

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
КАРАГАНДИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра промышленной экологии и химии

А.К. Карилхан, М.К. Малыбаева, Ж.Х. Хожина, А.А. Жорабек

**Методические указания для
выполнения лабораторной работы по
аналитической химии
спектрофотометрическим методом**

Караганда 2014

Министерство Образования и Науки Республики Казахстан
Карагандинский Государственный Технический Университет

Кафедра промышленной экологии и химии

А.К. Карилхан, М.К. Малыбаева, Ж.Х. Хожина, А.А. Жорабек

**Методические указания для выполнения
лабораторной работы по аналитической химии
спектрофотометрическим методом**
для студентов специальностей 5В072100 «Химическая технология
органических веществ», 5В070100 «Биотехнология»

Караганда 2014

УДК:543

Карилхан А.К., Малыбаева М.К., Хожина Ж.Х., Жорабек А.А.

Методические указания для выполнения лабораторной работы по аналитической химии спектрофотометрическим методом – Караганда: КарГТУ, 2014. – 36 с.

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями учебного плана и программой дисциплины «Аналитическая химия». Приведено описание восьми лабораторных работ и включают все необходимые сведения по выполнению тем лабораторных работ, сопровождающиеся кратким теоретическим введением из одноименного курса, разделом техники безопасности и списком рекомендованной литературы.

Предназначено для студентов специальностей 5В072100 «Химическая технология органических веществ», 5В070100 «Биотехнология».

Рецензент: член Редакционно-издательского совета КарГТУ
Жукебаева Т.Ж., к.т.н., доцент.

Утверждено Редакционно-издательским советом университета

©Карагандинский государственный технический университет, 2014

Содержание

	Стр.
I Теоретическая часть	
Оптические методы анализа.....	5
Спектрофотометр <i>LEKI SS2107</i>	11
II Экспериментальная часть	
Общие требования.....	13
Лабораторная работа №1	
Определение оптической плотности с помощью спектрофотометра.....	18
Лабораторная работа № 2	
Спектрофотометрическое определение перманганат – иона.....	19
Лабораторная работа № 3	
Определение меди (II) в виде аммиачного комплекса.....	21
Лабораторная работа № 4	
Определение железа (III) в виде тиоцианатного комплекса.....	23
Лабораторная работа № 5	
Фотоколориметрический анализ окрашенных веществ по собственному поглощению.....	25
Лабораторная работа № 6.	
Определение железа (III) в питьевой воде.....	28
Лабораторная работа №7	
Определения железа (III) в белых винах.....	32
Лабораторная работа №8	33
Измерение спектра поглощения рибофлавина. Проверка закона Бугера – Ламберта – Бера.....	
Список рекомендуемой литературы.....	35

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

1.1 Фотометрические методы анализа и теоретические основы

1.2 Спектрофотометр *LEKI SS2107*

1.1 Фотометрические методы анализа и теоретические основы

Методы анализа, основанные на измерении поглощения излучения молекулярной средой в видимой и УФ-областях, называют фотометрическими. В зависимости от длины волны, ширины полосы излучения и способа измерения интенсивности светового потока различают следующие фотометрические методы:

1) колориметрия – основана на визуальном сравнении интенсивности окраски анализируемого раствора с интенсивностью окраски раствора того же вещества известной концентрации (стандартный раствор).

2) фотозлектроколориметрия – основана на измерении интенсивности света в видимой части спектра; для монохроматизации света применяются светофильтры;

3) спектрофотометрия – основана на применении монохроматического света как в видимой, так и ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра; для монохроматизации света применяются дифракционные решётки и призмы.

Единой теоретической базой всех разновидностей фотометрии является закон Бугера – Ламберта – Бера:

$$A = k \cdot l \cdot c \quad (1.1)$$

Коэффициент поглощения k в данном выражении равен оптической плотности при единичной концентрации и толщине слоя и в зависимости от способа выражения последних, может иметь разные единицы измерения. В количественном анализе обычно выражают концентрацию в молях на литр, а толщину слоя – в сантиметрах, тогда k называют **молярным коэффициентом поглощения** и обозначают буквой ε . Физический смысл ε : это оптическая плотность 1 моль/дм³ раствора, измеренная в кювете с $l = 1$ см. Молярный коэффициент поглощения – важнейшая молекулярная характеристика, не зависящая от концентрации и толщины поглощающего слоя. Она может служить объективным критерием чувствительности фотометрического определения.

Свопоглощение подчиняется также закону аддитивности: **оптическая плотность смеси веществ равна сумме оптических плотностей каждого из них** (при условии подчинения закону Бугера – Ламберта – Бера). Для одной и той же длины волны и толщины слоя для смеси веществ

$$A = \varepsilon_1 \cdot I_1 \cdot c_1 + \varepsilon_2 \cdot I_2 \cdot c_2 + \dots \varepsilon_n \cdot I_n \cdot c_n \quad (1.2)$$

Отклонения от закона Бугера – Ламберта – Бера. Поведение поглощающих свет систем подчиняется закону Бугера – Ламберта – Бера при определенных условиях. При нарушении этих условий молярный коэффициент поглощения изменяется. Если он уменьшается, наблюдаются отрицательные отклонения от закона, если возрастает – положительные отклонения. Причины отклонений от основного закона светопоглощения могут быть *кажущимися* и *истинными*. Кажущиеся причины, обусловленные немонохроматичностью светового потока, рассеянием света и случайными излучениями, называют *инструментальными*, а вызванные химическими взаимодействиями – *химическими*. Истинные причины связаны с изменениями в окружении поглощающих частиц при повышении концентрации и с допущениями, сделанными при выводе основного закона светопоглощения.

Представление спектров поглощения. Спектр поглощения вещества – графическое изображение распределения поглощаемой энергии по длинам волн. Способы представления спектров различаются величинами, откладываемыми по осям абсцисс и ординат. По оси ординат откладывают оптическую плотность, логарифм оптической плотности, пропускание (в долях пропускания или в процентах). По оси абсцисс откладывают длину волны, частоту, волновое число. Выбор той или иной величины определяется стоящими перед исследователем задачами, областью спектра, величиной поглощения и т. п.

Для целей качественного анализа удобно представить спектр в координатах длина волны – молярный коэффициент поглощения. В случае подчинения закону Бугера – Ламберта – Бера независимо от концентрации спектр сохраняет свой вид. При отклонениях от закона наблюдается смещение максимума поглощения или другие изменения.

Измерение поглощения. Прибор для измерения светопоглощения состоит из ряда узлов, соединенных в определенной последовательности. Прибор должен выполнять две основные задачи: 1) разложить полихроматический свет по длинам волн и выделить нужный интервал длин волн; 2) оценить поглощение света веществом при выбранной длине волны.

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

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

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

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

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

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

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

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

Спектрофотометр – оптический прибор, который разлагает световой поток на непрерывный спектр и позволяет измерять его на любой длине волны в пределах оптического диапазона. В качестве диспергирующего устройства, разлагающего свет на монохроматический, используется диспергирующая призма или дифракционная решетка.

Последовательность и месторасположение отдельных оптических элементов и систем на пути следования светового потока от источника света до детектора излучения в том или ином спектрофотометре характерны для данного прибора. Существенным для спектрофотометра

является возможность непрерывной регистрации спектра, разрешающая способность.

Основные элементы спектрофотометра представлены на рисунке 1. Свет пропускается через монохроматор, чтобы обеспечить выбор желательной области спектра, которую нужно использовать для измерений. Щели нужны, чтобы выделить узкий луч света и, тем самым, улучшить цветовую чистоту. Свет затем проходит через поглощающую ячейку (кювету), где часть излучательной энергии поглощается, в зависимости от природы и концентрации раствора. Не поглощенный свет попадает на фотоприемник (фотоэлемент, фотоумножитель, фотодиод и др.), преобразующий энергию излучения в электрический сигнал, величина которого может быть зарегистрирована измерительным устройством и выведена на стрелочный или цифровой индикатор.

