

При небольших световых потоках, попадающих на детектор (например, если раствор сильно поглощает свет и через него проходит лишь небольшая доля исходного потока), используют счетчики фотонов, которые в сочетании с электронным устройством позволяют фиксировать импульсы от отдельных фотонов.

1.4. Ошибки измерения светопоглощения

При измерении оптической плотности, как и при любом измерении, неизбежна некоторая погрешность, зависящая от параметров прибора и области шкалы, в которой производят измерения. **Наибольшая относительная погрешность наблюдается в начале и в конце шкалы**, т.е. при очень малых и очень больших значениях оптической плотности.

Существует некоторое оптимальное значение оптической плотности $A_{\text{опт}}$, при котором ошибка минимальна. Показано [2], что $A_{\text{опт}} = 0,434$ ($T = 36,8\%$), при этом предполагается, что абсолютная погрешность измерения постоянна во всем интервале значений A . Погрешность измерения A , как следствие, обуславливает относительную погрешность определения концентрации анализируемого вещества.

Для определения концентрации с погрешностью, не превышающей удвоенной минимальной погрешности, нужно проводить измерение A в интервале 0,1 – 1,0.

Для снижения случайной погрешности измерения в области больших и малых значений A существуют специальные приемы, один из них – дифференциальный метод анализа (см. раздел 1.6).

1.5. Основные характеристики фотометрического метода

Чувствительность метода анализа выражается углом наклона градуировочного графика. В случае фотометрического метода тангенс угла наклона градуировочного графика равен молярному коэффициенту поглощения ϵ . Чем больше значение ϵ вещества, тем чувствительнее фотометрическая методика его

определение. Часто определяемое вещество переводят в другую **фотометрическую форму** с тем, чтобы повысить ϵ и проводить измерения оптической плотности в видимой области спектра. Так, большинство аквакомплексов металлов и анионов поглощают свет в УФ области и имеют низкий молярный коэффициент поглощения ($\epsilon \leq 100$). Обычно их переводят в интенсивно окрашенные КПЗ или соединения с органическими лигандами, содержащими хромофорные группы. Многие органические вещества обладают интенсивным светопоглощением в УФ области, что позволяет определять их, не переводя в другую форму.

Воспроизводимость метода анализа – это характеристика, отражающая случайные ошибки измерения и показывающая степень разброса повторных (параллельных) измерений. Минимальная погрешность измерения A допускается в интервале 0,1 – 1,0 (см. раздел 1.4). Поэтому все растворы определяемых веществ нужно разбавлять (или концентрировать) так, чтобы измеряемая оптическая плотность не выходила за указанный диапазон. Для веществ с большими значениями ϵ определяемые концентрации могут быть низкими вплоть до нескольких микрограммов в одном литре и меньше. Для получения воспроизводимых результатов желательно измерять оптическую плотность в **максимуме поглощения**: случайное отклонение в ту или другую сторону от длины волны, соответствующей максимуму, незначительно скажется на среднем значении A , особенно, если полоса поглощения достаточно широка.

Правильность метода анализа характеризуется систематической погрешностью и указывает на степень близости полученного и истинного значений измеряемой величины. Систематические погрешности в фотометрии могут возникнуть в связи с отклонениями от закона Бугера – Ламберта – Бера, а именно – с монохроматичностью светового потока и химическими взаимодействиями в измеряемой системе, а также при наличии примесей, которые поглощают свет в данной области спектра. Для снижения систематической ошибки существуют специальные приемы, как, например, приготовление **холостого раствора** (холостой пробы), содержащего все компоненты анализируемой смеси, кроме определяемого. Сигнал, полученный от холостой пробы, вычитают из общего сигнала.

Предел обнаружения – это наименьшая концентрация, которую можно обнаружить данным методом с некоторой достоверной вероятностью. Предел обнаружения (C_{min}) в фотометрии может быть рассчитан, исходя из значения ϵ и оптической плотности холостого раствора:

$$C_{\text{min}} = \frac{3\sigma_{\text{хол}}}{a} = \frac{3\sigma_{\text{хол}}}{\epsilon l},$$

где $\sigma_{\text{хол}}$ – стандартное отклонение оптической плотности холостого раствора, a – тангенс угла наклона градуировочной прямой. Более подробные сведения о расчете предела обнаружения можно найти в [2].

1.6. Способы определения концентрации в фотометрии

Метод градуировочного графика. Готовят серию из 5 – 6 растворов определяемого вещества с известной концентрацией, измеряют их оптическую плотность при одних и тех же длине волны и толщине кюветы, строят график зависимости оптической плотности A от концентрации C . Если получается прямая линия, это означает, что растворы подчиняются закону Бугера – Ламберта – Бера. Находят уравнение градуировочной прямой вида $A = a \cdot C + b$ по методу наименьших квадратов (см. раздел 1.8). Используя полученное уравнение, можно рассчитать концентрацию C_x исследуемого раствора, измерив его оптическую плотность A_x :

$$C_x = \frac{A_x - b}{a}.$$

Дифференциальный метод. В этом методе при измерении оптической плотности в кювету сравнения помещают не растворитель или холостой раствор, а раствор определяемого вещества с известной концентрацией.

Пусть C_0 – концентрация раствора сравнения, C_x – концентрация измеряемого раствора, A_x – оптическая плотность раствора, измеренная относительно раствора сравнения. Тогда

$$A_x = \varepsilon C_x l - \varepsilon C_0 l,$$

отсюда

$$C_x = \frac{A_x}{\varepsilon l} + C_0.$$

Из вышеприведенной формулы следует, что для нахождения C_x необходимо знать ε , или, иначе, тангенс угла наклона градуировочной прямой. Для построения градуировочной прямой готовят серию стандартных растворов с известной концентрацией (см. метод градуировочного графика).

Если серия стандартных растворов подчиняется закону Бугера – Ламберта – Бера, то график зависимости оптической плотности, измеренной относительно первого раствора серии с $C = C_0$, от концентрации будет представлять прямую линию, начало которой по оси C смещено от нулевого положения на C_0 .

Говорят, что дифференциальный способ измерения сводится к **растяжению измерительной шкалы прибора**, т.к. он позволяет измерить оптическую плотность сильно поглощающих растворов с достаточно высокой точностью и его можно использовать для определения сравнительно больших концентраций веществ. При дифференциальном способе измерения повышается воспроизводимость измерения A . Это связано с тем, что абсолютные интенсивности световых потоков, прошедших через раствор сравнения и исследуемый раствор, значительно возрастают по сравнению с прямым методом измерения, поскольку щель монохроматора, регулирующую световой поток, при настройке

по раствору сравнения на 100%-ное пропускание ($A = 0$) раскрывают широко. Отношение потоков остается неизменным, но абсолютная разность возрастает. Следует заметить, что вероятность других погрешностей при этом увеличивается из-за нарушения монохроматичности потоков и увеличения рассеянного излучения.

Метод добавок. Метод заключается в том, что сначала измеряют оптическую плотность A_x раствора с неизвестной концентрацией C_x , а затем, в тех же условиях – оптическую плотность A_1 того же раствора с добавкой некоторого известного количества определяемого вещества C_1 . Таким образом, во втором растворе концентрация определяемого вещества равна $C_x + C_1$, а оптическая плотность этого раствора A_1 складывается из A_x и оптической плотности добавки, равной $\varepsilon C_1 l$:

$$A_1 = A_x + \varepsilon C_1 l.$$

Отсюда

$$C_x = \frac{A_x}{A_1 - A_x} C_1.$$

Метод добавок можно использовать в графическом варианте (рис. 2). В этом случае по оси абсцисс откладывают добавленное количество определяемого вещества. Отрезок, отсекаемый прямой на оси концентраций, является искомой величиной C_x . Для получения надежных результатов целесообразно готовить не менее двух растворов с различными добавками (C_1 и C_2).

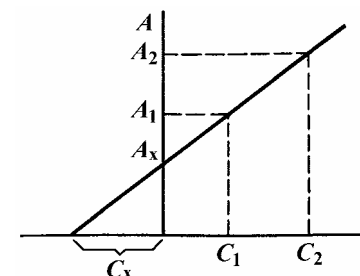


Рис. 2. Графическое определение концентрации методом добавок.

