

**КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ЭКОЛОГИИ И ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**

Кафедра прикладной экологии

Г.Р. ВАЛЕЕВА

М.Ш. СИБГАТУЛЛИНА

**МЕТОДЫ ГЕОХИМИЧЕСКОГО ОПРОБОВАНИЯ
И АНАЛИЗА**

Учебно-методическое пособие к лабораторным занятиям

Часть 1. Фотометрические методы анализа



КАЗАНЬ

2024

УДК 543.4

ББК 24.4

Рекомендовано к изданию Учебно-методическим советом Института экологии и природопользования КФУ (протокол № 1 от 02 февраля 2024 г.)

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор В.З. Латыпова
доктор биологических наук, профессор Н.Ю. Степанова

Методы геохимического опробования и анализа: Учебно-методическое пособие к лабораторным занятиям. Часть 1. Фотометрические методы анализа / Г.Р. Валеева, М.Ш. Сибгатуллина. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2024. – 38 с.

В пособии дано краткое теоретическое обоснование фотометрических методов физико-химического анализа компонентов окружающей среды, представлены методические рекомендации по проведению лабораторных работ и примеры решения расчетных задач.

Пособие предназначено для обеспечения лабораторного практикума по дисциплине «Методы геохимического опробования и анализа» для студентов, обучающихся по направлению «Экология и природопользование».

Может представлять интерес для преподавателей, аспирантов, студентов ВУЗов и специалистов соответствующих профилей.

© Валеева Г.Р., Сибгатуллина М.Ш., 2024

© Издательство Казанского университета, 2024

СОДЕРЖАНИЕ

стр.

Введение.....	4
1. Теоретические основы фотометрических методов анализа.....	6
1.1. Оптический диапазон спектра.....	6
1.2. Закон Бугера-Ламберта-Бера.....	8
1.3. Приборы для фотометрического анализа.....	12
2. Лабораторный практикум.....	15
3. Решение типовых задач по теме «Фотометрический метод анализа».....	36
Литература.....	38

ВВЕДЕНИЕ

Фотометрический анализ - совокупность методов химического количественного анализа, основанных на зависимости между концентрацией вещества в растворе или газе и поглощением излучения. Эта зависимость для монохроматического излучения выражается (в определённой области концентраций) законом Бугера – Ламберта – Бера. Ф.а. включает измерения в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра. Обычно при фотометрическом анализе сравнивают интенсивность излучения, прошедшего через пробу анализируемого материала, с первоначальной интенсивностью или интенсивностью эталонного образца.

Метод ф.а., в котором используется видимый свет, называется колориметрией. Ф.а., в процессе которого сканируется интенсивность проходящего излучения, диспергированного на монохроматические составляющие, называется спектрофотометрией. Близок к ф.а. метод атомной абсорбции, а также методы турбидиметрического и нефелометрического анализа.

В зависимости от используемой аппаратуры в фотометрическом анализе различают спектрофотометрический и фотоколориметрический методы анализа. Спектрофотометрический метод анализа заключается в поглощении монохроматического излучения, в котором все волны имеют одинаковую частоту — γ или длину волны — λ , а фотоколориметрический - поглощении полихроматического излучения.

Оба эти метода основаны на общем принципе существования пропорциональной зависимости между светопоглощением и концентрацией поглощающего вещества, являющегося однородной системой.

Фотометрический метод количественного анализа основан на способности определяемого вещества или его окрашенной аналитической формы поглощать электромагнитные излучения. Поглощение при определённой длине волны является материальным воплощением информации о качестве и количестве определяемого вещества, составляет аналитический

сигнал. Возможность получения волны является материальным воплощением информации о качестве и количестве определяемого вещества, составляет аналитический сигнал. Возможность получения множества интенсивно окрашенных органических и неорганических соединений расширяют границы применения фотометрических определений в видимой области спектра с помощью довольно несложных и относительно недорогих приборов.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ФОТОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

1.1. Оптический диапазон спектра

Область спектра электромагнитных излучений, состоящая из видимой области и примыкающих к ней ультрафиолетовой и инфракрасной областей, называется *оптическим диапазоном*.

Оптическое излучение возникает при колебаниях зарядов в атомах и молекулах. К нему примыкает с коротковолновой стороны рентгеновское излучение, возникающее при торможении быстрых электронов, с длинноволновой - излучение, генерируемое радиотехническими средствами.

Характерной особенностью излучения оптического диапазона является наличие у него корпускулярных и волновых свойств. Корпускулярно - волновой дуализм оптического излучения проявляется во взаимодействии его с веществом. В одних случаях проявляются волновые свойства оптического излучения (интерференция, дифракция, поляризация), в других - квантовые (фотоэффект, фотохимическое действие, люминесценция).

С корпускулярной точки зрения излучение представляют как поток фотонов - элементарных частиц - с энергией $e = h\nu$, массой $m = e/c^2$ и импульсом $p = h\nu/c$, где $h = 6.626 \times 10^{-34}$ Дж·с - постоянная Планка; c - скорость света в вакууме, $c = 2.998 \cdot 10^8$ м/с.

Волновые свойства излучения характеризуются частотой или длиной волны. В оптике используется как круговая частота $\omega = 2\pi/T$, где T - период колебаний, так и частота $\nu = 1/T$ (число колебаний в секунду). Длина волны λ , круговая частота ω и частота ν связаны между собой соотношениями:

$$\omega = 2\pi/T = 2\pi\nu, \lambda = c \cdot T = c/\nu = 2\pi c/\omega.$$

Энергию кванта часто выражают в электрон-вольтах, то есть приравнивают его энергию к энергии электрона, которую он приобретает при прохождении разности потенциалов U : $h\nu = hc/\lambda = eU$.

При подстановке постоянных получим:

$$\varepsilon = 4.13 \cdot 10^{-5} \nu = 1.24/\lambda,$$

где ν выражено в Гц, λ - в нм, $1 \text{ эв} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$.

Теоретически возможны излучения всех частот от $\nu = 0$ до $\nu = \infty$. Однако корпускулярные свойства излучения накладывают на эти возможности ограничения. Бесконечные частоты невозможны, так как в этом случае соответствующие кванты обладали бы бесконечной энергией.

Если существует минимальное значение ε_0 энергии кванта, то частота ν не может быть меньше $\nu_{\min} = \varepsilon_0/h$. В настоящее время в физике нет фактов ограничения энергии фотонов снизу. Минимальная частота электромагнитных волн, зарегистрированная в стоячих волнах между ионосферой и поверхностью Земли, составляет 8 Гц. Следовательно, минимальная энергия фотонов меньше 10^{-33} Дж .

Спектр электромагнитных излучений можно разделить на следующие диапазоны (табл. 1):

Таблица 1

Название диапазона	Границы по λ	Границы по энергии квантов
γ - излучение	$< 0.0012 \text{ нм}$	$> 1 \text{ Мэв}$
Рентгеновское излучение	$0.0012 \div 12 \text{ нм}$	$1 \text{ Мэв} \div 100 \text{ эв}$
УФ - излучение	$12 \div 380 \text{ нм}$	$100 \div 3.2 \text{ эв}$
Видимое излучение	$380 \div 760 \text{ нм}$	$3.2 \div 1.6 \text{ эв}$
ИК - излучение	$760 \text{ нм} \div 10^6 \text{ нм} = 1 \text{ мм}$	$1.6 \div 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ эв}$
Радиоволны	$> 1 \text{ мм}$	$< 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ эв}$

Существует большое количество источников оптического диапазона, генерирующих излучения разного спектрального состава. Излучение, характеризуемое одной длиной волны (или частотой), называется монохроматическим. Излучение, состоящее из нескольких или многих монохроматических излучений, называется сложным или полихроматическим (его также называют немонахроматическим).