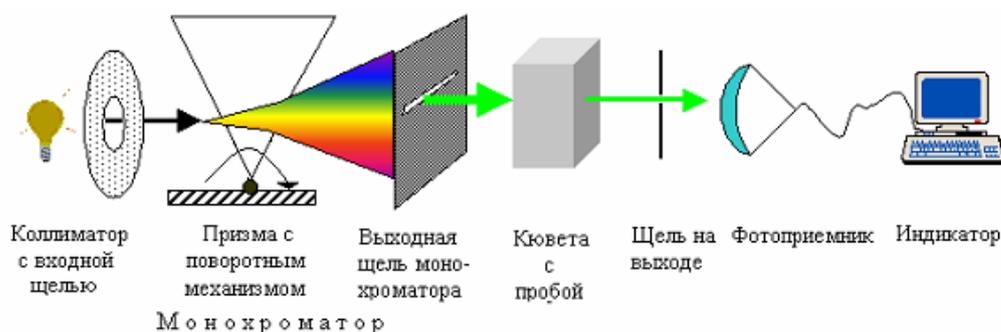
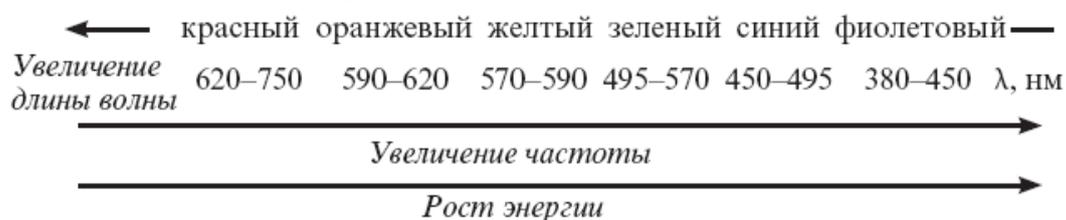


Рисунок 1. Основные компоненты спектрофотометра

Лабораторные опыты показывают, что призма разлагает белый цвет на ряд составляющих, то есть белый цвет является сложным и состоит из цветов различных длин волн (частот). Энергия электромагнитного излучения, в свою очередь, связанная с частотой знаменитой формулой Планка $E = h\nu = hc/\lambda$, пропорциональна частоте световой волны. Таким образом, ряд, составляющий белый цвет, можно определить по частотам (ν), длинам волн (λ) и энергиям (E):



Человеческий глаз воспринимает лучи с длиной волны от 400 до 750 нм (1 нм = 10^{-9} м). Такой спектр называется видимым, хотя весь набор электромагнитных колебаний простирается довольно широко (таблица 1).

Таблица 1-Фрагмент шкалы электромагнитного излучения

Ультрафиолетовая область	Видимая область	Инфракрасное излучение
	400 нм	750 нм

Не вдаваясь в более детальную классификацию, можно определить, что электромагнитные колебания с длиной волны больше 750 нм – инфракрасное излучение, 750–400 нм – видимая область, колебания, имеющие длины волн короче 400 нм – ультрафиолетовое излучение. Цвет вещества является результатом избирательного поглощения определенных участков электромагнитного излучения в непрерывном спектре падающего белого света. Например, если тело поглощает красные лучи, то оно кажется окрашенным в зеленый цвет; если же тело поглощает синевато-зеленоватые лучи, оно кажется нашему глазу красным. Из сказанного следует, что при смешении рассеянных лучей с поглощенными, при их совместном действии должно получаться впечатление белого света. Следовательно, рассеянные и поглощенные лучи дополняют друг друга в белом свете, поэтому они называются взаимно дополнительными или просто дополнительными лучами.

Таблица 2- Цвет соединений, имеющих одну полосу поглощения в видимой части спектра (при облучении дневным светом)

Длина волны полосы поглощения, нм	Энергия, кДж/моль	Цвет поглощенного света	Цвет вещества (дополнительный до белого)
400–435	299–274	Фиолетовый	Желто-зеленый
435–480	274–249	Голубой	Желтый
480–490	249–244	Зеленовато-голубой	Оранжевый
490–500	244–238	Голубовато-зеленый	Красный
500–560	238–214	Зеленый	Пурпурный
560–580	214–206	Желто-зеленый	Фиолетовый
580–595	206–200	Желтый	Голубой
595–605	200–198	Оранжевый	Зеленовато-голубой
605–750	198–149	Красный	Голубовато-зеленый

Подобное явление происходит и в том случае, когда бесцветный луч падает на какой-либо раствор. Если часть падающих лучей поглощается раствором (абсорбируется), то раствор получает в проходящем свете дополнительную окраску (предполагается, что при этом отсутствуют такие явления, как флуоресценция).

Какова же природа возникновения цвета вещества?

Как известно, электроны атомов и молекул не могут принимать произвольные значения энергии и менять ее на сколь угодно малую величину. Квантовая механика определяет конкретные уровни энергий, на которых может находиться электрон в зависимости от природы вещества и его электронной структуры. Таким образом, энергия электрона может изменяться в соответствии с квантовыми числами только дискретно. На рис. 2 представлена энергетическая диаграмма произвольной молекулы вещества.

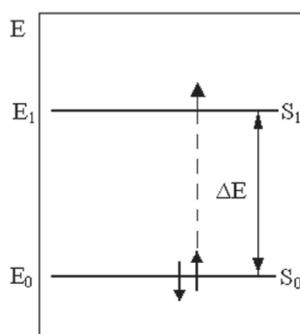


Рисунок 2. Диаграмма молекулярных уровней и возможный переход электрона с занятого уровня S_0 на свободный S_1

Электроны располагаются на орбиталях. В молекуле есть также незаселенные в нормальном состоянии орбитали, называемые разрыхляющими. Они соответствуют энергетическим уровням возбужденных состояний и обозначаются как σ^* и π^* в зависимости от способа перекрывания электронного облака. Поглощение излучения приводит к переходу электрона на разрыхляющую орбиталь. Чаще всего происходят переходы электронов с π и валентных (n) орбиталей на π^* -орбитали. Предположим, валентные электроны расположены на уровне S_0 с энергией E_0 . Очевидно, что увеличить свою энергию электрон может только перейдя на уровень S_1 , то есть поглотив квант с энергией $\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu$. Таким образом, природа вещества и прежде всего его электронная структура определяют, какие кванты ($h\nu$), а следовательно, какой цвет она может абсорбировать из общего потока фотонов. Поскольку цвет, характеризующийся частотой $h\nu$, абсорбируется из общего электромагнитного потока, то и вещество в проходящем свете приобретает соответствующую окраску. На рис. 2 представлен спектр поглощения иона $Ti(H_2O)_6^{3+}$. Максимум поглощения отвечает длине волны 493 нм, что соответствует желто-зеленому цвету. Вследствие этого ион имеет фиолетово-красную окраску (цвет дополнительный до белого). Примеры между цветом поглощенного света и цветом веществ представлены в табл. 2. Из сказанного следует два очевидных вывода:

1. Если белый свет, падая на какое-либо тело, полностью рассеивается им, то такое тело кажется нашему глазу бесцветным или белым. Наоборот, если все падающие на тело лучи белого цвета им

поглощаются, то получается впечатление черного цвета. Наконец, тела, поглощающие одни из падающих простых лучей и рассеивающие другие, кажутся нашему глазу окрашенными.

2. Окрашенные вещества поглощают электромагнитное излучение в видимой части спектра.

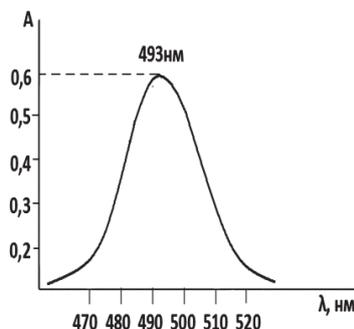


Рисунок 3. Спектр поглощения $Ti(H_2O)_6^{3+}$ в видимой области

1.2 Спектрофотометр *LEKI SS2107*

Универсальный однолучевой спектрофотометр для измерения коэффициентов пропускания, оптической плотности и концентрации растворов в видимом диапазоне волн. Прибор разработан с учетом требований аналитической практики и используется в лабораториях экологического контроля, производственных лабораториях различных отраслей промышленности (технологический контроль сырья и готовой продукции), качественного и количественного анализа в учебных и научных лабораториях.