Важно правильно выбрать количество добавки. Погрешность будет наименьшей, если первая добавка близка к определяемому количеству ($C_1 \approx C_x$), а вторая – в 2 раза больше первой. Такие добавки должны обеспечить угол наклона прямой, близкий к 45° .

Метод добавок особенно употребим при определении веществ **в присутствии примесей**, которые могут повлиять на поглощение исследуемого компонента, такие случаи часто встречаются при анализе реальных объектов. При

использовании метода добавок все растворы содержат одинаковое количество примесей.

Метод спектрофотометрического титрования. В этом методе, являющемся разновидностью объемного анализа (титриметрии), изменяющимся параметром является оптическая плотность титруемого вещества или титранта (или обоих). Титруемый раствор в прозрачном сосуде помещают на пути светового потока, добавляют титрант порциями при перемешивании и измеряют оптическую плотность после каждого добавления.

Возможны *три основных варианта вида кривой титрования*:

1. Титруемое вещество не поглощает свет при выбранной длине волны, а титрант поглощает (рис. 3, а).
2. Поглощает титруемое вещество, но не титрант, оптическая плотность сначала уменьшается, затем остается постоянной (рис. 3, б).
3. Титруемое вещество и титрант поглощают при данной длине волны (рис. 3, в).

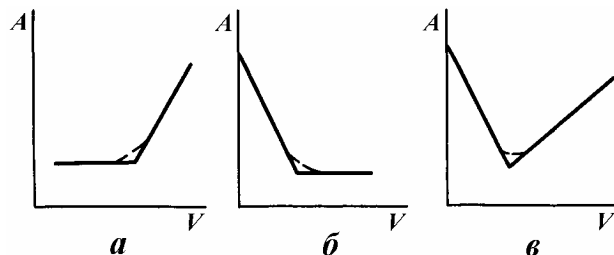


Рис. 3. Виды кривых спектрофотометрического титрования (V – объем титранта).

В точке эквивалентности наблюдается резкий излом кривой титрования. Для нахождения конечной точки титрования проводят экстраполяцию прямолинейных участков кривых до пересечения.

Применение метода позволяет исключить некоторые погрешности прямого фотометрического метода, например, присутствие других поглощающих веществ сказывается лишь на абсолютных значениях оптической плотности, но не на положении конечной точки титрования.

1.7. Условия и последовательность фотометрического определения вещества

Обобщая изложенное в предыдущих разделах, можно сформулировать следующие условия и последовательность фотометрического определения вещества:

1. Выбирают **фотометрическую форму** вещества, т.е. соединение, в которое переводят вещество для измерения оптической плотности, учитывая значение ϵ и наличие других компонентов в анализируемом объекте.
2. Снимают спектр поглощения и выбирают **аналитическую длину волны** (т.е. оптимальную в данных условиях) – как правило, это максимум поглощения. Однако если в анализируемом объекте имеется примесь, поглощающая при этой же длине волны, то лучше выбрать другую область спектра.
3. Исследуют влияние посторонних веществ на оптическую плотность.
4. Устанавливают область концентраций, в пределах которой выполняется закон Бугера – Ламберта – Бера. Для этого готовят серию растворов, содержащих различные количества стандартного раствора определяемого вещества. Проводят фотометрическую реакцию в каждом растворе, одновременно готовят холостой раствор. Подбирают кювету так, чтобы оптическая плотность раствора с наименьшей концентрацией была не менее 0,05 – 0,1, а с самой высокой – не более 0,8 – 1,0. Измеряют оптическую плотность всех растворов. Если график зависимости A от C представляет собой прямую линию, то растворы подчиняются закону Бугера – Ламберта – Бера (полученную прямую можно использовать в качестве **градуировочного графика**).
5. Определяют концентрацию искомого вещества в анализируемом растворе с использованием методов, описанных в разделе 1.6.

1.8. Построение градуировочного графика по методу наименьших квадратов

Часто экспериментальные данные, полученные фотометрическим методом, подвергают регрессионному анализу по методу наименьших квадратов.

Для получения уравнения градуировочной прямой вида $A = a \cdot C + b$ по методу наименьших квадратов (МНК) необходимо:

1. Рассчитать алгебраическую сумму концентраций серии стандартных растворов:

$$\sum_{i=1}^n C_i = C_1 + C_2 + \dots + C_n,$$

где n – количество стандартных растворов.

2. Рассчитать алгебраическую сумму квадратов концентраций:

$$\sum_{i=1}^n C_i^2 = C_1^2 + C_2^2 + \dots + C_n^2.$$

3. Рассчитать алгебраическую сумму оптических плотностей:

$$\sum_{i=1}^n A_i = A_1 + A_2 + \dots + A_n.$$

4. Рассчитать алгебраическую сумму произведений соответствующих концентраций и оптических плотностей:

$$\sum_{i=1}^n C_i A_i = C_1 A_1 + C_2 A_2 + \dots + C_n A_n.$$

5. Решить систему уравнений:

$$\begin{cases} a \cdot \sum_{i=1}^n C_i^2 + b \cdot \sum_{i=1}^n C_i = \sum_{i=1}^n C_i A_i \\ a \cdot \sum_{i=1}^n C_i + b \cdot n = \sum_{i=1}^n A_i \end{cases}$$

и найти численные значения коэффициентов a и b .

Так как, согласно закону Бугера-Ламберта-Бера, коэффициент a равен произведению молярного коэффициента светопоглощения ε и толщины поглощающего слоя l , то, вычислив a , можно найти значение ε :

$$\varepsilon = \frac{a}{l}.$$

Подставив полученные значения a и b в уравнение $A = a \cdot C + b$, рассчитывают по нему значения оптической плотности для двух заданных значений концентрации, например, для C_1 и C_5 . По двум полученным точкам строят градуировочную прямую.

2. ПОРЯДОК РАБОТЫ НА НЕКОТОРЫХ МОДЕЛЯХ ПРИБОРОВ

2.1. Фотоэлектрокolorиметр КФК-2

Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2 предназначен для измерения в отдельных участках диапазона длин волн 315 – 980 нм, выделяемых светофильтрами, коэффициентов пропускания и оптической плотности жидкостных растворов и твердых тел, а также определения концентрации веществ в растворах методом построения градуировочного графика. Колориметр позволяет также производить измерения коэффициентов пропускания рассеивающих взвесей, эмульсий и коллоидных растворов в проходящем свете. Прибор оснащен набором из одиннадцати светофильтров, спектральные характеристики которых даны в табл. 2. Оптическая схема и внешний вид фотоэлектрокolorиметра КФК-2 приведены на рис. 4, 5.

Таблица 2. Спектральные характеристики светофильтров фотоэлектрокolorиметра КФК-2.

№ светофильтра	Длина волны, соответствующая максимуму пропускания, нм	Ширина полосы пропускания, нм
1	315 ± 5	35 ± 15
2	364 ± 5	25 ± 10
3	400 ± 5	45 ± 10
4	440 ± 10	40 ± 15
5	490 ± 10	35 ± 10
6	540 ± 10	25 ± 10
7	590 ± 10	25 ± 10
8	670 ± 5	20 ± 5
9	750 ± 5	20 ± 5
10	870 ± 5	25 ± 5
11	980 ± 5	25 ± 5

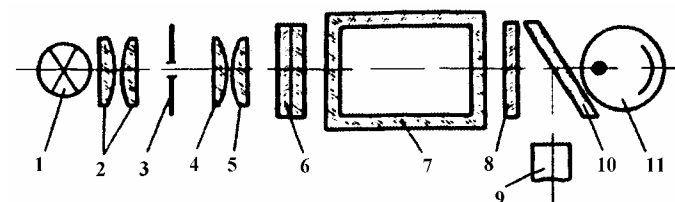
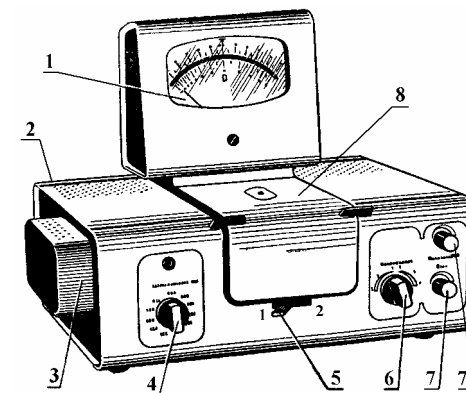


Рис. 4. Оптическая схема фотоэлектрокolorиметра КФК-2: 1 – источник света; 2 – конденсор; 3 – диафрагма; 4, 5 – линзы объектива; 6 – светофильтр; 7 – кювета; 8 – защитное стекло; 9 – фотодиод (590 – 980 нм); 10 – пластинка, делящая световой поток на два; 11 – фотоэлемент (315 – 540 нм).