Спектр монохроматического излучения состоит из одной бесконечно узкой спектральной линии. Спектр немонахроматического излучения

представляется либо в виде набора отдельных спектральных линий (линейчатый спектр), либо из непрерывной их последовательности (сплошной спектр).

Абсолютно монохроматического излучения в природе не существует - это абстракция. Идеальное монохроматическое излучение математически представляется бесконечной синусоидой, не имеющей ни начала, ни конца. Следовательно, процесс испускания такого излучения должен быть бесконечен. Однако, любой элементарный акт излучения конечен. Классическая оптика дает для времени излучения атома значение, равное 10^{-8} с. По теореме Фурье такое короткое излучение может быть представлено в виде непрерывного набора монохроматических компонент в некотором интервале частот (длин волн), в котором их интенсивности заметно отличаются от нуля, причем этот интервал тем шире, чем меньше время излучения. Поэтому на практике используют термин «квазимонохроматическое» излучение (т.е. как бы монохроматическое), под которым понимают излучение в достаточно узком интервале длин волн, чтобы его можно было охарактеризовать указанием одной длиной волны (как правило равной длине волны середины интервала длин волн).

Для характеристики монохроматичности излучения используют отношение $\delta\lambda/\lambda = \delta\nu/\nu$, которое называют степенью монохроматичности. Она показывает, во сколько раз интервал длин волн квазимонохроматического излучения меньше средней длины волны этого интервала. Так, например, для He-Ne лазера это отношение составляет 10^{-7} , 10^{-8} , для монохроматора - 10^{-3} , 10^{-5} , для интерференционного светофильтра - 10^{-2} , 10^{-3} .

1.2. Закон Бугера-Ламберта-Бера

Фотометрический метод анализа основан на измерении интенсивности светового потока, прошедшего через анализируемый раствор. Основным законом фотометрии является закон Бугера-Ламберта-Бера (1):

$$I_{\lambda} = I_{\lambda}^0 \times 10^{-\varepsilon c l}, \quad (1)$$

где I_{λ}^0 , I_{λ} - интенсивность падающего и прошедшего через раствор света соответственно, Лм; 10 – основание десятичного логарифма; ϵ - молярный коэффициент ослабления, $\text{дм}^3 \times \text{моль}^{-1} \times \text{см}^{-1}$; C – концентрация раствора, моль/ дм^3 ; l – толщина слоя поглощающего раствора, см.

Смысл закона Ламберта-Бугера-Бера можно выразить следующим образом. Одинаковые слои одного и того же вещества поглощают свет в одинаковой степени в независимости от интенсивности падающего на них светового потока.

Если прологарифмировать уравнение (1) и изменить знаки на обратные, то уравнение принимает вид (2):

$$\lg \frac{I_{\lambda}^0}{I_{\lambda}} = \lg \frac{1}{T} = \epsilon c l, \quad (2)$$

где T – светопропускание раствора, отн. ед.

Величина $\lg \frac{1}{T}$ является важной оптической характеристикой веществ, ее называют абсорбцией и обозначают A :

$$A = \epsilon c l \quad (3)$$

Из уравнения (3) вытекает, что абсорбция раствора прямо пропорциональна концентрации анализируемого вещества и толщине слоя раствора.

Существует два метода фотометрического анализа:

1) Прямой фотометрический анализ.

Метод основан на определении концентрации анализируемого вещества по закону Ламберта-Бугера-Бера (3). Аналитическим сигналом в этом методе является либо абсорбция, либо светопропускание растворов.

Если вещество окрашено ($\epsilon > 10^4 \text{ дм}^3/\text{моль} \times \text{см}$), то анализ проводят по методу собственного поглощения. В основном этот метод применяется для определения красителей или их смесей. В последнем случае при расчете концентраций отдельных компонентов смеси используют закон аддитивной абсорбции (4):

$$A_{\text{см}}^{\lambda} = \sum_{i=1}^n A_i^{\lambda}, \quad (4)$$

где $A_{см}^{\lambda}$ - абсорбция смеси невзаимодействующих красителей на аналитической длине волны λ ;

A_i^{λ} - абсорбция отдельных красителей, измеренные на той же длине волны и в тех же кюветах, что и абсорбция смеси.

Если вещество не окрашено ($\varepsilon=0$), то используют *метод реагентов*. Реагенты - это соединения, которые при взаимодействии с неокрашенным анализируемым веществом, образуют продукты реакции с высоким коэффициентом экстинкции. В методе реагентов используются реакции окисления, комплексообразования, синтеза красителей.

Абсорбция (светопропускание) анализируемых растворов измеряется на фотометрах или колориметрах. При измерении абсорбции используется относительный метод, который позволяет исключить поглощение света растворителем и учесть спектральные характеристики источников приемников излучения. В качестве раствора сравнения используют либо чистый растворитель (метод «обычной», или «прямой» фотометрии), либо раствор анализируемого вещества с точно известной концентрацией (метод «дифференциальной» фотометрии). Метод *обычной фотометрии* используется для анализа растворов с абсорбцией до 0,8 отн. ед. абсорбции. В методе *дифференциальной фотометрии* измеряется относительная абсорбция $A_{отн} = A_{ан.р-ра} - A_{р-ра\ срав.}$, что позволяет анализировать растворы с более высокой абсорбцией (более 0,8 отн. ед. абсорбции).

2) *Косвенный метод – фотометрическое титрование.*

Фотометрическое титрование – это титриметрический метод анализа, в котором точка эквивалентности (Т.Э.) определяется по резкому изменению абсорбции в ходе титрования. С помощью этого метода можно изучить реакции, протекающие с изменением окраски растворов в ходе титрования. По результатам титрования вычерчивают кривую в координатах «абсорбция – объем титранта», аналитическим сигналом в этом методе является объем титранта в точке эквивалентности.

В фотометрическом титровании используются реакции нейтрализации, осаждения, окислительно-восстановительные и комплексообразования. Метод позволяет проводить титрование по собственному поглощению и с помощью реагентов, в качестве последних могут использоваться индикаторы. Для фотометрического титрования необходимо, чтобы титруемые растворы или продукты реакции имели собственную характерную полосу поглощения в видимой области спектра.