Особенности

- Микропроцессорное управление
- Электронная установка длины волны
- Автоматическое тестирование оптической системы спектрофотометра
- Информативный графический ЖК дисплей и брызгозащищенная пленочная клавиатура
- Встроенное ПО для количественного анализа без подключения к ПК
- Сканирование по длине волны и кинетический режим при подключении к ПК, ПО входит в комплект поставки
- Энергонезависимая память для хранения данных и калибровочных кривых
- Большое кюветное отделение для установки кювет с длиной оптического пути до 100 мм и дополнительных приставок
- Корпус и кюветное отделение из химически стойкого пластика

Основные технические характеристики

Характеристика	LEKI SS210
Спектральный диапазон, нм	325 - 1000
Спектральная ширина щели, нм	4
Оптическая схема	однолучевая
Погрешность установки длин волн, нм	± 2
Воспроизводимость установки длин волн, нм	± 1
Фотометрический диапазон, %/ Б	0-125/0-2,5
Фотометрическая точность	% 0,5
Дисплей графический	LCD
Режимы работы без подключения к ПК	Основной, Количественный
Дополнительные режимы работы с ПО для ПК	Сканирующий, Кинетический, Многоволновой
Энергонезависимая память, массивы данных	200
Интерфейс для подключения к ПК	USB
Длина оптического пути кювет, мм	5 - 10
Материал кюветы	стекл
Источник света	галогенная лампа
Габаритные размеры (ДхШхВ), мм	570x460x23
Масса, кг	13,0

Рисунок 4. Устройство спектрофотометра *LEKI SS2107*



Рисунок 4. Устройство спектрофотометра *LEKI SS2107*

Режимы работы без подключения к ПК:

- Фотометрический режим (поглощение и пропускание образцов);
- Количественный режим (создание, сохранение и использование калибровочных кривых для измерения концентрации растворов).

Режимы работы с ПО для ПК:

- Фотометрический режим (поглощение и пропускание образцов);
- Количественный режим (создание, сохранение и использование калибровочных кривых для измерения концентрации растворов);
- Кинетический режим (автоматическое измерение зависимости поглощения и пропускания растворов от времени с заданными интервалом и временем задержки, масштабирование и сохранение кривых);
- Режим сканирования по длине волны (сканирование спектра образца в любой выбранной области, масштабирование и сохранение спектров, удобный поиск пиков);
- Многоволновой режим (автоматическое измерение поглощения растворов на нескольких длинах волн).

Режим измерений:

- Коэффициент пропускания;
- Оптическая плотность;
- Концентрация;
- Концентрационный коэффициент.

II ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Общие требования

Учебная группа делится на группы по 2–3 человека, каждая из которых выполняет конкретную лабораторную работу по названной теме. На следующем занятии бригадам предлагаются лабораторные по новым темам. Таким образом, в течение практикума каждый студент выполняет ряд работ по составленному преподавателем графику.

К каждой лабораторной студенты допускаются только после собеседования (допуска) с преподавателем. Для получения допуска могут быть использованы краткие письменные опросы или решение тестовых заданий. В целях самоподготовки в конце лабораторных работ приведены вопросы. Основной теоретический материал, необходимый для понимания и усвоения изучаемой темы и выполнения лабораторных работ по ней, приведен в начале каждой темы и отражен в сущности лабораторной

работы. Более подробно и глубоко теоретический материал излагается на лекциях и в изданиях. Для контроля полученных знаний после выполнения всех лабораторных студенты пишут контрольную работу с последующей защитой. В нее включаются теоретические вопросы по изученным методам анализа, вопросы по лабораторным работам и задания по типовым расчетам результатов анализа. Для подготовки к контрольной следует использовать список вопросов, который приведен в конце каждого раздела данного пособия. Студенты, выполнившие все необходимые лабораторные работы и успешно защитившие контрольную, допускаются к сдаче аттестаций, который проводится в устной либо письменной форме.

Техника безопасности и организация рабочего места

Перед выполнением лабораторного практикума студенты в обязательном порядке проходят инструктаж по технике безопасности и расписываются в журнале учета инструктажа. Приступая к выполнению работы, студент должен внимательно прочитать описание ее хода и инструкцию к используемым приборам.

Необходимо подготовить химическую посуду и реактивы. При этом вся используемая посуда должна быть тщательно вымыта. После промывки водопроводной водой она 2 раза споласкивается дистиллированной. Для удаления капель воды внутри бюреток и пипеток их споласкивают дважды тем раствором, которым они будут наполняться. Нельзя загромождать рабочее место книгами, тетрадами и посторонними предметами. На столе все необходимое для анализа размещается так, чтобы им было удобно пользоваться. Рабочее место должно всегда быть чистым и сухим.

При работе в лаборатории следует помнить и выполнять следующие общие правила:

1. В лаборатории запрещается: приступать к работе, не имея спецодежды (халата); оставлять без присмотра включенные электроприборы; принимать пищу; пить воду из лабораторной посуды; пробовать вещества на вкус; наклоняться над сосудом и нюхать вещества.
2. Летучие вещества и концентрированные растворы кислот и оснований должны находиться в вытяжном шкафу; при работе шкаф необходимо включать.
3. Работая с концентрированными растворами кислот, щелочей, аммиака, нужно надеть защитные очки.
4. Нельзя прикасаться к электрощиткам и электроприборам мокрыми или влажными руками. При включении прибора следует брать за вилку, а не за провод.
5. При смешивании или разбавлении растворов веществ, сопровождающемся выделением тепла, необходимо применять термостойкую посуду.

В процессе выполнения большинства работ следует готовить стандартные растворы, которые можно выливать только после проверки результатов работы преподавателем.

В начале каждого занятия назначается дежурный. По окончании работы склянки с растворами, которые еще понадобятся, следует поставить на место, посуду помыть, убрать рабочее место и сдать его дежурному. Дежурный сдает лабораторию лаборантам.

Правила работы с кюветами

При выполнении лабораторных работ по спектрофотометрии используют специальные пластмассовые или стеклянные кюветы. Работая с ними, необходимо выполнять следующие правила.

1. Грани кювет, через которые будет проходить световой поток, называют рабочими гранями. На них указана длина кюветы (мм) и нанесена отметка уровня жидкости.
2. Кюветы следует держать за боковые - матовые грани, через которые не будет проходить световой поток.
3. Перед работой кюветы необходимо тщательно вымыть и обязательно несколько раз ополоснуть дистиллированной водой.
4. Перед наполнением кювет их следует изнутри ополоснуть заливаемыми растворами. При этом удаляются остатки воды.
5. Растворы в кюветы нужно наливать до специальной горизонтальной отметки на грани кюветы. Нельзя наливать растворы выше этого уровня, так как раствор может пролиться в кюветном отсеке.
6. Перед помещением кювет в кюветодержатель рабочие грани следует протереть фильтровальной бумагой. На них не должно остаться капелек раствора, ворсинок, отпечатков пальцев.
7. Для предотвращения проливания растворов, находящихся в кюветах, перемещение каретки спектрофотометра надо осуществлять медленно и плавно.

Оптимальной длиной волны света является та длина λ_{\max} , при которой наблюдается максимальное светопоглощение A_{\max} . При этом величина коэффициента поглощения будет наибольшей, поэтому возможны определения при низких концентрациях. Это, в свою очередь, важно для соблюдения закона **Бугера – Ламберта – Бера**.

Для выбора длины волны или светофильтра следует использовать самый концентрированный из градуировочных растворов и раствор сравнения, который содержит все компоненты пробы, кроме определяемого. Если длина кюветы не указана в описании лабораторной работы, то из набора кювет выбирают две одинаковые: длиной 0,5 или 1,0 см.

Одну кювету заполняют раствором сравнения, а другую – раствором определяемого компонента. С помощью спектрофотометра измеряют

оптическую плотность раствора при различных длинах волн, начиная с 350 нм и заканчивая 700 нм.

Данные для выбора длины волны

Длина волны λ , нм

Оптическая плотность A

По полученным данным строят график зависимости оптической плотности от длины волны – спектр поглощения или кривая поглощения. Для дальнейших измерений выбирают ту длину волны (светофильтр), при которой оптическая плотность максимальна.

Полученные данные оформляют в виде таблицы 2.1. Построить график зависимости концентрации от оптической плотности на миллиметровке.

Таблица 2.1

Данные для выбора длины волны

Длина волны λ , нм				
Оптическая плотность A				

По полученным данным строят график зависимости оптической плотности от длины волны – спектр поглощения или кривая поглощения. Для дальнейших измерений выбирают ту длину волны (светофильтр), при которой оптическая плотность максимальна.

Оформление лабораторных работ и составление отчета

Лабораторные работы оформляются в отдельной тетради. Записи надо выполнять аккуратно, недопустимо вести их карандашом, а так же на отдельных листочках или черновиках.

В отчет о лабораторной работе обязательно заносят результаты всех измерений и расчеты. Это необходимо для проверки правильности выполнения работы. Также это дает возможность внести необходимые изменения и уточнения в выполнение эксперимента или расчета.

По каждой выполненной работе отчет составляется студентом индивидуально и предоставляется преподавателю для проверки. В нем обязательно отражаются:

- 1) дата выполнения работы;
- 2) название и номер лабораторной работы;
- 3) цель лабораторной работы;
- 4) используемые реактивы и оборудование;
- 5) уравнения протекающих химических реакций;
- 6) экспериментальные данные и расчеты (очень подробно, с соблюдением правил записи результатов и единиц измерений);

7) на миллиметровой бумаге или с помощью компьютера строятся градуировочные графики либо кривые титрования (обязательно вклеиваются в лабораторный журнал);

8) оценка погрешности определения (после проверки результата преподавателем).