Рис. 5. Внешний вид фотоэлектрокolorиметра КФК-2: 1 – шкала регистрирующего прибора (микроамперметра); 2 – кнопка включения прибора в сеть; 3 – блок источника излучения; 4 – ручка переключения светофильтров; 5 – ручка перемещения кювет; 6 – ручка переключения фотоприемников; 7 – ручки установки 100%-го светопропускания; 8 – крышка кюветного отделения.



Порядок измерений на фотоэлектроколоримetre КФК-2:

1. С помощью шнура питания и выключателя 2, расположенного на задней стенке колориметра, включают прибор в сеть за 15 мин. до начала измерений и прогревают при открытой крышке кюветного отделения.

2. С помощью ручки 4 вводят необходимый светофильтр.

3. Устанавливают минимальную чувствительность прибора. Для этого ручку 6 ставят в положение «1» и ручки 7 – в крайнее левое положение. При этом положения «1», «2», «3» ручки 6, отмеченные на лицевой панели черным цветом, должны использоваться при работе со светофильтрами в области 315-540 нм, а положения «1», «2», «3», отмеченные красным цветом, – при работе со светофильтрами в области 590-980 нм.

4. Перед началом измерений и при переключении фотоприемников проверяют установку стрелки микроамперметра на «0» по шкале коэффициентов пропускания при открытой крышке кюветного отделения. При смещении стрелки от нулевого положения ее подводят к нулю с помощью потенциометра «НУЛЬ», выведенного под шлиц (на рисунке не указан).

5. В кюветное отделение помещают кюветы с исследуемым раствором и с раствором сравнения. Крышку кюветного отделения закрывают.

6. Ручкой 5 в световой поток вводят кювету с раствором сравнения и ручками 7 и 6 устанавливают отсчет «100» по верхней шкале микроамперметра (или «0» по нижней шкале).

7. Поворотом ручки 5 заменяют кювету с раствором сравнения кюветой с исследуемым раствором и снимают отсчет по шкале коэффициентов светопропускания (верхняя шкала) или в единицах оптической плотности (нижняя шкала).

2.2. Спектрофотометр СФ-46

Спектрофотометр СФ-46 предназначен для измерения оптической плотности и коэффициентов пропускания жидких и твердых прозрачных веществ в области спектра от 190 до 1100 нм. Прибор снабжен микропроцессорной системой (МПС) «Электроника МС-2703». Кроме значений светопропускания и оптической плотности, прибор может показывать непосредственно концентрацию вещества как в одноразовом, так и в циклическом режиме с периодом 5 с. Возможно также определение скорости изменения оптической плотности $\Delta A/\Delta t$.

Структурная схема и внешний вид спектрофотометра СФ-46 приведены на рис. 6, 7.

Подготовка спектрофотометра СФ-46 к работе:

1. С помощью рукоятки 9 закрывают шторку фотозлемента и переключателем 11 устанавливают ширину щели 0,15 нм (см. рис. 7).

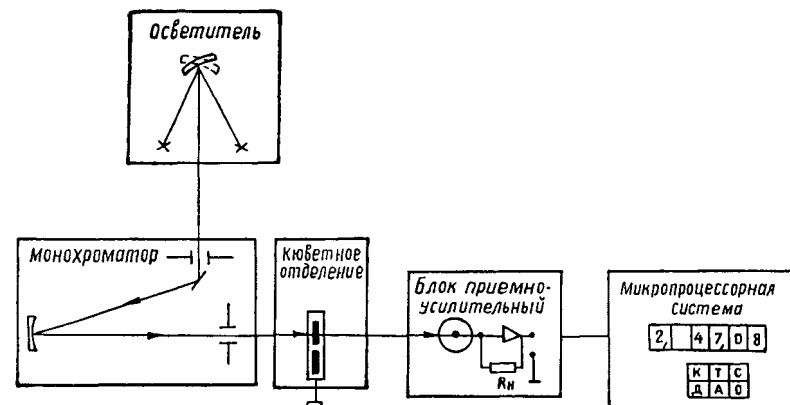


Рис. 6. Структурная схема спектрофотометра СФ-46.

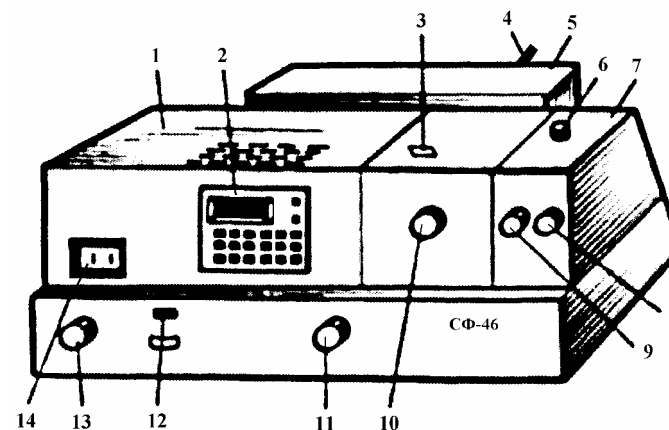


Рис. 7. Внешний вид спектрофотометра СФ-46: 1 – блок монохроматора; 2 – микропроцессорная система (МПС); 3 – кюветное отделение; 4 – рычаг для смены источников излучения; 5 – блок осветителя; 6 – рукоятка смены фотозлемента; 7 – камера с фотоприемниками; 8 – рукоятка компенсации темнового тока; 9 – рукоятка переключения шторки; 10 – рукоятка перемещения каретки с кюветами; 11 – переключатель щели; 12 – индикаторная лампа; 13 – рукоятка установки длин волн; 14 – отсчетное устройство длин волн.

2. Нажимают кнопку «сеть» (загорается индикаторная лампа «сеть») и нажимают клавишу «пуск» на клавиатуре (высвечивается запятая на цифровом табло МПС).

3. Рычаг 4 устанавливают в положение «Н» (лампа накаливания) или в положение «Д» (дейтериевая лампа). Дейтериевая лампа загорается после минутного прогрева. Прогревают прибор в течение 30 мин.

4. Помещают в кюветодержатель одну, две или три кюветы с исследуемыми растворами. В четвертую позицию держателя ставят кювету с раствором сравнения. Устанавливают держатель на каретку в кюветное отделение.

5. С помощью ручки 13 находят требуемую длину волны, вращая ручку в сторону увеличения длин волн.

6. Устанавливают рукояткой 6 в рабочее положение фотоэлемент, соответствующий выбранному спектральному диапазону измерения.

Измерение коэффициента светопропускания или оптической плотности:

7. Рукоятку 9 ставят в положение «закр».

8. Нажимают клавишу «Ш(0)»; при этом на табло высвечивается значение сигнала в вольтах, пропорциональное значению темнового тока фотоэлемента.

9. Устанавливают рукояткой 8 на табло числовое значение от 0,05 до 0,1. Показания с табло снимают, нажимая клавишу «Ш(0)» до появления показания, равного предыдущему или отличающегося от него не более чем на 0,001. Последнее показание заносится в память МПС и остается там до следующего нажатия клавиши «Ш(0)».

10. С помощью рукоятки 10 устанавливают на пути потока излучения кювету с раствором сравнения.

11. Рукоятку 9 ставят в положение «откр».

12. Нажимая клавишу «К(1)», рукояткой «щель» устанавливают на табло показание в диапазоне от 0,5 до 5,0. Наблюдая за миганием запятой на табло (частота мигания – 1 раз в 1 с), отсчитывают 10 секунд и нажимают клавишу «К(1)» – слева высвечивается символ «1» (при положении, большем 5,0, высвечивается индекс «П»).

13. При измерении коэффициента пропускания нажимают клавишу «т(2)», при этом на табло должно появиться значение $100,0 \pm 1$, а слева – индекс «2». Если показание имеет другое значение, еще раз нажимают клавишу «К(1)».