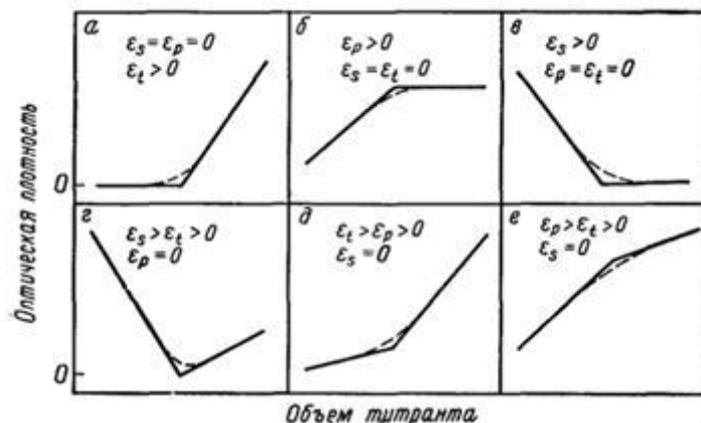


Рис. 1. Различные типы кривых фотометрического титрования

Если ни анализируемое вещество, ни титрант, ни продукты реакции не поглощают излучение в видимой области спектра, то применяют цветовой индикатор. На практике титрование осуществляют либо в кювете с мешалкой при непрерывном добавлении титранта из бюретки к анализируемому раствору, либо титрант добавляется порциями в мерные колбы с одинаковой аликвотой анализируемого раствора, объем колб доводят растворителем до метки, перемешивают, а затем фотометрируют растворы. В первом случае удобно проводить титрование на монохроматоре, установив аналитическую длину волны в максимуме полосы поглощения окрашенного компонента или индикатора, во втором – на фотоколориметре.

Фотометрический метод анализа используется для широкого диапазона определяемых концентраций от 10^{-3} - 10^{-4} до 20-30 %. Косвенный метод менее чувствительный, чем прямой метод, фотометрическое титрование, как правило, применяют для определения больших концентраций, порядка 10^{-2} -

10^{-3} моль/дм³. Селективность фотометрического метода довольно высока, что позволяет анализировать сложные смеси веществ без их предварительного разделения. Погрешность фотометрического метода 0,1 - 1,0 %.

1.3. Приборы для фотометрического анализа

Фотометрические приборы, применяемые для лабораторных исследований, можно разделить на 2 группы:

1. Фотометры и спектрофотометры *общего назначения*, которые предназначены для определения оптической плотности или пропускания растворов с последующим пересчетом фотометрических параметров в значения искомых параметров исследуемых веществ либо по формулам, либо по таблицам, либо по калибровочным графикам.
2. Фотометры и спектрофотометры *специального назначения* или анализаторы фотометрические - предназначены для проведения исследований растворов определенных веществ по методикам, внесенным в алгоритмы работы прибора, с получением, как правило, конечного результата в виде измеряемого параметра аналита.

В лабораторном практикуме используется спектрофотометр модели ПЭ-5300ВИ (рис. 2). Спектрофотометр данной модели предназначен для измерений коэффициента пропускания и оптической плотности биологических жидкостей с целью определения содержания растворенных в них компонентов, а также для измерения коэффициента пропускания и оптической плотности твердых и жидких проб различного происхождения.

Принцип действия спектрофотометров основан на измерении отношения интенсивности излучения, прошедшего через исследуемый объект к интенсивности излучения, падающего на исследуемый объект. Спектрофотометры представляют собой стационарные настольные лабораторные приборы, состоящие из оптико-механического и электронного узлов, установленных в общем корпусе. Для разложения излучения в спектр в приборах используется монохроматор с дифракционной решеткой. Оптическая

схема – однолучевая. В качестве источников излучения в модели ПЭ-5300ВИ используется галогенная лампа.



Рис. 2. Общий вид спектрофотометра ПЭ-5300ви

Модель ПЭ-5300ВИ управляется с помощью клавиатуры и барабана для смены длин волн, оснащена ЖК-дисплеем, на который выводится результат измерения коэффициента пропускания (или оптической плотности), ряд служебных параметров и рабочая длина волны. Спектрофотометр имеет кюветное отделение, рассчитанное на установку кювет с длиной оптического пути до 100 мм.

Спектрофотометр оснащен встроенным ПО, предназначенным для управления работой прибора и процессом измерений, хранения и отображения полученных данных, а также для передачи команд и данных между прибором и

внешним ПК по интерфейсу USB. В модели ПЭ5300ВИ установлено ПО версии 1.35. Всё встроенное ПО является метрологически значимым и выполняет следующие функции:

- выполнение самодиагностики прибора;
- управление прибором;
- установку режимов работы прибора;
- получение градуировочной кривой;
- расчет концентраций;
- обработку и хранение результатов измерений;
- передачу данных в ПК по интерфейсу USB;
- приём команд от ПК по интерфейсу USB и их выполнение.

Уровень защиты ПО от непреднамеренных и преднамеренных изменений соответствует уровню «высокий» по Р50.2.077-2014. Влияние ПО на метрологические характеристики учтено при их нормировании.

Метрологические характеристики спектрофотометра ПЭ-5300ВИ приведены в таблице 2.

Таблица 2

<i>Наименование характеристики</i>	<i>Значение</i>
Спектральный диапазон, нм	325-1000
Спектральная ширина щели, нм	4
Погрешность установки длины волны, не более, нм	±2
Воспроизводимость установки длины волны, не более, нм	1
Пределы допускаемой абсолютной погрешности, не более, %Т	±0,5
Оптическая плотность	3,000-0,000
Коэффициент направленного пропускания, %	0,0-100,0
Источник света	Галогеновая лампа
Мощность, Вт	25

2. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

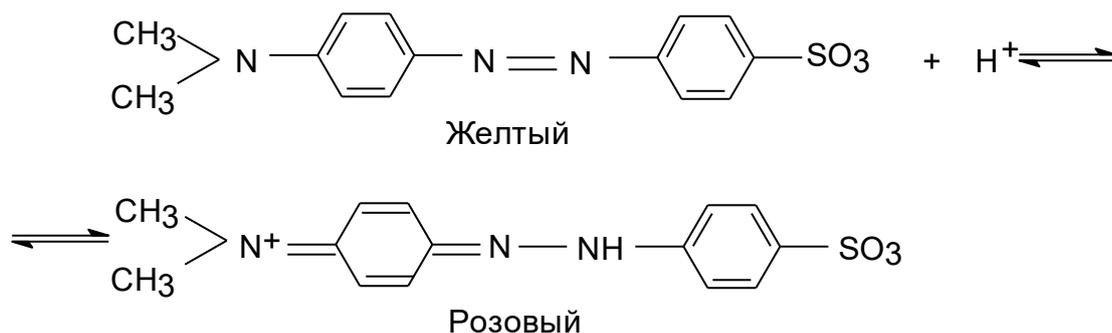
Лабораторная работа №1. Определение красителей

Цель работы: Подобрать условия (рН, λ_{\max}) фотометрического определения красителя и определить его концентрацию в предложенных пробах воды дифференциально-фотометрическим методом.

Сущность метода. Некоторые красители (метилоранж, бромфеноловый синий и др.) обладают индикаторными свойствами, т.е. изменяют свою окраску в зависимости от рН. При этом изменяется и положение максимумов на кривой светопоглощения. Поэтому количественное определение красителей должно вестись при строго определенном значении рН. Это значение выбирается экспериментально так, чтобы оптическая плотность раствора в максимуме полосы поглощения λ_{\max} была максимальной. Кроме того, небольшие изменения значений рН и λ не должны влиять на оптическую плотность.