При записи тетради необходимо уделять особое внимание точности измерений и записи их результатов (см. табл. 2.2).

Таблица 2.2

Измеряемая величина	Средство измерения	Пример записи	Точность измерения
V , мл (при использовании точной мерной посуды)	Пипетка, бюретка	25,00	$\pm 0,05$
	Мерная колба	100,0	$\pm 0,1$
V , мл (при использовании мерной посуды с ориентирующими делениями)	Мерный стакан, мерный цилиндр, мензурка	15 3	± 1
m , г	Аналитические весы	0,1235	$\pm 0,0001$
	Технические весы	0,17	$\pm 0,01$
Другие аналитические сигналы: χ , мСм/см; E , мВ; pH; I , mA, мкА; A ; $A_{каж}$; nD^{20}	Приборы стрелочного типа	С точностью, не превышающей 1/2 цены деления на конкретном участке шкалы	
	Приборы с цифровым табло	С точностью, соответствующей минимально возможной дискретности показаний табло	

Соблюдение определенных правил, связанных с точностью расчета величин (см. табл. 2.3), и правил округления чисел является обязательным.

Таблица 2.3 - Точность расчета величин

Рассчитываемые величины	Точность расчета	Пример записи
m , г	0,0001	0,1278
ω , %	0,01	8,65
ω , доли ед.	0,0001	0,0865
Атомная масса, молярная масса, г/моль	С точностью, указанной в периодической таблице химических элементов или справочниках	15,9994
C , моль/л	4 значащие цифры	0,1025
ρ , г/л		0,09 168
n , моль, ммоль		6,728
Другие величины	Должна соответствовать точности наименее точной величины, взятой для расчета	

Лабораторная работа №1

Определение оптической плотности с помощью спектрофотометра

Цель: Изучить оптические свойства сульфата меди при различных концентрациях

Задача: Ознакомить студентов с работой спектрофотометра, уметь строить график зависимости концентрации от оптической плотности, а так же сделать расчеты по закону Бугера – Ламберта – Бера.

Реактивы.

1. Дистиллированная вода
2. Раствор сульфата меди с различными концентрациями
3. Фильтровальная бумага
4. Миллиметровая бумага, карандаш и линейка

Посуда и оборудование: Колбы мерные вместимостью 50 см³ – 6 шт.

Пипетки градуированные вместимостью 1, 5 и 10 см³ – по 1 шт.

Спектрофотометр, кюветы с толщиной светопоглощающего слоя 1 см.

Аналитические весы.

Ход определения

Для определения оптической плотности с известными концентрациями сульфата меди - 0,5%; 1,0%; 2,0%; 3,0%; 4,0%; 5,0%. Поочередно определяем на спектрофотометре оптическую плотность растворов и строим график зависимости $\rho_{\text{опт}} - C$.

Таблица 2.3

№	CuSO ₄ (%)	$\rho_{\text{опт}}$
1	0,5%	
2	1%	
3	2%	
4	3%	
5	4%	
6	5%	

Готовят кюветы к работе, как описано по правиле работы с кюветами. Далее заполняют одну кювету раствором сравнения, вторую – приготовленным стандартным раствором CuSO₄. Заполняют кювету анализируемым раствором и измеряют его оптическую плотность A_x при выбранной длине волны λ_{max} относительно раствора сравнения. Кюветы помещают в кюветное отделение спектрофотометра, крышку плотно закрывают. Рукояткой выбора длин волн устанавливают длину волны 400 нм. Пользуясь инструкцией к прибору или указаниями преподавателя, измеряют величину оптической плотности.

Контрольные вопросы и задания

1. Объяснить сущность спектрофотометрического определения плотности меди.

2. По какой причине перемешивание растворов повышает воспроизводимость результатов фотонелиметрических определений?
3. Почему оптическую плотность суспензии измеряют не сразу, а спустя определённое время после её получения?
4. Назовите основные узлы спектрофотометра. Какие монохроматоры используют в спектрофотометрах?
5. Аналитические возможности метода спектрофотометрии.
6. Какие приемы определения неизвестной концентрации можно использовать в спектрофотометрии?

Лабораторная работа № 2

Спектрофотометрическое определение перманганат – иона

Цель работы: определить концентрацию MnO_4^- в анализируемом растворе спектрофотометрическим методом по величине коэффициента молярного поглощения.

Сущность работы. Количественный анализ содержания перманганат-иона является ключевым этапом определения ионов Mn^{2+} в растительных тканях или в почве. Для этого водную вытяжку из анализируемого объекта, содержащего Mn^{2+} , подвергают окислению персульфатом аммония. В результате получается водный раствор перманганат-иона. Так как максимум поглощения этого раствора находится в видимой области спектрального диапазона, то можно проводить определение любым фотометрическим методом анализа.

В лабораторной работе содержание перманганат-иона определяют спектрофотометрически.

Так как для спектрофотометрических измерений используется свет высокой степени монохроматичности, то определение концентрации вещества можно выполнить по закону Бугера – Ламберта – Бера. При этом необходимо знать величину коэффициента молярного поглощения ϵ при длине волны максимального поглощения. Для расчета коэффициента молярного поглощения в лабораторной работе измеряют оптическую плотность стандартного раствора $KMnO_4$.

Реактивы: стандартный 0,0100 М раствор $KMnO_4$; 2 н. раствор H_2SO_4 .

Посуда и оборудование: мерные колбы вместимостью 100,0 мл; пипетки градуированные вместимостью 5,0 мл; мерный цилиндр вместимостью 5 мл; спектрофотометр; кюветы длиной 1,0 см.

Выполнение работы

1. Подготовка спектрофотометра к работе.

Спектрофотометр включают в сеть и прогревают 30 мин.

2. Приготовление разбавленного стандартного раствора $KMnO_4$.

В мерную колбу вместимостью 100,0 мл пипеткой вносят 5,0 мл исходного 0,0100 М раствора перманганата калия и с помощью мерного цилиндра

добавляют 5 мл раствора серной кислоты. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Рассчитывают молярную концентрацию приготовленного раствора перманганата калия $C(\text{MnO}_4^-)$, моль/л, по формуле (2.1):

$$C(\text{MnO}_4^-) = \frac{C_{\text{ст.р-ра}} \cdot V_{\text{ст.р-ра}}}{V_{\text{мерные колбы}}} \quad (2.1)$$

где, $C_{\text{ст. р-ра}}$ – концентрация стандартного раствора KMnO_4 (моль/л);

$V_{\text{ст. р-ра}}$ – объем стандартного раствора KMnO_4 (мл);

$V_{\text{мерн. колбы}}$ – объем мерной колбы (мл).

3. Приготовление раствора сравнения.

Для приготовления раствора сравнения в мерную колбу вместимостью 100,0 мл добавляют 5 мл раствора H_2SO_4 , доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

4. Получение спектров поглощения.

Готовят кюветы к работе, как описано по правиле работы с кюветами. Далее заполняют одну кювету раствором сравнения, вторую – приготовленным стандартным раствором KMnO_4 .

Кюветы помещают в кюветное отделение спектрофотометра, крышку плотно закрывают. Рукояткой выбора длин волн устанавливают длину волны 400 нм.

Вращать рукоятку следует в сторону увеличения длин волн. Если при этом шкала повернется на большую величину, то следует вернуть ее назад на 3–5 нм и снова подвести к требуемому делению. Пользуясь инструкцией к прибору или указаниями преподавателя, измеряют величину оптической плотности. Результат измерения записывают в таблице 2.4.

Таблица 2.4

Данные для построения спектра поглощения KMnO_4

λ , нм	400	410	420	430	и т. д.
A					

Рукояткой выбора длин волн устанавливают длину волны 410 нм и снова определяют величину оптической плотности.

Аналогичным образом проводят измерения оптической плотности в диапазоне длин волн 400–600 нм, изменяя длину волны каждый раз на 10 нм. Вблизи 550 нм измерения оптической плотности следует проводить, изменяя длину волны на 5 нм. Все данные заносят в табл. 2.4.

5. Расчет коэффициента молярного поглощения при λ_{max} .