14. Нажимают клавишу «Ц/Р»; при этом светится индикатор режима «Ц». Нажимают клавишу «т(2)». Спектрофотометр переходит в циклический режим измерения, и на табло каждые 5 с высвечивается результат измерения образца.

15. Перемещая каретку рукояткой 10, устанавливают поочередно на пути потока излучения кюветы с исследуемыми растворами и снимают показания с фотометрического табло. Стабильное значение устанавливается не сразу; записывают то значение, которое отличается от предыдущего не более чем на 0,1.

16. Для измерения оптической плотности после операции по п. 12 нажимают клавишу «Д(5)», при этом на табло должно появиться значение

$0,000 \pm 0,001$, а слева – индекс «5». Если показание имеет другое значение, еще раз нажимают клавишу «К(1)».

17. Нажимают клавишу «Ц/Р» (светится индикатор «Ц»), затем – клавишу «Д(5)». Выполняют операции, указанные в п. 15, и записывают то показание, которое отличается от предыдущего не более чем на 0,001.

Определение концентрации:

Предварительно определяют константы градуировочной характеристики, которые предстоит ввести в память МПС. Для этого готовят ряд стандартных растворов определяемого вещества с концентрациями, охватывающими область возможных концентраций исследуемого вещества. Измеряют оптическую плотность каждого из растворов и строят градуировочный график в координатах оптическая плотность – концентрация. По градуировочному графику или методом наименьших квадратов определяют коэффициенты уравнения линейной зависимости между оптической плотностью и концентрацией.

18. Устанавливают рукоятку 9 в положение «закр».

19. Помещают в кюветное отделение кюветы с исследуемым раствором и с раствором сравнения.

20. Вращая рукоятку 13, устанавливают необходимую длину волны. С помощью ручек 4 и 6 устанавливают источник излучения и фотоэлемент, соответствующие данному спектральному диапазону.

21. Нажимая клавишу «Ш(0)», устанавливают рукояткой 8 на фотометрическом табло числовое значение в диапазоне от 0,05 до 0,1. Снова нажимая клавишу «Ш(0)», убеждаются, что последующее показание отличается от предыдущего не более чем на 0,001.

22. Вводят в память МПС константы градуировочного графика. Нажимают клавишу «с» – при этом на табло должен появиться индекс «с» и высвечивается число 0,000. Нажимают клавишу «СБР» и набирают с клавиатуры числовое значение оптической плотности при концентрации, равной нулю, то есть на пересечении градуировочного графика с осью оптической плотности. После этого нажимают клавишу «УТВ». Затем нажимают клавишу «b» – на табло появляется индекс «b» и высвечивается цифра 1,000. Нажимают клавишу «СБР», вводят с клавиатуры числовое значение тангенса угла наклона градуировочной прямой и нажимают клавишу «УТВ».

23. Устанавливают на пути потока излучения кювету с растворителем. Рукоятку 9 переводят в положение «откр».

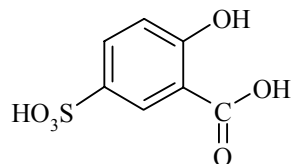
24. Повторяют все операции по п. 12.

25. Вводят в световой поток кювету с исследуемым раствором. Нажимают клавишу «С(4)» и снимают показания с фотометрического табло.

3. УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Работа 1. Определение железа (III) по образованию комплекса с сульфосалициловой кислотой

Ионы железа (III) образуют с сульфосалициловой кислотой



окрашенные комплексы. В зависимости от pH раствора возможно образование трех комплексов различного состава, имеющих различную устойчивость и окраску: моносulfосалицилат – фиолетовый (pH 1,8 – 2,5), дисulfосалицилат – красный (pH 4 – 8), трисульфосалицилат – желтый (pH 8 – 11). Комплексообразование протекает за счет функционально-аналитической группы, состоящей из гидроксильной и карбоксильной групп. Устойчивость комплексов возрастает в ряду моносulfосалицилат – дисulfосалицилат – трисульфосалицилат.

Окраска сульфосалицилата железа обусловлена переходом электронов с орбиталей, локализованных на лиганде, на орбитали, локализованные на атоме металла. Максимум поглощения моносulfосалицилата железа (III) находится при $\lambda = 510$ нм, а молярный коэффициент светопоглощения равен $1,8 \cdot 10^3$.

Определению ионов железа (III) в виде сульфосалицилатного комплекса не мешают элементы, образующие бесцветные комплексы, например: Bi (III), In (III), Ga (III), Zr (IV), Hf (IV), Th (IV), при условии, что добавлен большой избыток реагента. Сульфосалицилатные комплексы меди и алюминия в кислой среде менее устойчивы, чем комплексы железа (III), поэтому они не мешают определению. В присутствии Mg^{2+} и Mn^{2+} определение железа (III) также рекомендуется проводить в кислой среде. Метод позволяет определять железо (III) в присутствии ацетатов, боратов, роданидов и фосфатов, так как комплексы железа с перечисленными выше анионами менее устойчивы, чем сульфосалицилатные комплексы. Ионы фтора мешают определению железа (III) в виде моносulfосалицилата, но в щелочной среде, где образуется очень устойчивый трисульфосалицилат, ионы фтора не мешают.

При $pH \geq 12$ сульфосалицилатный комплекс разрушается и выделяется гидроксид железа (III).

Приборы и реактивы. Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр; набор кювет; стандартный раствор соли железа (III), 0,1 мг/мл; сульфосалициловая кислота, 10%-ный раствор; серная кислота, 1 М раствор; аммиак, 10%-ный раствор.

Выполнение работы. Данная лабораторная работа может быть выполнена в одном из двух вариантов – определение железа (III) в кислой среде или определение железа (III) в щелочной среде. Обработка результатов в обоих случаях идентична.

1) *Определение в кислой среде.* Для построения градуировочного графика в шесть мерных колб вместимостью 50 мл вводят по 10 мл воды и стандартный раствор соли железа (III) в объеме, содержащем 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 и 0,30 мг железа соответственно. Добавляют по 1 мл серной кислоты, 5 мл сульфосалициловой кислоты, разбавляют до метки водой и перемешивают. Измеряют оптическую плотность (A) на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре при $\lambda = 510$ нм относительно воды. Величину A для каждого раствора определяют трижды, из результатов этих измерений находят среднюю величину.

2) *Определение в щелочной среде.* Для построения градуировочного графика в шесть мерных колб вместимостью 50 мл вводят по 10 мл воды и стандартный раствор соли железа (III) в объеме, содержащем 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 и 0,30 мг железа соответственно. Добавляют по 5 мл сульфосалициловой кислоты и по 5 мл аммиака, разбавляют до метки водой и перемешивают. Измеряют оптическую плотность (A) на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре при $\lambda = 416$ нм относительно воды. Величину A для каждого раствора определяют трижды, из результатов этих измерений находят среднюю величину.

Обработка результатов. Вычисляют молярную концентрацию Fe^{3+} (C) для каждого из шести растворов. Полученные данные заносят в таблицу 3:

Таблица 3. Данные для построения градуировочного графика.

Номер опыта	1	2	3	...	...	...
C , моль/л						
A_1						
A_2						
A_3						
A_{cp}						

Строят градуировочный график в координатах «оптическая плотность – концентрация, моль/л». На градуировочный график необходимо наложить градуировочную прямую, полученную по методу наименьших квадратов. Для этого проводят расчет МНК (см. раздел 1.8) и получают уравнение градуировочной прямой вида $A = a \cdot C + b$. Строят градуировочную прямую, как описано в разделе 1.8. Экспериментальные точки градуировочного графика должны практически совпасть с градуировочной прямой МНК.

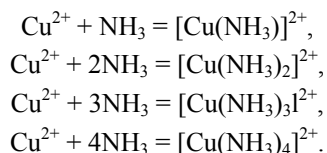
Для выполнения контрольного опыта получают у преподавателя 10 – 20 мл раствора, содержащего ионы железа (III), раствор помещают в мер-

ную колбу вместимостью 50 мл и проводят все операции по методике, описанной выше. Измеряют величину оптической плотности. По градуировочной прямой МНК находят концентрацию контрольного раствора. Получают у преподавателя истинное значение концентрации и находят абсолютную и относительную ошибку определения содержания железа (III) в контрольном опыте.