Задание 1. Определение метилоранжа

Индикатор метилоранж (п-диметиламинобензол-сульфонокислый натрий) меняет строение в зависимости от рН раствора. При этом изменяется окраска раствора и положение максимумов на кривой светопоглощения, что связано с появлением новых хромофорных групп в молекуле индикатора:



Реактивы.

1. Стандартный раствор метилоранжа $1 \cdot 10^{-3}$ М. Растворяют 0,327 г метилоранжа в 1 л дистиллированной воды;
2. Буферные растворы с рН 1,68; 4,01; 6,86 и 9,18.

Ход работы

1. Снять спектры поглощения метилоранжа при разных рН и выбрать условия его спектрофотометрического определения. Для этого в мерные колбы на 25 мл отобрать по 2,5 мл исходного стандартного раствора метилоранжа и довести до метки первую колбу - буферным раствором с рН 1,68; вторую - буферным раствором с рН 4,01; третью - буферным раствором с рН 6,86; четвертую - с рН 9,18. Растворы тщательно перемешать.

Для построения спектров поглощения измерить оптическую плотность каждого раствора на спектрофотометре в интервале длин волн 380 - 760 нм с шагом 10 нм в кюветах толщиной 1 см, используя в качестве раствора сравнения дистиллированную воду.

Построить кривые светопоглощения (спектры) каждого раствора, определить положение максимумов полос поглощения. По полученным кривым выбрать оптимальные условия (рН и λ_{\max}) количественного определения метилоранжа.

2. Построить градуировочный график. Для повышения воспроизводимости определения использовать метод дифференциальной фотометрии, когда раствор сравнения содержит определенное, точно известное количество метилоранжа.

Для получения градуировочных растворов в мерные колбы на 25 мл отмерить 0,5; 0,75; 1,75; 2,5; 3,75 мл исходного стандартного раствора метилоранжа и довести выбранным буферным раствором (выбор рН см. пункт 1) до метки. Рассчитать концентрации полученных растворов.

При выбранной длине волны λ_{\max} поочередно измерить оптические плотности градуировочных растворов относительно одного из них (например, с концентрацией метилоранжа $3 \cdot 10^{-5}$ М), выбранного в качестве раствора сравнения.

При измерениях использовать метод двусторонней дифференциальной фотометрии: если содержание метилоранжа в фотометрируемом растворе больше, чем в растворе сравнения, использовать прямой порядок измерений; если же содержание метилоранжа выше в растворе сравнения - использовать

обратный порядок измерения: т.е измерять поглощение раствора сравнения относительно фотометрируемого раствора и значения оптической плотности записывать со знаком минус.

Построить градуировочный график в координатах оптическая плотность - концентрация метилоранжа, М (рис. 3).

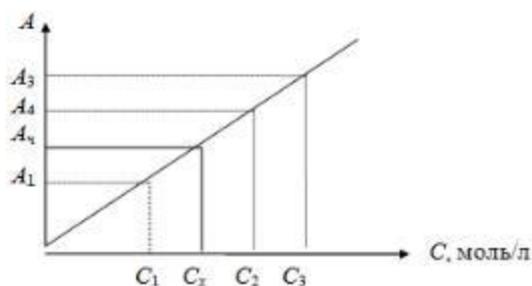


Рис. 3. Общий вид градуировочного графика

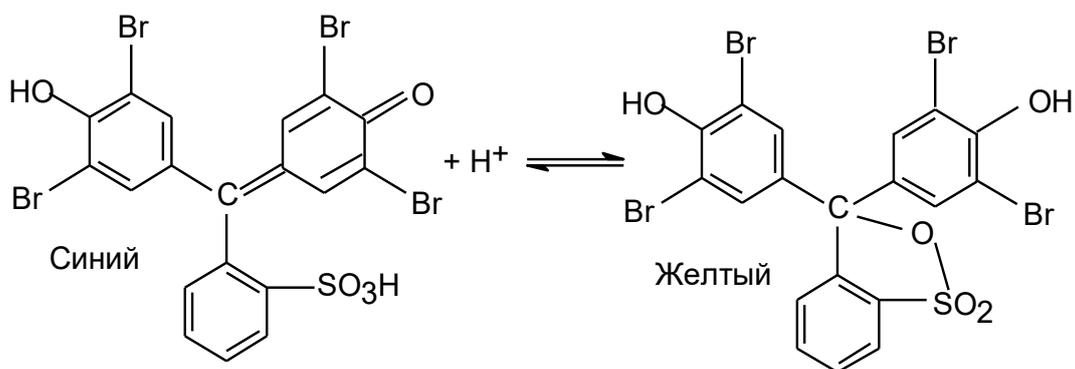
По наклону градуировочного графика определить молярный коэффициент поглощения ϵ при выбранной длине волны λ_{\max} и рассчитать нижнюю границу определяемых содержаний метилоранжа по данной методике.

3. Определить концентрацию метилоранжа в пробе. Для этого исследуемую пробу объемом 2,5 мл поместить в мерную колбу на 25 мл и довести до метки тем же буферным раствором, что и растворы для градуировки. Измерить оптическую плотность при выбранной длине волны λ_{\max} относительно раствора сравнения, использованного при построении графика (например, с концентрацией метилоранжа $3 \cdot 10^{-5}$ М), используя при необходимости приемы двустороннего дифференциального фотометрирования.

Пользуясь построенным графиком определить концентрацию метилоранжа в измеряемом растворе. Рассчитать концентрацию метилоранжа в пробе с учетом ее разбавления при подготовке к измерению.

Задание 2. Определение бромфенолового синего

Строение бромфенолового синего (тетрабромфенолсульфоталеина), окраска его растворов и поглощение ими излучения зависят от величины рН:



Поэтому перед его определением необходимо получить спектры поглощения растворов бромфенолового синего при различных значениях рН и выбрать оптимальные условия для спектрофотометрического определения (рН и λ_{\max}).

Реактивы.

1. Стандартный раствор бромфенолового синего с концентрацией 0,1 мг/мл. 0,01 г бромфенолового синего растворяют в 100 мл 20%-ного этанола;
2. Буферные растворы с рН 1,68; 4,01; 6,86 и 9,18.

Ход работы

1. Найти максимумы полос поглощения бромфенолового синего λ_{\max} при разных рН исследуемых растворов и выбрать условия его спектрофотометрического определения. Для этого в мерные колбы на 25 мл отобрать по 1,0 мл исходного стандартного раствора бромфенолового синего, добавить по 10 мл буферного раствора: в первую колбу - с рН 1,68; во вторую - с рН 4,01; в третью - с рН 6,86; в четвертую - с рН 9,18. Довести объем до метки дистиллированной водой, тщательно перемешать.

Для построения спектров поглощения измерить оптическую плотность каждого раствора на спектрофотометре, изменяя длину волны монохроматического излучения от 380 до 760 нм через каждые 10 нм в кюветах толщиной 1 см, используя в качестве раствора сравнения дистиллированную воду.

Построить кривые светопоглощения (спектры) каждого раствора, определить положение максимумов полос поглощения. По полученным кривым выбрать оптимальные условия (рН и λ_{\max}) количественного определения

бромфенолового синего.

2. Построить градуировочный график. Выбранные значения рН и λ_{\max} используют для количественного определения бромфенолового синего.