По полученным данным строят график в координатах $A - \lambda$, нм. По графику выбирают длину волны, соответствующую максимальному поглощению λ_{max} и рассчитывают значение коэффициента поглощения ε по формуле (2.2):

$$\varepsilon = \frac{A}{C(\text{MnO}_4^-) \cdot l} \quad (2.2)$$

где, A – оптическая плотность при выбранной длине волны λ_{\max} ;
 $C(\text{MnO}_4^-)$ – концентрация стандартного раствора KMnO_4 (моль/л);
 l – длина кюветы (см).

6. Проведение анализа.

Получают анализируемый раствор KMnO_4 в мерную колбу (100,0 мл). К полученному раствору добавляют 5 мл раствора H_2SO_4 и доводят до метки дистиллированной водой. Заполняют кювету анализируемым раствором и измеряют его оптическую плотность A_x при выбранной длине волны λ_{\max} относительно раствора сравнения.

Используя измеренную величину оптической плотности и рассчитанное значение коэффициента поглощения, находят концентрацию перманганат-иона в анализируемом растворе

$$Cx(\text{MnO}_4^-) = \frac{Ax}{\varepsilon \cdot l} \quad (2.3)$$

где, A_x – оптическая плотность анализируемого раствора при длине волны λ_{\max} ;

ε – молярный коэффициент поглощения KMnO_4 при длине волны λ_{\max} ;

l – длина кюветы (см).

Вопросы для защиты работы № 2

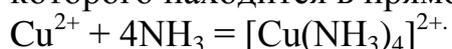
1. Назовите основные узлы спектрофотометра. Какие монохроматоры используют в спектрофотометрах?
2. Аналитические возможности метода спектрофотометрии.
3. Какие приемы определения неизвестной концентрации можно использовать в спектрофотометрии?

Лабораторная работа № 3

Определение меди (II) в виде аммиачного комплекса

Цель работы: определить концентрацию и массу меди в анализируемом растворе, используя метод фотоколориметрии.

Сущность работы. Водные растворы солей меди (II) окрашены в голубой цвет за счет образования аквакомплексов. Однако интенсивность окраски таких растворов недостаточна для проведения фотометрического анализа. Поэтому для аналитических целей следует проводить фотометрическую реакцию. Определение основано на получении интенсивно окрашенного комплексного соединения – аммиаката меди (II), интенсивность окраски которого находится в прямой зависимости от концентрации Cu^{2+} :



Максимум светопоглощения этого соединения соответствует длине волны $\lambda = 620\text{нм}$. Определение неизвестной концентрации проводится методом градуировочного графика.

Реактивы: стандартный раствор CuSO_4 , содержащий 1 мг/мл меди (II); 5%-ный водный раствор аммиака.

Посуда и оборудование: мерные колбы вместимостью 100,0 мл; градуированные пипетки вместимостью 10,00 мл; мерный цилиндр 25 мл; фотоколориметр, стеклянные кюветы длиной 30,0 – 50,0 мм.

Выполнение работы

Перед выполнением анализа необходимо включить фотоколориметр в сеть и прогреть в течение 30 мин.

1. Приготовление градуировочных растворов.

В мерную колбу (100,0 мл) отбирают мерной пипеткой 3,00 мл стандартного раствора CuSO_4 ($T(\text{Cu}^{2+}) = 1$ мг/мл). В эту же колбу добавляют 20 мл 5%-ного водного раствора аммиака, который отмеряют мерным цилиндром. Объем раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Аналогичным образом готовят еще четыре градуировочных раствора. Для их приготовления надо отбирать в мерные колбы объемом 100,0 мл соответственно 5,00; 7,00; 10,00 и 15,00 мл стандартного раствора CuSO_4 . В каждую колбу добавляют 20 мл раствора аммиака и затем разбавляют водой до метки. Далее необходимо рассчитать концентрацию каждого из полученных градуировочных растворов $T(\text{Cu}^{2+})$, мг/мл, по формуле (2.4):

$$T(\text{Cu}^{2+}) = \frac{T_{\text{ст.р-ра}} \cdot V_{\text{стр-ра}}}{V_{\text{мерные колбы}}} \quad (2.4)$$

где, $T_{\text{ст. р-ра}}$ – титр исходного раствора Cu^{2+} , мг/мл;

$V_{\text{ст. р-ра}}$ – отобранный объем раствора Cu^{2+} , мл;

$V_{\text{мерн. колбы}}$ – объем мерной колбы, мл.

2. Приготовление раствора сравнения.

В качестве раствора сравнения используют раствор, содержащий все компоненты, кроме соли меди (II). Для его приготовления в мерную колбу (100,0 мл) мерным цилиндром отбирают 20 мл раствора аммиака. Объем раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

3. Выбор условий проведения анализа.

Кюветы с самым концентрированным градуировочным раствором и раствором сравнения помещают в кюветный отсек прибора.

В соответствии с указаниями, приведенными на с. 11, проводят выбор длины волны или подбирают светофильтр, который используют для анализа. Выбранную длину волны (или светофильтр) записывают в лабораторный журнал. Все дальнейшие измерения проводят, не меняя светофильтр.

4. Измерение оптических плотностей приготовленных градуировочных растворов.

Пользуясь инструкцией к прибору или указаниями преподавателя, последовательно определяют величину оптической плотности (A) для каждого градуировочного раствора относительно раствора сравнения. При этом раствор сравнения из кюветы выливать не следует. Один и тот же раствор используется при всех измерениях.

Результаты измерений записывают в табл. 2.5.

Таблица 2.5.

Данные для построения градуировочного графика

№ р-ра	1	2	3	4	5
$T(\text{Cu}^{2+})$, мг/мл					
A					

По полученным данным строят градуировочный график в координатах A – $T(\text{Cu}^{2+})$, мг/мл.

5. Проведение анализа.

Получают анализируемый раствор в мерную колбу (100,0 мл). В колбу добавляют 20 мл раствора аммиака. Объем раствора доводят до метки колбы дистиллированной водой. Измеряют оптическую плотность анализируемого раствора A_x . Далее по градуировочному графику находят титр анализируемого раствора $T_x(\text{Cu}^{2+})$, мг/мл, и рассчитывают массу меди в пробе $m(\text{Cu}^{2+})$, мг:

$$m(\text{Cu}^{2+}) = T_x(\text{Cu}^{2+}) \cdot V_{\text{мерн. колбы}} \quad (2.5)$$

где, $V_{\text{мерн. колбы}}$ – объем мерной колбы, мл.

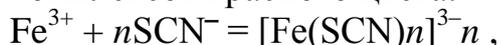
Лабораторная работа № 4

Определение железа (III) в виде тиоцианатного комплекса

Цель работы: фотоколориметрическое определение концентрации катиона Fe^{3+} и массы железа в исследуемом растворе.

Сущность работы. Для фотометрического определения железа (III) используют различные фотометрические реакции. В данной работе анализ основан на получении окрашенного комплекса железа (III) с тиоцианат-ионами, интенсивность окраски которого находится в прямой зависимости от концентрации Fe^{3+} . Такая методика анализа используется при определении соединений железа в почве.

В зависимости от концентрации тиоцианат-иона в растворе образуется ряд комплексов красного цвета:



где $n = 1-6$.

При выполнении анализа необходимо создавать в растворах избыток SCN^- ионов, так как тиоцианатный комплекс железа (III) мало устойчив. Красная окраска раствора также неустойчива. Раствор быстро бледнеет вследствие восстановления Fe^{3+} до Fe^{2+} тиоцианат-ионами, поэтому необходимо фотометрировать раствор сразу же после приготовления в присутствии азотной кислоты HNO_3 .

Реактивы: стандартный раствор соли $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, содержащий 0,1 мг/мл железа (III); 10%-ный раствор тиоцианата аммония или калия (NH_4SCN или KSCN); разбавленный раствор азотной кислоты 1 : 1.

Посуда и оборудование: мерные колбы вместимостью 50,0 мл; пипетки вместимостью 5,00 мл; мерный цилиндр вместимостью 10 мл; фотоколориметр, стеклянные кюветы 2,0 – 5,0 мм.

Выполнение работы

Перед выполнением анализа необходимо включить фотоколориметр в сеть и прогреть в течение 30 мин.

1. Приготовление градуировочных растворов.