Работа 2. Определение меди (II) в виде аммиаката

Метод основан на образовании комплексного соединения ионов меди с аммиаком, обладающего интенсивной сине-фиолетовой окраской.

Процесс взаимодействия ионов меди с аммиаком носит ступенчатый характер:



Так как устойчивость образующихся комплексов различается мало, то в растворе будет находиться смесь нескольких аммиакатов меди, количественное соотношение которых зависит от концентрации аммиака, присутствующего в растворе. Для аналитических целей необходимо выбрать такую концентрацию аммиака, при которой в растворе будет преобладать один из комплексов. Это достигается при $\lg [\text{NH}_3] = 1$, когда в растворе существует только один комплекс – тетрааммиакат $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Окраска аммиаката меди обусловлена $d \rightarrow d^*$ -переходами вследствие расщепления основного электронного состояния ионов меди в поле лигандов. Молярный коэффициент светопоглощения тетрааммиаката меди при $\lambda = 640$ нм равен $1 \cdot 10^2$. Низкое значение ϵ позволяет определять достаточно высокие концентрации ионов меди. Для повышения воспроизводимости определения используют метод дифференциальной фотометрии, когда раствор сравнения содержит определенное точно известное количество ионов меди в виде аммиаката.

Определению меди в виде аммиаката мешают ионы металлов, образующие окрашенные аммиакаты, например, ионы кобальта и никеля, а также труднорастворимые гидроксиды железа, свинца, алюминия. Для устранения мешающего действия других элементов применяют маскирующие комплексообразователи.

Приборы и реактивы. Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр; набор кювет; стандартный раствор соли меди (II), содержащий 1 мг меди в 1 мл (для его приготовления навеску 3,931 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ марки «хч» растворяют в 25 мл 2 М раствора H_2SO_4 и доводят объем раствора до 1 л дистиллированной водой); аммиак, 5%-ный раствор.

Выполнение работы. Для построения градуировочного графика в шесть мерных колб вместимостью 50 мл вводят стандартный раствор соли меди (II) в объеме, содержащем 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5 и 15,0 мг меди соответственно, добавляют в каждую колбу 10 мл 5%-ного раствора аммиака и доводят объем каждого раствора до 50 мл дистиллированной водой. Через 10 мин приступают к измерениям оптической плотности.

Если в работе используется *фотоэлектроколориметр*, то для выбора оптимального светофильтра раствор, имеющий наиболее интенсивную окраску, фотометрируют относительно раствора сравнения (в качестве которого допускается использовать воду), со всеми светофильтрами поочередно, записывая результаты этих измерений. Для дальнейших измерений выбирают светофильтр, соответствующий наибольшему значению оптической плотности исследуемого раствора.

Если в работе используется *спектрофотометр*, то для нахождения аналитической длины волны снимают спектр поглощения раствора, имеющего наиболее интенсивную окраску, в области от 400 до 800 нм с шагом 10 нм, относительно раствора сравнения (в качестве которого допускается использовать воду). Для дальнейшей работы выбирают длину волны, при которой наблюдается наибольшее значение оптической плотности.

По полученным данным строят график зависимости оптической плотности от длины волны (спектр поглощения).

При найденном оптимальном светофильтре (аналитической длине волны) измеряют оптические плотности (A) остальных пяти растворов. Величину A для каждого раствора определяют трижды, из результатов этих измерений находят среднюю величину. Вычисляют молярную концентрацию меди (C) для каждого из шести растворов. Полученные данные заносят в таблицу (см. работу 1, табл. 3).

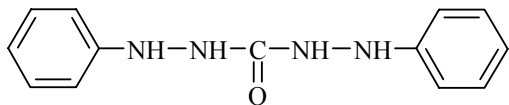
Строят градуировочный график в координатах «оптическая плотность – концентрация, моль/л». На градуировочный график необходимо наложить градуировочную прямую, полученную по методу наименьших квадратов. Для этого проводят расчет МНК (см. раздел 1.8) и получают уравнение градуировочной прямой вида $A = a \cdot C + b$. Строят градуировочную прямую, как описано в разделе 1.8. Экспериментальные точки градуировочного графика должны практически совпасть с градуировочной прямой МНК.

Для выполнения контрольного опыта получают у преподавателя определенный объем раствора, содержащего ионы меди (II), раствор помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл и проводят все операции по методике, описанной выше. Измеряют величину оптической плотности, при необходимости применяя, в соответствии с указаниями преподавателя, метод дифференциальной фотометрии. По градуировочной прямой МНК находят концентрацию контрольного раствора. Получают у преподавателя истинное значение концентра-

ции и находят абсолютную и относительную ошибку определения содержания меди (II) в контрольном опыте.

Работа 3. Определение хрома (VI) по реакции с дифенилкарбазидом

В кислой среде дихромат-ион окисляет дифенилкарбазид



Продукт окисления интенсивно окрашен в фиолетовый цвет. Реакции мешает присутствие Mo (VI), Fe (III), V (V).

Приборы и реактивы. Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр; набор кювет; стандартный раствор дихромата калия, 0,01 мг/мл (в пересчете на хром); дифенилкарбазид, 0,25%-ный водно-ацетоновый (1:1) раствор; серная кислота, 3 М раствор.

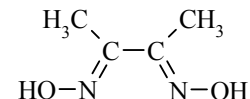
Выполнение работы. Для построения градуировочного графика в пять мерных колб вместимостью 50 мл помещают по 20 мл воды и стандартный раствор дихромата калия в объеме, содержащем 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05 мг хрома соответственно, затем прибавляют по 2 мл 3 М раствора серной кислоты, 1 мл раствора дифенилкарбазида, разбавляют водой до метки и перемешивают. Измеряют оптическую плотность (A) на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре при $\lambda = 540$ нм относительно воды. Величину A для каждого раствора определяют трижды, из результатов этих измерений находят среднюю величину. Вычисляют молярную концентрацию хрома (C) для каждого из пяти растворов. Полученные данные заносят в таблицу (см. работу 1, табл. 3).

Строят градуировочный график в координатах «оптическая плотность – концентрация, моль/л». На градуировочный график необходимо наложить градуировочную прямую, полученную по методу наименьших квадратов. Для этого проводят расчет МНК (см. раздел 1.8) и получают уравнение градуировочной прямой вида $A = a \cdot C + b$. Строят градуировочную прямую, как описано в разделе 1.8. Экспериментальные точки градуировочного графика должны практически совпасть с градуировочной прямой МНК.

Для выполнения контрольного опыта получают у преподавателя 20 мл раствора, содержащего хром (VI), раствор помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл и проводят все операции по методике, описанной выше. Измеряют величину оптической плотности. По градуировочной прямой МНК находят концентрацию контрольного раствора. Получают у преподавателя истинное значение концентрации и находят абсолютную и относительную ошибку определения содержания хрома (VI) в контрольном опыте.

Работа 4. Определение никеля по реакции с диметилглиоксимом

В щелочной среде в присутствии окислителей никель (II) окисляется до никеля (III), который образует с диметилглиоксимом (реактивом Л.А. Чугаева)



розовое растворимое внутрикомплексное соединение с соотношением компонентов 1:3, имеющее максимум поглощения при $\lambda = 470$ нм, $\epsilon = 1,3 \cdot 10^4$.

Если присутствуют ионы Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , их следует замаскировать винной кислотой.

Приборы и реактивы. Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр; набор кювет; стандартный раствор никеля (II), 0,1 мг/мл (раствор с концентрацией 0,01 мг/мл, необходимый для построения градуировочного графика, готовят разбавлением ежедневно); иод, 0,05 М раствор; диметилглиоксим, 1%-ный раствор в 20%-ном растворе щелочи.

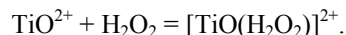
Выполнение работы. Для построения градуировочного графика в пять мерных колб вместимостью 50 мл вводят стандартный раствор никеля (II) с концентрацией 0,01 мг/мл в объеме, содержащем 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 и 0,1 мг никеля соответственно. Добавляют по 0,5 мл раствора иода и 0,5 мл раствора диметилглиоксима, разбавляют водой до метки и перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность (A) на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре при $\lambda = 470$ нм относительно воды. Величину A для каждого раствора определяют трижды, из результатов этих измерений находят среднюю величину. Вычисляют молярную концентрацию никеля (C) для каждого из пяти растворов. Полученные данные заносят в таблицу (см. работу 1, табл. 3).