Для построения градуировочного графика при выбранном значении рН приготовить серию стандартных растворов. Для этого в мерные колбы на 25 мл отобрать 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 и 4,0 мл исходного стандартного раствора бромфенолового синего, добавить в каждую колбу по 10 мл выбранного буферного раствора, разбавить до метки дистиллированной водой и перемешать. Рассчитать концентрации полученных растворов в мг/мл.

Для повышения воспроизводимости определения использовать метод дифференциальной фотометрии. При выбранной длине волны λ_{\max} поочередно измерить оптические плотности градуировочных растворов относительно одного из них, выбранного в качестве раствора сравнения. При измерениях использовать метод двусторонней дифференциальной фотометрии (см. Задание 1).

Построить градуировочный график в координатах оптическая плотность - концентрация бромфенолового синего, мг/мл.

По тангенсу угла наклона градуировочной зависимости определить молярный коэффициент поглощения ϵ при выбранной длине волны λ_{\max} . Т.к. $l = 1$ см, то из основного закона светопоглощения следует:

$$\epsilon = \frac{A \cdot M}{C} = K \cdot M, \text{ где}$$

A - оптическая плотность раствора бромфенолового синего; C - его концентрация, мг/мл; M - молярная масса бромфенолового синего, мг/мл; K - тангенс угла наклона градуировочной зависимости.

По полученному значению молярного коэффициента поглощения рассчитать нижнюю границу определяемых содержаний бромфенолового синего по данной методике.

3. Определить концентрацию бромфенолового синего в пробе. Исследуемую пробу объемом 3 мл поместить в мерную колбу на 25 мл,

добавить 10 мл выбранного буферного раствора и довести до метки дистиллированной водой. Измерить оптическую плотность при найденной λ_{\max} относительно раствора сравнения, использованного при построении градуировочного графика (с определенной концентрацией бромфенолового синего), используя при необходимости приемы двустороннего дифференциального фотометрирования.

По градуировочному графику найти концентрацию фотометрируемого раствора бромфенолового синего, мг/мл. По правилу эквивалентности рассчитать концентрацию бромфенолового синего в пробе с учетом ее разбавления при подготовке к измерению.

Лабораторная работа № 2. Определение концентрации хрома в природных и сточных водах

(составлено по ПНД Ф 14.1:2.52-96. Методика выполнения измерений массовой концентрации хрома в природных и сточных водах фотометрическим методом с дифенилкарбазидом.)

В поверхностных водах содержание хрома, как правило, не превышает 10 мкг/л, однако в сильно загрязненных водных объектах его концентрация может достигать сотен микрограммов в литре. В водную среду хром попадает при выщелачивании из горных пород и минералов, из почв в районах рудных месторождений. Основным источником антропогенного поступления хрома в водные объекты являются сточные воды гальванических цехов, текстильных и кожевенных предприятий, а также химических производств.

Соединения хрома присутствуют в водах в растворённом и взвешенном состояниях, соотношения между которыми обусловлены химическим составом вод, температурой, рН, Eh и другими факторами. Во взвеси доминирующее положение занимает сорбированная форма. В растворе хром может присутствовать в двух степенях окисления: Cr (III) и Cr (VI).

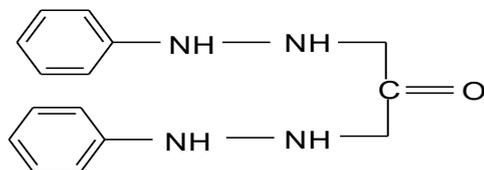
Cr (III) устойчив в растворе и в реальных условиях существования водных объектов далее не окисляется. Cr (VI), существующий в виде хромат-

или бихромат-ионов, относительно устойчив только в аэробных условиях, при дефиците кислорода и в присутствии восстановителей он быстро восстанавливается до Cr (III).

Соединения хрома, особенно Cr(VI) токсичны и обладают канцерогенным действием. ПДК хрома (VI) для рыбохозяйственных водоемов составляет 0,02 мг/л, для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования - 0,05 мг/л. ПДК Cr(III) равны соответственно 0,07 и 0,5 мг/л.

Цель работы. Произвести оптимизацию фотометрического определения (выбрать длину волны, толщину кюветы, количество фотометрического реагента) хрома(VI) с дифенилкарбазидом. Сравнить чувствительность и точность определения хрома(VI) на приборах с разной монохроматичностью потока излучения. Сравнить спектральные характеристики бихромат-иона и комплекса хрома(VI) с дифенилкарбазидом.

Сущность метода. Методика основана на взаимодействии хрома (VI) с дифенилкарбазидом:



Реакция протекает в кислой среде. В результате образуется красно-фиолетовое положительно заряженное внутрикомплексное соединение, в котором хром содержится в восстановленной форме, в виде Cr (III), а дифенилкарбазид окислен до дифенилкарбазона. Для обеспечения полноты реакции необходим полутора-двукратный избыток дифенилкарбазид. Максимум поглощения продукта реакции лежит в области 540 нм.

При необходимости определения Cr(III) в одной порции пробы проводят окисление Cr (III) до Cr (VI) персульфатом и определяют суммарное содержание обеих форм хрома, а в другой порции пробы окисление Cr(III) не проводят и определяют только содержание Cr(VI). По разности между полученными результатами находят содержание Cr(III).

Методика позволяет определять содержание общего, трех- и шестивалентного хрома в диапазоне концентраций от 0,01 до 1,0 мг/л.

Реакция бихромат-иона с дифенилкарбазидом очень чувствительна и достаточно селективна, т.к. многие другие окислители не дают такого окрашивания с дифенилкарбазидом. Подобно бихромат-иону с дифенилкарбазидом реагируют лишь Mo (VI) и V (V), но реакция менее чувствительна. Поэтому оба эти элемента допустимы в концентрациях до 200 мг/л.

Мешает определению также железо, образующее с дифенилкарбазидом желто-бурое соединение. Мешающее влияние Fe устраняется добавлением в анализируемый раствор фосфорной кислоты, что предусмотрено в ходе определения.

При определении Cr (VI) результат анализа может оказаться завышенным, т.к. бихромат-ион может окислять некоторые содержащиеся в пробе вещества (например, некоторые органические соединения) в промежуток времени между отбором пробы и ее анализом. Для исключения таких ошибок пробы на Cr (VI) анализируются не позже, чем через 2 часа после отбора. При определении общего содержания хрома допускается консервирование (5 мл концентрированной HNO₃ на 1 л пробы).

Реактивы.

1. *Дифенилкарбазид, 1%-ный спиртовой раствор.* Растворяют 0,5 г дифенилкарбазида в 50 мл этилового спирта. Хранят раствор в темной склянке.
2. *Фосфорная кислота концентрированная 85%-ная.*
3. *Серная кислота, разбавленный раствор 1:1.*
4. *Серная кислота, водный раствор.* 27,3 мл серной кислоты плотностью 1,84 г/см³ вносят при перемешивании в 150-200 мл дистиллированной воды, переносят в мерную колбу на 1 л и доводят до метки дистиллированной водой.
5. *Персульфат аммония, 0,1%-ный раствор.* 0,1 г персульфата аммония растворяют в 100 мл дистиллированной воды. Применяют свежеприготовленным.