Для приготовления градуировочных растворов в мерную колбу (50,0 мл) мерной пипеткой отбирают 1,00 мл стандартного раствора соли железа с $T(\text{Fe}^{3+}) = 0,1$ мг/мл. В эту же колбу добавляют 1 мл раствора азотной кислоты и 5 мл раствора тиоцианата аммония, которые отмеряют мерным цилиндром. Объем раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Аналогичным образом готовят остальные градуировочные растворы. Для их приготовления в мерные колбы (50,0 мл) отбирают соответственно 2,00; 3,00; 4,00 и 5,00 мл стандартного раствора соли железа (III). В каждую колбу добавляют 1 мл раствора азотной кислоты и 5 мл раствора тиоцианата. Далее рассчитывают титр каждого из полученных градуировочных растворов $T(\text{Fe}^{3+})$, мг/мл:

$$T(\text{Fe}^{3+}) = \frac{T_{\text{ст.р-ра}} \cdot V_{\text{ст.р-ра}}}{V_{\text{мерные колбы}}} \quad (2.6)$$

где, $T_{\text{ст. р-ра}}$ – титр исходного стандартного раствора железа (III), мг/мл;
 $V_{\text{ст. р-ра}}$ – отобраный объем стандартного раствора железа (III), мл;
 $V_{\text{мерн. Колбы}}$ – объем мерной колбы, мл.

2. Приготовление раствора сравнения.

В качестве раствора сравнения используют раствор, содержащий все компоненты, кроме соли железа (III).

Для его приготовления в мерную колбу (50,0 мл) мерным цилиндром отбирают 1 мл азотной кислоты и 5 мл тиоцианата. Объем раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

3. Выбор условий проведения анализа.

Кюветы с самым концентрированным градуировочным раствором и раствором сравнения помещают в кюветный отсек прибора.

В соответствии с указаниями, приведенными на с. 11, проводят выбор длины волны или подбирают светофильтр, который используют для анализа. Выбранную длину волны (или светофильтр) записывают в лабораторный журнал. Все дальнейшие измерения проводят, не меняя светофильтр.

4. *Измерение оптических плотностей приготовленных градуировочных растворов.*

Пользуясь инструкцией к прибору или указаниями преподавателя, последовательно определяют величину оптической плотности (A) для каждого градуировочного раствора относительно раствора сравнения.

При этом раствор сравнения из кюветы выливать не следует.

Один и тот же раствор используется при всех измерениях.

Результаты измерений записывают в табл. 2.6.

Таблица 2.6

Данные для построения градуировочного графика

№ р-ра	1	2	3	4	5
$T(Fe^{3+})$, мг/мл					
A					

По полученным данным строят градуировочный график в координатах $A - T(Fe^{3+})$, мг/мл.

5. *Проведение анализа.*

Получают анализируемый раствор в мерную колбу (50,0 мл). В эту же колбу добавляют 1 мл раствора азотной кислоты и 5 мл раствора тиоционата аммония. Далее до метки колбы добавляют дистиллированную воду. Используя фотоколориметр, измеряют оптическую плотность анализируемого раствора A_x . Далее по градуировочному графику находят титр $T_x(Fe^{3+})$, мг/мл, и рассчитывают массу железа в анализируемой пробе $m(Fe^{3+})$, мг:

$$m(Fe^{3+}) = T_x(Fe^{3+}) \cdot V_{\text{мерн. колбы}} \quad (2.7)$$

где $V_{\text{мерн. колбы}}$ – объем мерной колбы, мл.

Лабораторная работа № 5 Фотоколориметрический анализ окрашенных веществ по собственному поглощению

Цель работы: провести фотоколориметрическое определение концентрации окрашенных анионов – перманганат-иона MnO_4^- или дихромат-иона $Cr_2O_7^{2-}$.

Сущность работы. Перманганат- и дихромат-ионы обладают собственной окраской. Их растворы интенсивно поглощают свет в видимой области спектра, поэтому для фотометрического определения этих ионов не требуется проведение фотометрических реакций.

В спектре поглощения водного раствора перманганат-иона MnO_4^- максимальное поглощение наблюдается при длине волны $\lambda \sim 550$ нм.

Для дихромат-иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ максимум поглощения соответствует длине волны $\lambda \sim 430$ нм. Определение неизвестной концентрации проводится методом двух стандартов.

Реактивы: стандартный раствор перманганата калия KMnO_4 , содержащий 0,1 мг/мл марганца; стандартный раствор дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, содержащий 0,2 мг/мл хрома; разбавленный раствор серной кислоты (1:1).

Посуда и оборудование: мерные колбы вместимостью 50,0 мл; пипетки вместимостью 10,00 мл; мерный цилиндр вместимостью 10 мл; фотоколориметр, стеклянные кюветы длиной 5,0 – 10,0 мм.

Выполнение работы

По указанию преподавателя в работе проводится определение только одного из ионов: иона MnO_4^- или иона $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Вне зависимости от выбранного иона ход работы и порядок действий будут одинаковыми.

Перед выполнением анализа необходимо включить фотоколориметр в сеть и прогреть в течение 30 мин.

1. Приготовление градуировочных растворов.

Для выполнения определения нужно приготовить градуировочные растворы. Для этого в мерную колбу объемом 50,0 мл мерной пипеткой отбирают 5,00 мл стандартного раствора перманганата калия KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. 5,00 мл стандартного раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. В эту же колбу добавляют 5 мл раствора серной кислоты H_2SO_4 (1 : 1), которую отмеряют мерным цилиндром. Раствор в колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Аналогично готовят остальные градуировочные растворы. Для этого следует отбирать в мерные колбы (50,0 мл) соответственно 7,50; 10,00; 12,00 и 15,00 мл стандартного раствора перманганата калия KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. такие же объемы стандартного раствора дихромата калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. В каждую колбу добавляют 5 мл серной кислоты и разбавляют до метки водой. Далее рассчитывают концентрацию марганца или хрома в каждом из полученных градуировочных растворов $T(\text{Mn})$ или $T(\text{Cr})$, мг/мл по формуле (2.8):

$$T(\text{Me}) = \frac{T_{\text{ст.р-ра}} \cdot V_{\text{ст.р-ра}}}{V_{\text{мерные колбы}}} \quad (2.8)$$

где, $T(\text{Me})$ – титр марганца или хрома, мг/мл;

$T_{\text{ст. р-ра}}$ – концентрация стандартного раствора KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, мг/мл;

$V_{\text{ст. р-ра}}$ – отобраный объем стандартного раствора KMnO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, мл; $V_{\text{мерн. Колбы}}$ – объем мерной колбы, мл.

2. Приготовление раствора сравнения.

В качестве раствора сравнения используют разбавленную серную кислоту. Для приготовления этого раствора в мерную колбу (50,0 мл) мерным цилиндром отбирают 5 мл раствора серной кислоты (1 : 1).

Объем раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

3. Выбор условий проведения анализа.

В соответствии с указаниями, приведенными на с. 11, проводят выбор длины волны или подбирают светофильтр, который используют для анализа. Все измерения проводят, не меняя светофильтр.

4. Измерение оптических плотностей приготовленных градуировочных растворов.

Определяют величину оптической плотности (A) для каждого градуировочного раствора относительно раствора сравнения.

Результаты измерений записывают в табл. 2.7.

Таблица 2.7

Данные для построения градуировочного графика

№ р-ра	1	2	3	4	5
$T(\text{Me})$, мг/мл					
A					

По полученным данным строят градуировочный график в координатах $A - T(\text{Me})$, мг/мл. Если график линейен, то для определения концентрации анализируемого раствора может быть использован метод двух стандартов.

5. Проведение анализа.

Получают анализируемый раствор в мерную колбу (50,0 мл). В эту же колбу добавляют 5 мл раствора серной кислоты, объем которой отмеряют мерным цилиндром. Доводят объем раствора до метки колбы дистиллированной водой. Определяют оптическую плотность анализируемого раствора $A_x(\text{Me})$, а затем по расчетной формуле метода двух стандартов находят концентрацию марганца или хрома $T_x(\text{Me})$, мг/мл. Для этого из использованных градуировочных растворов необходимо выбрать два ограничивающих раствора. Это делается по полученным величинам оптических плотностей градуировочных растворов в соответствии с неравенством:

$$A_1 < A_x(\text{Me}) < A_2.$$

Титр металла в растворе $T_x(\text{Me})$ рассчитывают по формуле (2.9).

$$T_x(\text{Me}) = T_1 + \frac{(T_2 - T_1)(A_x(\text{Me}) - A_1)}{A_2 - A_1} \quad (2.9)$$

где, T_1 и T_2 – концентрации марганца или хрома в ограничивающих растворах, мг/мл; A_1 и A_2 – измеренные оптические плотности ограничивающих растворов.

Далее находят массу марганца $m(\text{Mn})$, мг, или хрома $m(\text{Cr})$, мг, в анализируемом растворе:

$$m(\text{Me}) = T_x(\text{Me}) \cdot V_{\text{мерн. колбы}} \quad (2.10)$$

где $V_{\text{мерн. колбы}}$ – объем мерной колбы, мл.