Строят градуировочный график в координатах «оптическая плотность – концентрация, моль/л». На градуировочный график необходимо наложить градуировочную прямую, полученную по методу наименьших квадратов. Для этого проводят расчет МНК (см. раздел 1.8) и получают уравнение градуировочной прямой вида $A = a \cdot C + b$. Строят градуировочную прямую, как описано в разделе 1.8. Экспериментальные точки градуировочного графика должны практически совпасть с градуировочной прямой МНК.

Для выполнения контрольного опыта получают у преподавателя 20 мл раствора, содержащего ионы никеля (II), раствор помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл и проводят все операции по методике, описанной выше. Измеряют величину оптической плотности. По градуировочной прямой МНК находят концентрацию контрольного раствора. Получают у преподавателя истинное значение концентрации и находят абсолютную и относительную ошибку определения содержания никеля (II) в контрольном опыте.

Работа 5. Определение титана (IV) по образованию комплекса с пероксидом водорода

Титан (IV) в кислой среде реагирует с пероксидом водорода с образованием желтого комплекса, имеющего максимум поглощения при $\lambda = 410$ нм, $\varepsilon = 7,0 \cdot 10^2$:



Приборы и реактивы. Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр; набор кювет; стандартный раствор титана (IV), 0,5 мг/мл; пероксид водорода, 3%-ный раствор; серная кислота, 5%-ный раствор.

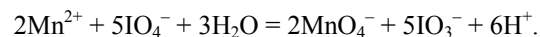
Выполнение работы. Для построения градуировочного графика в пять мерных колб вместимостью 50 мл вводят 10 мл воды, стандартный раствор титана (IV) в объеме, содержащем 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 мг титана соответственно. Добавляют 5 мл серной кислоты и 3 мл пероксида водорода, разбавляют водой до метки и перемешивают. Измеряют оптическую плотность (A) на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре при $\lambda = 410$ нм относительно воды. Величину A для каждого раствора определяют трижды, из результатов этих измерений находят среднюю величину. Вычисляют молярную концентрацию титана (C) для каждого из пяти растворов. Полученные данные заносят в таблицу (см. работу 1, табл. 3).

Строят градуировочный график в координатах «оптическая плотность – концентрация, моль/л». На градуировочный график необходимо наложить градуировочную прямую, полученную по методу наименьших квадратов. Для этого проводят расчет МНК (см. раздел 1.8) и получают уравнение градуировочной прямой вида $A = a \cdot C + b$. Строят градуировочную прямую, как описано в разделе 1.8. Экспериментальные точки градуировочного графика должны практически совпасть с градуировочной прямой МНК.

Для выполнения контрольного опыта получают у преподавателя 10 – 20 мл раствора, содержащего титан (IV), раствор помещают в мерную колбу на 50 мл и проводят все операции по методике, описанной выше. Измеряют величину оптической плотности. По градуировочной прямой МНК находят концентрацию контрольного раствора. Получают у преподавателя истинное значение концентрации и находят абсолютную и относительную ошибку определения содержания титана (IV) в контрольном опыте.

Работа 6. Определение марганца (II) по реакции с периодатом калия с образованием перманганат-иона

Аквакомплексы марганца (II) не поглощают в видимой части спектра, поэтому марганец (II) окисляют до перманганат-иона периодатом калия:



Перманганат-ион поглощает при 525 – 530 нм. Определению мешает хлорид-ион.

Приборы и реактивы. Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр; набор кювет; стандартный раствор марганца (II), 0,1 мг/мл; периодат калия, сухой; фосфорная кислота, концентрированная; серная кислота, 3 М раствор.

Выполнение работы. Для построения градуировочного графика в шесть конических колб вместимостью 100 мл вводят по 30 мл воды, стандартный раствор марганца в объеме, содержащем 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7 мг марганца соответственно. Добавляют 6 мл серной кислоты, 2 мл фосфорной кислоты и 0,3 г периодата калия. Нагревают растворы до кипения и выдерживают 5 мин, охлаждают, переносят в мерные колбы вместимостью 50 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. Измеряют оптическую плотность (A) на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре при $\lambda = 525$ нм относительно воды. Величину A для каждого раствора определяют трижды, из результатов этих измерений находят среднюю величину. Вычисляют молярную концентрацию MnO_4^- (C) для каждого из шести растворов. Полученные данные заносят в таблицу (см. работу 1, табл. 3).

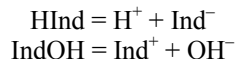
Строят градуировочный график в координатах «оптическая плотность – концентрация, моль/л». На градуировочный график необходимо наложить градуировочную прямую, полученную по методу наименьших квадратов. Для этого проводят расчет МНК (см. раздел 1.8) и получают уравнение градуировочной прямой вида $A = a \cdot C + b$. Строят градуировочную прямую, как описано в разделе 1.8. Экспериментальные точки градуировочного графика должны практически совпасть с градуировочной прямой МНК.

Для выполнения контрольного опыта получают у преподавателя 30 мл раствора, содержащего ионы марганца (II), раствор помещают в коническую колбу и проводят все операции по методике, описанной выше. Измеряют величину оптической плотности. По градуировочной прямой МНК находят концентрацию контрольного раствора. Получают у преподавателя истинное значение концентрации и находят абсолютную и относительную ошибку определения содержания марганца (II) в контрольном опыте.

Работа 7. Определение константы ионизации индикатора расчетным методом

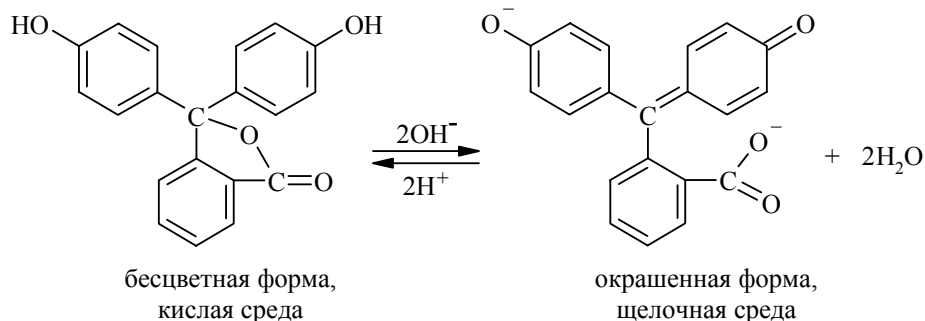
Цель работы состоит в ознакомлении с методикой и экспериментальном определении константы кислотной диссоциации индикатора.

Кисотно-основными индикаторами называются вещества, которые изменяют свою окраску в зависимости от pH раствора. Кисотно-основными индикаторами обычно являются органические красители, проявляющие или слабокислотные свойства (HInd) или слабощелочные (IndOH):

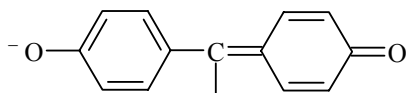


Из этих уравнений видно, что равновесие диссоциации зависит от pH раствора.

Фенолфталеин (4,4'-дигидроксифталофенон) является примером одноцветного индикатора: в кислой среде он существует в бесцветной протонированной форме HInd, в щелочной среде – в анионной форме Ind⁻ (точнее, образуется дианион), которая обладает малиново-красной окраской:

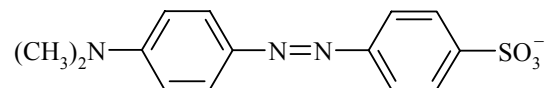


Сравнение структур обеих форм приводит к выводу, что интенсивная малиново-красная окраска фенолфталеина обусловлена образованием хромофорной системы:

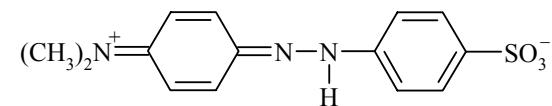


У одноцветных индикаторов, таким образом, окраской обладает одна из форм – или недиссоциированные молекулы или органические ионы.