б. *Основной стандартный раствор хрома (VI)* с концентрацией хрома 1 г/л. 0,283 г калия двуххромовокислого растворяют в 100 мл дистиллированной воды. *Рабочий раствор I с концентрацией хрома 10 мг/л.* Готовят в день проведения анализа разбавлением основного стандартного раствора в 100 раз дистиллированной водой.

Рабочий раствор II с концентрацией хрома 1 мг/л. Готовят в день проведения анализа разбавлением рабочего раствора I в 10 раз бидистиллированной водой.

Задание

Выбрать условия фотометрирования и произвести определение хрома (VI) в контрольных пробах на спектрофотометре ПЭ-5300ВИ.

Обычно для охвата широкого диапазона концентраций хрома в природных и сточных водах (0,01 - 1,00 мг/л) строят два градуировочных графика: *первый* - в диапазоне концентраций 0,01 - 0,10 мг/л путем разбавления рабочего раствора II; *второй* - в диапазоне 0,10 - 1,00 мг/л с использованием рабочего раствора I. Для выполнения работы необходимо построить один из этих графиков (по заданию преподавателя).

Ход работы

1. Выбрать оптимальное значение длины волны для определения хрома с дифенилкарбазидом. Из заданного диапазона концентраций хрома приготовить раствор с наибольшей концентрацией. Рассчитанную аликвоту рабочего раствора II (или I) поместить в мерную колбу на 100 мл, добавить 50 - 70 мл дистиллированной воды; 1 мл серной кислоты, разбавленной 1:1; 0,3 мл фосфорной кислоты и довести до метки дистиллированной водой. Раствор перемешать и добавить 2 мл раствора дифенилкарбазида, вновь перемешать и через 10 -15 минут измерить оптические плотности полученного раствора последовательно с каждым из светофильтров, имеющихся в приборе.

В качестве раствора сравнения использовать холостую пробу. В мерную колбу налить 50 - 70 мл дистиллированной воды; 1 мл серной кислоты, разбавленной 1:1; 0,3 мл фосфорной кислоты и довести до метки дистиллированной водой. Раствор перемешать и добавить 2 мл раствора

дифенилкарбазида. Таким образом в холостой пробе содержатся все ингредиенты, кроме хрома.

Для выбора оптимальной длины волны λ_{\max} построить спектр поглощения окрашенного соединения, измеряя оптические плотности одного из градуировочных растворов в области 400 - 600 нм с интервалом 10 нм. Установив область длин волн расположения полосы поглощения, измерить в этой области оптические плотности раствора через 2 нм для уточнения положения максимума полосы. Построить спектр и выбрать λ_{\max} полосы поглощения.

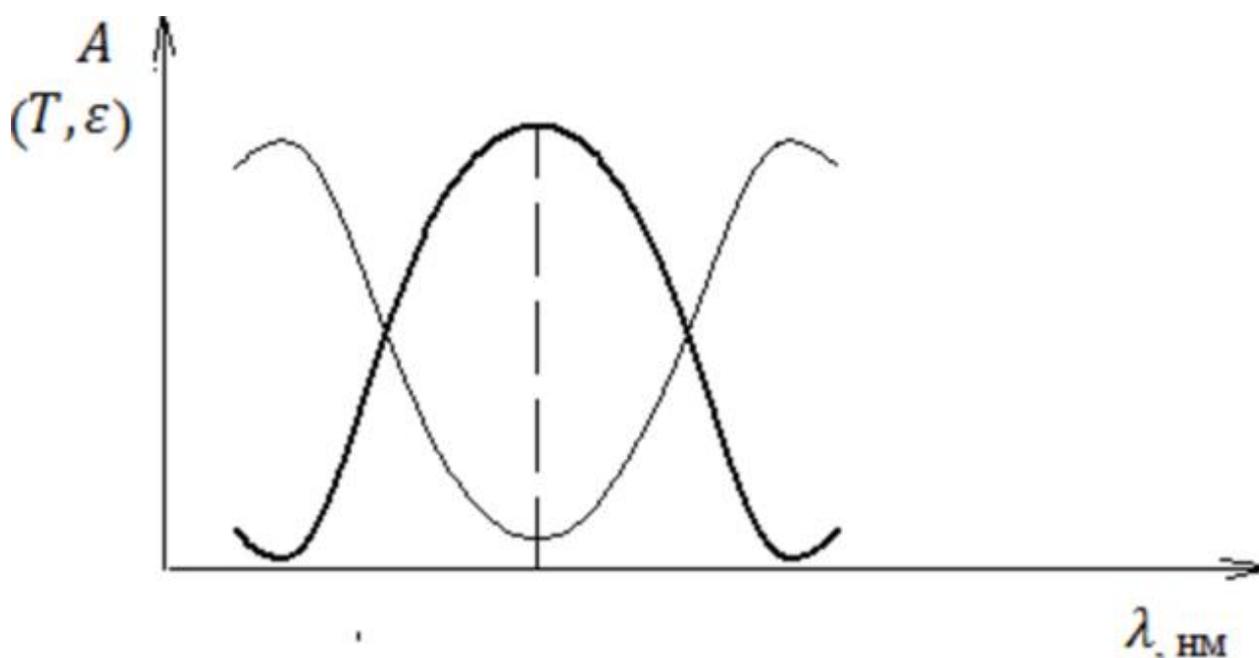


Рис. 4. Выбор оптимального значения длины волны λ_{\max} графическим методом

2. Выбрать оптимальное количество фотометрического реагента - дифенилкарбазида. Для этого в мерных колбах на 100 мл приготовить пять растворов с одинаковым содержанием хрома (таким же, как в пункте 1), добавив ко всем по 1 мл серной кислоты (1:1) и 0,3 мл фосфорной кислоты. После того, как растворы будут доведены до метки дистиллированной водой, добавить к первому из них - 0,4 мл; ко второму - 1 мл; к третьему - 1,5 мл; к четвертому - 2 и к пятому - 3 мл раствора дифенилкарбазида. Через 10 - 15 минут измерить оптические плотности приготовленных растворов с выбранной длиной волны относительно холостой пробы.

Графически определить оптимальное количество дифенилкарбазида.

3. Выбрать оптимальную толщину кюветы. При выбранных выше условиях рассчитать толщину кюветы, соответствующую оптимально измеряемому интервалу оптических плотностей и заданному диапазону концентраций.

4. Построить градуировочный график. В мерные колбы на 100 мл поместить 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 8,0 и 10,0 мл рабочего раствора II, содержащего хром (или такие же количества рабочего раствора I), разбавить из на глаз дистиллированной водой, затем добавить 1 мл серной кислоты (1:1); 0,3 мл фосфорной и довести до метки дистиллированной водой. Рассчитать концентрацию хрома в приготовленных градуировочных растворах в мг/л. После тщательного перемешивания прилить установленное количество (см. пункт 2) раствора дифенилкарбазида.

Через 10 - 15 минут измерить оптическую плотность в кюветах выбранной толщины (см. пункт 3) при оптимальной длине волны (пункт 1) относительно холостой пробы, приготовленной также как и рабочая проба, но не содержащей хрома.