Лабораторная работа № 6 Определение железа (III) в питьевой воде

Сущность работы. При взаимодействии железа (III) с сульфосалициловой кислотой образуются комплексы, состав и окраска которых зависят от кислотности раствора. В кислой среде (pH 1,8 – 2,5) получают комплекс I фиолетового цвета ($\lambda_{\text{макс}} = 510 \text{ нм}$, $\varepsilon = 1,8 \cdot 10^3$), в котором соотношение железо: сульфосалицилат = 1 : 1; в щелочной среде (pH 9 – 11,5) получают жёлтый комплекс ($\lambda_{\text{макс}} = 416 \text{ нм}$, $\varepsilon = 5,8 \cdot 10^3$) с соотношением компонентов 1 : 2 (рисунок 2).

При pH > 12 комплекс II разрушается и выделяется гидроксид железа. Определению не мешают фосфаты, бораты, ацетаты. В присутствии Mg^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} проводят реакцию в кислой среде.

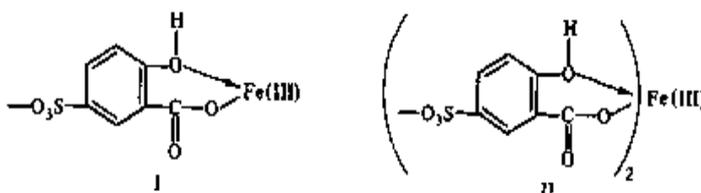


Рисунок 4. Комплекс I, II

Реактивы

- Сульфосалициловая кислота, раствор концентрацией 10 % (мас.).
- Стандартный раствор железоммонийных квасцов $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: в мерной колбе вместимостью 1000 см^3 растворяют в дистиллированной воде $(0,8636 \pm 0,0002)$ г квасцов, подкисляют серной кислотой до pH 2 (контроль по универсальной индикаторной бумаге), доводят водой до метки, перемешивают; 1 см^3 приготовленного раствора содержит $0,1 \text{ мг Fe}^{3+}$.
- Серная кислота, $0,5 \text{ моль/дм}^3$ раствор.
- Аммиак, раствор с концентрацией 10% (мас.).
- Универсальная индикаторная бумага.

Посуда и оборудование:

1. Колбы мерные вместимостью 50 см^3 – 7 шт., 1000 см^3 – 1 шт.
2. Пипетки градуированные вместимостью 1, 5 и 10 см^3 – по 1 шт.
3. Пипетка Мора вместимостью 25 см^3 .
4. Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр, кюветы с толщиной светопоглощающего слоя 1 см.
5. Аналитические весы.

Ход определения

Для построения градуировочного графика в 6 мерных колб градуированной пипеткой помещают последовательно 0; 2; 4; 6; 8 и 10 см³ стандартного раствора железоаммонийных квасцов. В каждую колбу добавляют по 3,0 см³ раствора сульфосалициловой кислоты и 1,0 см³ серной кислоты, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают. Получают серию окрашенных в красно-фиолетовый цвет растворов, содержащих 50 см³ соответственно 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 и 1,0 мг Fe³⁺.

Оптическую плотность растворов измеряют на спектрофотометре при длине волны 510 нм или на фотоэлектроколориметре при светофильтре № 5; контроль – раствор, содержащий все указанные реактивы, кроме Fe³⁺. Полученные данные оформляют в виде таблицы 2.8. По полученным данным строят градуировочный график в координатах: содержание Fe³⁺, мг/50 см³ – оптическая плотность раствора.

Таблица 2.8

№	Fe ³⁺ , мг/50 см ³	A
1	0	
2	0,2	
3	0,4	
4	0,6	
5	0,8	
6	1,0	

В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают 25 см³ анализируемой питьевой воды, добавляют 3,0 см³ раствора сульфосалициловой кислоты и 1,0 см³ серной кислоты, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают. Измеряют оптическую плотность полученного раствора в приведённых выше условиях, по градуировочному графику находят содержание Fe³⁺ в 50 см³ раствора, т.е. в 25 см³ анализируемой питьевой воды.

Содержание Fe³⁺ (Q, мг/дм³) рассчитывают по формуле

$$Q = \frac{q \cdot 1000}{25} \quad (2.11)$$

где q – масса Fe³⁺ в 25 см³ анализируемой питьевой воды, мг.

Полученные данные оформите в виде таблицы 2.9:

Таблица 2.9

№ раствора	A	Fe ³⁺ , мг/дм ³

Методика применима для определения Fe³⁺ в присутствии Cu²⁺. Аналогично определяют Fe³⁺ в аммонийной среде, при этом вместо соляной кислоты добавляют раствор аммиака. Оптическую плотность

окрашенных в жёлтый цвет растворов измеряют на спектрофотометре при длине волны 425 нм или на фотоэлектроколориметре при светофильтре № 2.

Дополнительные задания:

1. Определите концентрацию железа методом добавок, для чего постройте на миллиметровой бумаге калибровочный график как на рисунке 3.
2. Найдите двумя методами концентрацию железа в исследуемом растворе.
3. Какой метод вы считаете наиболее удобным и точным?

Определение концентрации вещества методом добавок

Метод добавок представляет собой разновидность метода сравнения. Определение концентрации раствора этим методом основано на сравнении оптической плотности исследуемого раствора и того же раствора с добавкой известного количества определяемого вещества. Метод добавок обычно применяют либо для упрощения работы, либо для устранения мешающего влияния посторонних примесей. Этот метод позволяет создать одинаковые условия для фотометрирования исследуемого и стандартного (с добавкой) окрашенных растворов, поэтому его целесообразно применять для определения малых количеств различных элементов в присутствии больших количеств посторонних веществ при анализе солевых растворов.

1) Расчёт неизвестной концентрации по методу сравнения

При соблюдении основного закона светопоглощения и постоянной толщине слоя, отношение оптических плотностей исследуемого раствора и исследуемого раствора с добавкой будет равно отношению их концентраций, т. е.:

$$\frac{A_x}{A_{x+a}} = \frac{C_x}{C_x + C_a} \quad (2.12)$$

откуда

$$C_x = C_a \frac{A_x}{A_{x+a} - A_x} \quad (2.13)$$

где C_x – неизвестная концентрация определяемого вещества в исследуемом окрашенном растворе; C_a – концентрация добавки в исследуемом растворе (из расчёта только добавленного количества); A_x – оптическая плотность исследуемого раствора; A_{x+a} – оптическая плотность исследуемого раствора с добавкой.

Учитывая разбавление исследуемого раствора и выражая концентрацию добавки в нём через $C_{доб}$, находим количество определяемого вещества q (в мг):

$$q_x = \frac{V_x A_x C_{доб} V_{доб}}{(A_{x+a} - A_x) V_1 V_{x+a}} V_{общ} \quad (2.14)$$

где:

$V_{доб}$ – объём раствора добавки, мл;

V_1 – объём аликвотной части исследуемого раствора, взятого для приготовления окрашенного раствора, мл;

V_{x+a} – объём окрашенного исследуемого раствора с добавкой, мл;

V_x - объём окрашенного исследуемого раствора без добавки, мл;

$V_{общ}$ – общий объём исследуемого раствора, мл.

Если исследуемый окрашенный раствор и раствор с добавкой приготавливают в одинаковых мерных колбах, то их объёмы одинаковы, следовательно,

$$q_x = \frac{A_x C_{доб} V_{доб}}{(A_{x+a} - A_x) V_1} V_{общ} \quad \text{или} \quad q_x = \frac{q_{доб} A_x V_{общ}}{(A_{x+a} - A_x) V_1} \quad (2.15)$$

где $q_{доб}$ – количество добавленного вещества, мг, $(A_{x+a} - A_x)$ должна быть не менее 0,1.

2) *Определение неизвестной концентрации графическим способом*

При определении неизвестной концентрации графическим способом (рис.3) на оси ординат откладывают значения оптической плотности исследуемого раствора A_x , а на оси абсцисс из точек Ca_1 и Ca_2 , отвечающих концентрациям добавленного вещества в растворе, восстанавливают перпендикуляры. На этих перпендикулярах откладывают соответствующие им значения оптической плотности A_{x+a_1} ; A_{x+a_2} растворов с добавками a_1 и a_2 . Через полученные три точки A_x , A_{x+a_1} и A_{x+a_2} проводят прямую линию до пересечения её с продолжением оси абсцисс в точке C_x . Абсолютное значение отрезка OC_x выражает неизвестную концентрацию исследуемого раствора.