Напротив, у двухцветных индикаторов обе формы – как недиссоциированные молекулы (HInd или IndOH), так и органические ионы (Ind⁺ или Ind⁻) окрашены, причем в разные цвета. Примером двухцветного индикатора является метиловый оранжевый (натриевая соль *n*-диметиламиноазобензолсульфокислоты). В щелочной среде он имеет следующую структуру



и окрашен в желтый цвет (Ind⁻). Окраска обусловлена наличием в структуре индикатора хромофора – азогруппы, находящейся в сопряжении с π-электронными системами ароматических колец. В кислой среде происходит протонирование и образуется форма HInd, имеющая красный цвет:



при этом изменяется распределение π-электронов по энергетическим уровням и требуется уже другое количество энергии, чтобы вызвать переход электронов в возбужденное состояние, следствием чего и является переход окраски.

Примером трехцветного индикатора может служить тимоловый синий, имеющий два перехода окраски: в щелочной среде он окрашен в синий цвет, в нейтральной и слабокислой – в желтый, в сильнокислой – в красный.

Область значений pH, в которой становится видимым изменение цвета индикатора, называют интервалом перехода индикатора.

Рассмотрим константу диссоциации (или, иначе, ионизации) *K* индикатора, являющегося слабой кислотой, при этом, упрощая, будем считать коэффициенты активности HInd, Ind⁻ и H⁺ равными единице, что позволит записать выражение для *K* не через активности, а через концентрации:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

Выражаем концентрацию ионов водорода:

$$[\text{H}^+] = K \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$$

Логарифмируя, получаем:

$$\lg [\text{H}^+] = \lg K + \lg \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$$

или

$$\text{pH} = \text{pK} - \lg \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]}$$

Обозначим степень диссоциации индикатора при данном pH через α. Тогда [Ind⁻] = α·*C*, а [HInd] = (1 – α)·*C*, где *C* – общая начальная концентрация индикатора. В этом случае выражение для pH раствора принимает вид:

$$\text{pH} = \text{pK} - \lg \frac{1-\alpha}{\alpha} \quad (1)$$

Таким образом, определение константы диссоциации (ионизации) индикатора сводится к нахождению его степени диссоциации в растворе с известным pH. Для этого можно применить фотометрический метод.

Предположим, что имеется серия буферных растворов с возрастающими значениями pH. Добавим в эти растворы одинаковые количества индикатора,

у которого окраской обладает, например, анион Ind^- (как это имеет место для фенолфталеина). В этом случае оптическая плотность A каждого раствора будет пропорциональна концентрации аниона Ind^- .

Так как концентрация индикатора очень мала (порядка 10^{-5} моль/дм³), здесь применим закон Бугера-Ламберта-Бера, поэтому

$$A = \varepsilon \cdot [\text{Ind}^-] \cdot l.$$

Равновесие реакции диссоциации с возрастанием pH смещается вправо, в сторону диссоциированной формы и при некотором значении pH происходит полная диссоциация индикатора. Для раствора с таким pH концентрация Ind^- будет равна исходной концентрации C индикатора, а оптическая плотность будет предельной – $A_{\max}$.

Так как степень диссоциации α индикатора есть доля продиссоциировавших молекул индикатора при данном pH раствора от общего исходного числа, то получаем:

$$\alpha_i = \frac{[\text{Ind}^-]_i}{C} = \frac{\frac{A_i}{\varepsilon l}}{\frac{A_{\max}}{\varepsilon l}} = \frac{A_i}{A_{\max}}. \quad (2)$$

Таким образом, для каждого i -го раствора может быть подсчитана степень диссоциации индикатора, а затем, по уравнению (1), константа диссоциации.

Приборы и реактивы. Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр; набор кювет; буферные растворы с pH от 8,0 до 10,0 с интервалом 0,2 pH; фенолфталеин, 0,1%-ный или 1%-ный спиртовой раствор; гидроксид калия, 0,001 М и 0,01 М растворы (pH 11 и pH 12 соответственно).

Выполнение работы. В одиннадцать стаканов емкостью 50 мл с помощью пипеток наливают по 20 мл буферных растворов с pH от 8,0 до 10,0 с интервалом 0,2 pH, в двенадцатый и тринадцатый стаканы наливают по 20 мл 0,001 М и 0,01 М растворов гидроксида калия, соответственно. В каждый раствор вводят по 0,25 мл раствора фенолфталеина. Растворы оставляют в течение 15–20 минут для установления равновесия. Затем для одной из смесей со средней интенсивностью окраски снимают спектр поглощения в интервале от 400 до 800 нм. Строят график в координатах «оптическая плотность – длина волны» (спектр поглощения). Находят длину волны (или светофильтр), которой соответствует наибольшая оптическая плотность.

Затем, с выбранной длиной волны или светофильтром производят измерение оптической плотности для каждого раствора. Определение повторяют три раза и берут среднее значение $A_{\text{ср}}$.

Строят график зависимости оптической плотности от pH раствора и находят величину $A_{\max}$. По уравнению (2) рассчитывают степень диссоциации индикатора в растворах с различными значениями pH. По уравнению (1) вычисляют константу диссоциации индикатора. Из полученного ряда значений константы диссоциации отбрасывают наибольшее и наименьшее значение, из оставшихся значений вычисляют среднюю арифметическую величину, которую и принимают в качестве итогового значения константы диссоциации индикатора. Экспериментальные данные вносят в таблицы 4, 5.

Таблица 4. Спектр поглощения раствора с pH = ... (указать pH).

λ , нм						
A						

Таблица 5. Определение степени диссоциации и константы диссоциации.

№ раствора	1	2	3	...	...	...
pH						
A_1						
A_2						
A_3						
$A_{\text{ср}}$						
$A_{\max} = \dots$						
α_i						
K_i						
$K = \dots$						

Полученное значение константы диссоциации индикатора необходимо сравнить с литературными данными.

Работа 8. Определение констант ионизации индикаторов графическим методом

Некоторые необходимые сведения по теории индикаторных систем содержатся в работе 7.

Окраска раствора индикатора зависит от соотношения концентраций его диссоциированной и недиссоциированной форм, т.е. от отношения:

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \frac{K}{[\text{H}^+]} \quad (\text{см. работу 7}).$$

Когда $K = [\text{H}^+]$, то $[\text{Ind}^-] = [\text{HInd}]$. Если $K > [\text{H}^+]$, то в растворе превалирует диссоциированная форма, а если $K < [\text{H}^+]$, то превалирует недиссоциированная форма.

Для фенолфталеина $K \approx 10^{-9}$,

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \frac{10^{-9}}{[\text{H}^+]}$$

Если $\text{pH} = 7$, т.е. $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ моль/л, то

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \frac{10^{-9}}{10^{-7}} = \frac{1}{100}$$

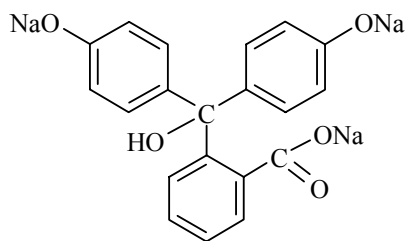
Это означает, что при $\text{pH} = 7$ на каждые 100 «бесцветных» молекул фенолфталеина приходится лишь 1 окрашенный ион, т.е. соотношение между бесцветной молекулярной формой индикатора и его окрашенной ионной формой равно 100 – при таком избытке бесцветной формы раствор будет казаться бесцветным.

Если добавить щелочь и довести pH раствора до 8, то соотношение $[\text{Ind}^-]$ и $[\text{HInd}]$ изменится в 10 раз – раствор станет бледно-розовым:

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \frac{10^{-9}}{10^{-8}} = \frac{1}{10}$$

Если $\text{pH} = \text{pK} = 9$, отношение концентраций окрашенной и бесцветной форм станет равным единице – в растворе окажутся равные количества HInd и Ind^- , цвет раствора станет розовым (переходная окраска).

При дальнейшем увеличении pH до 10, 11 и 12 раствор окрасится в малиново-красный цвет (вследствие большого избытка окрашенной формы Ind^-). Однако при $\text{pH} = 13,5$ –14 раствор снова обесцветится вследствие еще одного изменения структуры молекулы индикатора – образования его тринатриевой соли:



Таким образом, зная константу ионизации индикатора, можно рассчитать область значений pH , в которой изменение окраски индикатора наблюдается визуально (и, соответственно, может быть зафиксировано на спектрофотометре или фотоэлектроколориметре по резкому изменению оптической плотности) – и наоборот, зная область значений pH , в которой происходит изменение окраски, можно оценить величину K .