Построить градуировочный график в координатах оптическая плотность - концентрация C_r в мг/л. Вычислить величины молярных коэффициентов поглощения ε_{\max} растворов всех концентраций при выбранной длине волны и оценить соблюдение основного закона светопоглощения с точки зрения постоянства величин молярных коэффициентов поглощения и прямолинейности градуировочного графика в выбранном диапазоне концентраций.

Рассчитать среднее арифметическое значение молярных коэффициентов поглощения $\bar{\varepsilon}_{\max}$ и определить нижнюю границу определяемых содержаний C_r (VI) по рассматриваемой методике в выбранных условиях.

5. Определить концентрацию C_r (VI) в контрольных пробах. В мерную колбу на 100 мл отобрать такой объем контрольной пробы, чтобы в нем содержалось от 0,001 до 0,01 мг хрома (или от 0,01 до 0,1 мг). Пробу разбавить

дистиллированной водой, добавить реагенты в той же последовательности, что и при приготовлении градуировочных растворов и через 10 - 15 минут измерить оптическую плотность в тех же условиях, что и при построении градуировочного графика.

Концентрацию Cr (VI) в контрольной пробе С в мг/л рассчитать по формуле:

$$C = \frac{X \cdot 100}{V}, \text{ где}$$

X - концентрация хрома, найденная по градуировочному графику мг/л; 100 - объем, до которого разбавлена проба, мл; V - объем пробы, взятый для определения. Сравнив полученную концентрацию с истинным содержанием хрома в контрольной пробе, оценить точность определения.

6. Определить содержание Cr (III) в пробе. Содержание Cr (III) определяют по разности между общим содержанием обеих форм хрома и содержанием Cr (VI). Для определения суммарного содержания обеих форм хрома 100 мл неразбавленной, разбавленной или сконцентрированной пробы, содержащей 0,001 - 0,01 (или 0,01 - 0,1) мг хрома поместить в термостойкий стакан, добавить 0,3 мл водного раствора серной кислоты, 5 - 10 мл раствора персульфата аммония и кипятить 20 - 25 минут. Весь персульфат при этом должен разложиться, т.к. даже следы его мешают последующему фотометрическому определению хрома с дифенилкарбазидом.

Если выпал осадок, его отфильтровать, раствор выпарить примерно до 50 мл, охладить, перенести в мерную колбу на 100 мл и обработать реагентами, как при определении Cr (VI). После измерения оптической плотности общую концентрацию всех форм хрома в фотометрируемом растворе найти по градуировочному графику, а концентрацию их в исходной пробе рассчитать по вышеприведенной формуле.

Концентрация Cr (III) равна разности между общей концентрацией всех форм хрома и концентрацией Cr (VI).

фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом свинца

(составлено по РД 118.02.5-90. Методика выполнения измерений содержания меди в водах экстракционно-фотометрическим методом с диэтилдитиокарбаматом свинца)

Присутствие меди в водной среде обусловлено ее поступлением вследствие выщелачивания горных пород и почв, а также со сточными водами предприятий горнодобывающей и металлургической промышленности. При этом антропогенные источники занимают доминирующее положение.

В незагрязненных речных и озерных водах содержание меди обычно меньше 10 мкг/л.

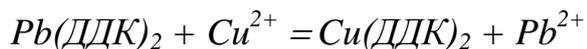
Соединения меди присутствуют в водах в растворенном, взвешенном и коллоидном состояниях. Растворенные формы меди представлены, как правило, гидроксо-ионными формами и комплексными соединениями с неорганическими и органическими лигандами. В окрашенных водах практически вся растворенная медь входит в состав комплексов с гумусовыми веществами.

Медь относится к числу активных микроэлементов. Она входит в состав некоторых важных ферментов, участвующих в процессах фотосинтеза и метаболизма различных организмов, включая человека. Однако повышенное содержание меди в воде оказывает токсическое воздействие. В связи с этим содержание меди в поверхностных водах нормируется. ПДК растворённых форм меди в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения составляет 1 мг/л, рыбохозяйственных водоёмов - 0,001 мг/л.

Цель работы: Произвести определение меди в пробах после одно- и трехкратной экстракции. Считая трехкратную экстракцию количественной, определить степень однократной экстракции. Произвести контроль воспроизводимости и точности полученных результатов.

Сущность метода. Метод основан на взаимодействии водного раствора меди с бесцветным раствором диэтилдитиокарбамата (ДДК) свинца в

тетрахлориде углерода. При этом происходит замещение свинца медью:



а образовавшийся диэтилдитиокарбамат меди в слое органического растворителя окрашивает этот слой в желто-коричневый цвет. Светопоглощение пропорционально концентрации меди и измеряется при длине волны 430 нм.

Методика позволяет определять содержания меди (II) в диапазоне 0,01 - 0,12 мг/л (при экстракции из неразбавленного объема пробы) в поверхностных и очищенных сточных водах.

Реакцию можно проводить в довольно кислой среде (рН = 1 - 1.5). В этих условиях в слой органического растворителя переходят кроме меди висмут, ртуть и серебро, но последние два элемента образуют с применяемым реактивом бесцветные соединения, окраска же соединения висмута становится заметной лишь при концентрации висмута, превышающей 30 мкг/л, что встречается крайне редко.

Кроме того мешать определению могут присутствующие в пробе цианиды, связывающие медь в устойчивые комплексные аниона, а также органические вещества, способные образовывать с медью комплексные соединения.

Устранение мешающего влияния цианидов производят добавляя к пробе 0,5 мл серной кислоты (1:1) и 5 мл азотной кислоты (d = 1,18) и выпаривая досуха. К остатку добавляют 1 мл соляной кислоты и вновь выпаривают досуха. Остаток растворяют в дистиллированной воде и фильтруют.

Минерализацию органических примесей производят в присутствии сильных минеральных кислот. Для этого к пробе добавляют 2 мл концентрированной серной кислоты, 5 мл концентрированной азотной кислоты, выпаривают. Затем добавляют 1 мл концентрированной соляной кислоты и вновь выпаривают. Остаток растворяют в дистиллированной воде и фильтруют.

Если анализ невозможно произвести в день отбора проб, то пробу консервируют, добавляя 5 мл концентрированной азотной или соляной кислоты

на 1 л пробы.

Реактивы.

1. *Соляная кислота*, разбавленная (1:1).

2. *Диэтилдитиокарбамат свинца*, раствор в тетрахлориде углерода. В делительную воронку вместимостью 500 мл помещают 50—100 мл дважды перегнанной воды, прибавляют 0,1 г ацетата свинца хч, перемешивают до растворения его и вводят раствор 0,1 г диэтилдитиокарбамата натрия в бидистилляте. Образуется белый осадок диэтилтиокарбамата свинца. Приливают 250 мл тетрахлорида углерода и взбалтывают, осадок растворяется в тетрахлориде углерода. Водный слой отбрасывают, органический слой фильтруют через сухой бумажный фильтр, собирая его в мерную колбу вместимостью 500 мл. Разбавив полученный раствор тетрахлоридом углерода до метки, переносят его в склянку из темного стекла. В такой склянке реактив может сохраняться 3 месяца.