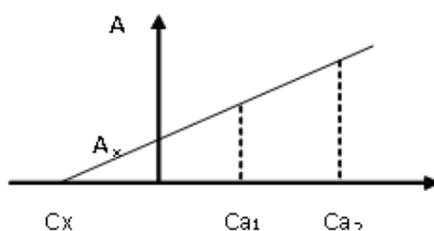


Рисунок 5. Определение неизвестной концентрации графическим способом

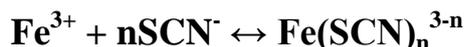
Контрольные вопросы и задания

1. Записать уравнения реакций Fe^{3+} с сульфосалициловой кислотой в кислой и аммонийной средах.
2. Какова окраска комплексных соединений Fe^{3+} с сульфосалициловой кислотой в водных растворах при разных pH?
3. По градуировочному графику рассчитать молярный коэффициент светопоглощения и предел обнаружения Fe^{3+} в водных растворах по реакции с сульфосалициловой кислотой.

4. Объяснить выбор светофильтра при измерении оптической плотности продуктов реакции Fe^{3+} с сульфосалициловой кислотой.

Лабораторная работа №7 **Определения железа (III) в белых винах**

Определение основано на взаимодействии Fe^{3+} с роданидом калия или аммония с образованием комплексного соединения кроваво-красного цвета:



Необходимые реактивы, посуда и оборудование.

1. Роданид калия или аммония, раствор с концентрацией 5% (масс.).
2. Стандартный раствор железоаммонийных квасцов $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: в мерной колбе вместимостью 1000 cm^3 растворяют $(0,8636 \pm 0,0002)\text{г}$ квасцов в дистиллированной воде, добавляют 4 cm^3 серной кислоты, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают; 1 cm^3 полученного раствора содержит 0,1 мг Fe^{3+} . В мерную колбу вместимостью 250 cm^3 из бюретки добавляют 50 cm^3 приготовленного раствора, добавляют дистиллированную воду до метки, перемешивают, в 1 cm^3 полученного раствора содержится 0,02 мг Fe^{3+} .
3. Пероксид водорода, раствор с концентрацией 30% (масс.).
4. Азотная кислота, плотность $1,20 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.
5. Серная кислота, плотность $1,54 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.
6. Мерные колбы вместимостью 100 cm^3 – 6 шт., 250 и 1000 cm^3 – по 1 шт.
7. Бюретка вместимостью 50 cm^3 .
8. Градуированные пипетки вместимостью 2, 10 и 20 cm^3 – по 1 шт.
9. Капилляр.
10. Аналитические весы.
11. Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр, кюветы с толщиной светопоглощающего слоя 1 см.
12. Анализируемого белое вино.

Ход определения.

Для построения градуировочного графика в 4 мерные колбы последовательно вводят градуированной пипеткой 5, 10, 15 и 20 cm^3 стандартного раствора железоаммонийных квасцов, в каждую колбу добавляют по 2,0 cm^3 азотной кислоты, 6 капель раствора пероксида водорода, из бюретки вводят 40,0 cm^3 раствора роданида калия или аммония, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Получают серию окрашенных в красный цвет растворов, содержащих в 100 cm^3 соответственно 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 мг Fe^{3+} .

Для учета примеси Fe^{3+} в применяемых реактивах в мерную колбу вместимостью 100 cm^3 помещают 2,0 cm^3 азотной кислоты, 6 капель

раствора пероксида водорода, 40,0 см³ раствора роданида калия или аммония и дистиллированную воду до метки (контрольный раствор).

Через 30 мин измеряют оптическую плотность растворов на спектрофотометре при длине волны 490 нм. По полученным данным строят градуировочный график в координатах: содержание Fe³⁺, мг/100см³ – оптическая плотность раствора.

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 20,0 см³ анализируемого белого вина, 2,0 см³ азотной кислоты, 6 капель раствора пероксида водорода, 40,0 см³ раствора роданида калия или аммония, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Через 30 мин измеряют оптическую плотность окрашенного раствора, по градуировочному графику находят содержание Fe³⁺, мг/20 см³ вина.

Содержание Fe³⁺ в анализируемом вине (Q, мг/дм³) рассчитывают по формуле:

$$Q = \frac{q \cdot 1000}{20} \quad (2.16)$$

где, q – найденное по градуировочному графику содержание Fe³⁺, мг в 20 см³ анализируемого вина.

Задания для самостоятельной работы.

1. Записать уравнения реакции Fe³⁺ с роданидом калия в молекулярном и ионном виде.
2. На чем основан выбор светофильтра при фотометрическом определении Fe³⁺ в белых винах?
3. Какова методика приготовления стандартного раствора железоаммонийных квасцов?
4. Указать причину непригодности приведенной в данной лабораторной работе методики для определения Fe³⁺ в красных винах.
5. Как проводят пробоподготовку окрашенных растворов при определении Fe³⁺?

Лабораторная работа №8

Измерение спектра поглощения рибофлавина.

Проверка закона Бугера – Ламберта – Бера

Рибофлавин (витамин В₂) широко распространен в природе, содержится в бобовых, дрожжах, молоке, яичном желтке. Животные не способны синтезировать рибофлавин, и получают его с пищей, суточная потребность – 2–2,5 мг в сутки. Рибофлавин обладает характерным спектром поглощения с $\lambda = 445, 347, 268$ и 223 нм с $\epsilon = 12,3 \cdot 10^3, 10,8 \cdot 10^3, 31,4 \cdot 10^3$ и $30,1 \cdot 10^3$ М⁻¹ · см⁻¹, соответственно (0,05 М NaOH).

Молекулярная масса рибофлавина – 376,4.

Реактивы: рибофлавин; 0,05 М раствор NaOH.

Оборудование: спектрофотометр, автоматические пипетки объемом 10–100 мкл и 200–1000 мкл, пробирки, спектрофотометрические кюветы, весы аналитические.

Ход работы

1. Приготовим исходный раствор рибофлавина в 0,05 М NaOH – $4 \cdot 10^{-3}$ М.
2. Приготовим серию растворов рибофлавина различной концентрации.

№ пробы	Концентрация рибофлавина, моль/л	Объем растворителя (H ₂ O), мл	Объем внесенного р-ра рибофлавина, мкл	D ⁴⁴⁵
1	0	2	0	
2	$2 \cdot 10^{-5}$	2	10	
3	$4 \cdot 10^{-5}$	2	20	
4	$6 \cdot 10^{-5}$	2	30	
5	$8 \cdot 10^{-5}$	2	40	
6	10^{-4}	2	50	

3. Регистрируем спектр поглощения раствора рибофлавина 10^{-4} М в видимом диапазоне 300 – 500 нм, определяя оптическую плотность через каждые 10 нм. Отображаем график зависимости D (λ) – спектр поглощения.

4. Регистрируем оптическую плотность растворов рибофлавина различной концентрации в максимуме поглощения – при длине волны 445 нм. Данные вносят в таблицу.

5. Отображаем график зависимости D = f(c) – график Бугера – Ламберта – Бера. Определяем коэффициент молярной экстинкции ε при длине волны 445 нм.

Список рекомендуемой литературы:

1. Нагибина И.М., Прокофьев В.К. Спектральные приборы и техника спектроскопии.- Л.: Машиностроение, 1981.
2. Ковганко В. Н. Физико-химические методы анализа. Лабораторный практикум. Минск, 2010.
4. Булатов М.И., Калинин И.П., Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1986.
5. Данилина Е.И. Спектрофотометрический анализ, учебное пособие для лабораторных работ. Челябинск, 2011.
6. Федоровский Н.Н. Фотометрические методы анализа : учеб. пособие / Н.Н. Федоровский, Л.М. Якубович.– М. : ФЛИНТА: Наука, 2012.
7. Алакаева Л.А. Спектрофотометрические методы исследования комплексных соединений. Нальчик, 2003.

РАССМОТРЕНО
на заседании кафедры ПЭиХ
Протокол № ____
« ____ » _____ 2014 г.
Зав.кафедрой ПЭиХ

_____ Кабиева С.К.

УТВЕРЖДЕНО
учебно-методическим бюро ГИ
Протокол № ____
« ____ » _____ 2014 г.
Председатель УМБ

_____ Нокина Ж.Н.

Методические указания для выполнения лабораторной работы по аналитической химии спектрофотометрическим методом

Разработали: А.К.Карилхан,
Малыбаева М.К.
Хожина Ж.Х.
Жорабек А.А.

Редактор Искакова Р.С.

Подписано к печать 8.01.2014 г. Формат 90x60/16 . Тираж __ экз.
Объем 2.0 уч.изд.л. Заказ №__
Издательство КарГТУ. 100027 Караганда, Бульвар Мира, 56.