Опытным путем найдено, что наблюдаемое изменение цвета появляется в том случае, когда соотношение различных форм индикатора становится равным 1 : 10. Для фенолфталеина изменение окраски наблюдается в тот момент, когда

$$\text{pH} = \text{pK} - \lg \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} = 9 - \lg \frac{10}{1} = 8$$

или

$$\text{pH} = \text{pK} - \lg \frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} = 9 - \lg \frac{1}{10} = 10$$

Следовательно, область значений pH , в которой визуально (и фотометрически) наблюдается изменение окраски индикатора, можно рассчитать по формуле:

$$\text{pH} = \text{pK} \pm 1$$

Пользуясь этой формулой, можно вычислить интервал перехода любого индикатора – и наоборот, если известен интервал перехода – найти величину K . Например, для индикатора, характеризующегося $K \approx 10^{-4}$, интервал перехода будет составлять $\text{pH} = 4 \pm 1$, т.е. от $\text{pH} = 3$ до $\text{pH} = 5$. Таким образом, область значений pH , в пределах которой заметно изменяется цвет индикатора, приблизительно составляет две единицы pH . Для фенолфталеина интервал перехода окраски составляет приблизительно $\text{pH} = 8 - 10$.

Приборы и реактивы. Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр; набор кювет; раствор индикатора (метиловый оранжевый, бромфеноловый синий, пирокатехиновый фиолетовый, нейтральный красный, бромпиригаллоловый красный, бромкрезоловый красный и др.) с концентрацией 0,001 моль/л; буферные растворы с pH от 3 до 11; растворы HCl с концентрациями 0,1 и 0,01 моль/л (pH 1 и pH 2 соответственно); растворы KOH с концентрациями 0,01; 0,1 и 1 моль/л (pH 12, pH 13 и pH 14 соответственно); пробирки емкостью 20 мл – 14 шт.; пипетки емкостью 1 и 10 мл.

Выполнение работы. В 14 пробирок приливают по 0,5 мл раствора индикатора (индикатор указывает преподаватель), буферные растворы с pH от 1 до 14, по 10 мл, перемешивают и через 15 минут измеряют оптические плотности (A) приготовленных растворов, используя подходящий светофильтр – в соответствии с принципом дополнителности цветов. Если раствор окрашен в красный цвет, то рекомендуется использовать зеленый светофильтр фотоэлектроколориметра, если раствор желтый – синий светофильтр и т.д. Величину A для каждого раствора определяют трижды, из результатов этих измерений находят среднюю величину, полученные данные заносят в таблицу 6.

По результатам измерений необходимо построить график в координатах «оптическая плотность (A) – pH раствора». Такой график должен иметь хотя бы одну точку перегиба, например, он может выглядеть так, как на рис. 8.

Таблица 6. Оптические плотности растворов индикатора ... при различных значениях pH, $\lambda = \dots$ нм (указать индикатор и длину волны).

pH	1	2	3	...	...	...
A_1						
A_2						
A_3						
A_{cp}						

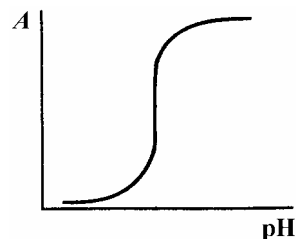


Рис. 8. Пример графика зависимости оптической плотности раствора индикатора от pH.

Кривые могут иметь и обратный наклон, быть более крутыми или пологими. Наличие одной или нескольких точек перегиба свидетельствует об изменениях в структуре индикатора за счет ионизации. Каждый отдельный перегиб свидетельствует об одном процессе (ступени) ионизации – сколько перегибов, столько и ступеней ионизации (рис. 9).

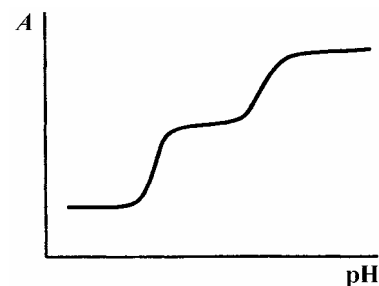


Рис. 9. Пример графика зависимости оптической плотности раствора индикатора от pH в случае двух ступеней ионизации.

Если константы ионизации индикатора близки между собой, то кривая его светопоглощения может иметь вид, показанный на рис. 10.

Графическое определение абсциссы точки перегиба, т.е. значения pH, соответствующего середине интервала перехода окраски индикатора, показано на рис. 11. Перпендикуляр, опущенный на ось абсцисс из точки перегиба, дает значение pH, приближенно равное величине pK данной ступени ионизации индикатора. Если кривая зависимости оптической плотности от pH содержит несколько перегибов, таким же способом находят pK для каждого из них. Из полученных значений pK рассчитывают константы ионизации индикатора.

Рис. 10. Пример графика зависимости оптической плотности раствора индикатора от pH в случае близости двух констант ионизации.

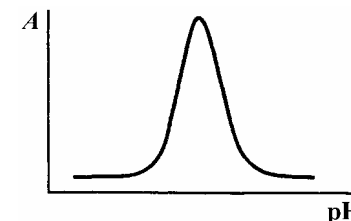
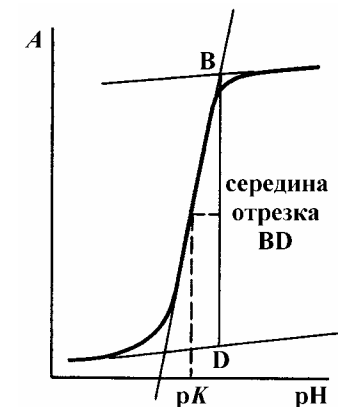


Рис. 11. Графическое определение значения pK индикатора.



Полученные результаты необходимо соотнести с литературными данными. В частности, в справочниках [7, 8] приведены интервалы перехода окраски различных индикаторов. Исходя из структурной формулы индикатора (см., например, [8]) написать уравнения реакций ионизации.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Сформулируйте законы светопоглощения. Что называют оптической плотностью, коэффициентом пропускания раствора?
2. Что такое фотометрическая форма? Что представляет собой фотометрическая форма в Вашей лабораторной работе?
3. На какой химической реакции основана методика фотометрического определения в Вашей работе? Напишите уравнение реакции, расставьте коэффициенты. Как влияет pH среды на протекание реакции?
4. Что такое аналитическая длина волны? Чем определяется ее выбор?

5. Чему равен молярный коэффициент светопоглощения в освоенной Вами методике фотометрического определения?
6. Оцените величину предела обнаружения для методики, использованной Вами в лабораторной работе.
7. Чем определяется выбор используемых кювет (как подобрать оптимальную толщину поглощающего слоя раствора)?
8. Опишите принципиальную схему устройства использованного Вами прибора (фотоэлектроколориметра или спектрофотометра).
9. Какие способы определения концентрации применяются в фотометрии?
10. Для каких целей в фотометрии применяется метод наименьших квадратов?
11. Что такое «холостой раствор» («холостая проба»)? Каким образом результат холостого опыта может влиять на вид градуировочного графика?

ЛИТЕРАТУРА

1. Основы аналитической химии. В 2-х кн. Кн. 2. Методы химического анализа / Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высш. шк., 2000. – 494 с.
2. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. М.: Высшая школа, 1991. – 256 с.
3. Васильев В.П., Морозова Р.П., Кочергина Л.А. Практикум по аналитической химии. М.: Химия, 2000. – 328 с.
4. Практикум по физико-химическим методам анализа / Под ред. О.М. Петрухина. М.: Химия, 1987. – 248 с.
5. Физико-химические методы анализа: Практическое руководство / Под ред. В.Б. Алесковского. Л.: Химия, 1988. – 376 с.
6. Васильев В.П. Теоретические основы физико-химических методов анализа. М.: Высшая школа, 1979. – 184 с.
7. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1991. – 432 с.
8. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. – 448 с.

Типография ФГОУ ВПО «АГТУ»

Заказ № ____

Тираж ____ экз.