3. *Стандартный раствор сульфата меди. Основной раствор.* Растворяют 0,200 г медной фольги или медной проволоки чда в 10 мл разбавленной (1 : 1) азотной кислоты. После растворения приливают 1 мл концентрированной серной кислоты чда и выпаривают до появления паров серной кислоты. Объем раствора доводят при 20°С до 1 л; 1 мл раствора содержит 0,200 мг меди.

Рабочий раствор I. Разбавляют 250 мл основного раствора до объема 1 л. Применяют всегда свежеприготовленный раствор; 1 мл раствора содержит 0,050 мг меди.

Рабочий раствор II. Разбавляют 2,0 мл рабочего раствора I до 100 мл. Применяют свежеприготовленный раствор; 1 мл раствора содержит 0,001 мг меди.

Для приготовления реактивов, для разбавления пробы и для мытья использованной посуды применяют бидистиллят, полученный в приборе из стекла.

Ход работы

1. Построить градуировочный график. Для этого отобрать пипеткой 0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0 мл рабочего раствора II в мерные колбы на 50 мл. Каждый раствор довести до метки бидистиллированной водой и произвести экстракцию (см. Задания 1 - 5). Градуировочные растворы содержат соответственно 0; 0,0005; 0,001; 0,002; 0,004 и 0,006 мг меди в пробе. Измерить светопоглощение при длине волны $\lambda = 430$ нм в кюветах той же толщины, что и при анализе проб (см. соответствующее Задание) по отношению к раствору диэтилдитиокарбамата свинца.

Построить градуировочный график в координатах: оптическая плотность - содержание меди в пробе (мг).

2. Произвести экстракцию и выполнить измерения.

Задание 1

Экстракцию производить в делительных воронках на 100 мл. Для этого поместить в делительную воронку первый из градуировочных растворов, прилить 5 капель соляной кислоты (1 : 1) и ввести 5 мл раствора диэтилдитиокарбамата свинца в тетрахлориде углерода. Смесь интенсивно взбалтывать в течение 2 минут. После разделения слоев органический слой слить в кюветы толщиной 1 см и сразу же измерить светопоглощение на спектрофотометре при длине волны $\lambda = 430$ нм по отношению к раствору диэтилдитиокарбамата свинца. Аналогичные операции произвести со всеми градуировочными растворами.

При работе с реальной пробой в мерную колбу на 50 мл поместить такой объем предварительно обработанной для устранения мешающих влияний (см. выше) пробы, чтобы в нем содержалось 0,0002 - 0,006 мг меди и долить бидистиллированной водой до метки. Перенести полученный раствор в делительную воронку и произвести однократную экстракцию 5 мл раствора диэтилдитиокарбамата свинца в тетрахлориде углерода так, как описано выше.

Произвести измерение оптической плотности, содержание меди в анализируемом объеме пробы найти по градуировочному графику.

Концентрацию меди в воде в мг/л рассчитать по формуле:

$$C = \frac{M \cdot 1000}{V}, \text{ где}$$

M - содержание меди (II), найденное по градуировочному графику, мг;

V - объем пробы, взятый для анализа, мл.

Концентрацию меди в воде определить в двух повторностях при выполнении определения двумя разными студентами.

Задание 2

Произвести трехкратную экстракцию меди, оставив общий объем экстрагента таким же, как в задании 1 (т.е. 5 мл). Для этого в делительную воронку на 100 мл поместить первый градуировочный раствор, прилить 5 капель соляной кислоты (1:1) и ввести 1,67 мл раствора диэтилдитиокарбамата свинца в тетрахлориде углерода. Смесь интенсивно взбалтывать в течение 2 минут. После разделения слоев органический слой слить в колбу и закрыть пробкой. К оставшемуся в делительной воронке водному раствору вновь прилить 1,67 мл раствора диэтилдитиокарбамата свинца в тетрахлориде углерода. Смесь в течение 2 минут перемешивать, а после расслаивания слить слой тетрахлорида углерода в ту же колбу, в которой находится первый экстракт. К водному раствору добавить еще 1,67 мл экстрагента, произвести экстракцию и объединить полученный экстракт с первыми двумя порциями.

Объединенный экстракт залить в кюветы толщиной 1 см и сразу же измерить светопоглощение на фотоэлектроколориметре (или спектрофотометре) при длине волны $\lambda = 430$ нм относительно раствора диэтилдитиокарбамата свинца. Аналогично трехкратную экстракцию произвести со всеми градуировочными растворами и измерить оптические плотности каждого из экстрактов в кювете толщиной 1 см.

При работе с пробой в мерную колбу на 50 мл поместить такой объем предварительно обработанной (см. выше) пробы, чтобы в нем содержалось 0,0002 - 0,006 мг меди и долить бидистиллированной водой до метки. Перенести полученный раствор в делительную воронку и произвести трехкратную экстракцию (3 раза по 1,67 мл раствора диэтилдитиокарбамата

свинца в тетрахлориде углерода) так, как описано выше в Задании 2.

Произвести измерение оптической плотности объединенного экстракта в тех же условиях, что и для градуировочных растворов ($\lambda = 430$ нм, $l = 1$ см, раствор сравнения - раствор диэтилдитиокарбамата свинца).

Содержание меди в анализируемом объеме пробы найти по градуировочному графику. Концентрацию меди в воде в мг/л рассчитать по вышеприведенной формуле.

Концентрацию меди в пробе определить в двух повторностях при выполнении определения двумя разными студентами.

Задание 3

Произвести трехкратную экстракцию меди, увеличив общий объем экстрагента по сравнению с заданием 2 в 3 раза. Для этого в делительную воронку на 100 мл поместить первый градуировочный раствор, прилить 5 капель соляной кислоты (1 : 1) и ввести 5 мл раствора диэтилдитиокарбамата свинца в тетрахлориде углерода. Смесь интенсивно взбалтывать в течение 2 минут. После разделения слоев органический слой слить в колбу и закрыть пробкой. К оставшемуся в делительной воронке водному раствору вновь прилить 5 мл раствора диэтилдитиокарбамата свинца в тетрахлориде углерода. Смесь в течение 2 минут перемешивать, а после расслаивания слить слой тетрахлорида углерода в ту же колбу, в которой находится первый экстракт. К водному раствору добавить еще 5 мл экстрагента, произвести экстракцию и объединить полученный раствор экстрагента с первыми двумя порциями.

Объединенный экстракт залить в кюветы толщиной 3 см и сразу же измерить светопоглощение на спектрофотометре при длине волны $\lambda = 430$ нм. Аналогично трехкратную экстракцию произвести со всеми градуировочными растворами и измерить оптические плотности каждого из экстрактов в кювете толщиной 3 см.

Пробу обработать для устранения мешающих влияний, взять такой ее объем, чтобы в нем содержалось 0,0002 - 0,006 мг меди и довести бидистиллированной водой до 50 мл (в мерной колбе). Перенести полученный

раствор в делительную воронку и произвести трехкратную экстракцию (3 раза по 5 мл раствора диэтилдитиокарбамата свинца в тетрахлориде углерода) так, как описано выше.

Произвести измерение оптической плотности объединенного экстракта на спектрофотометре в тех же условиях, что и для градуировочных растворов ($\lambda = 430$ нм, $l = 3$ см).

Содержание меди в анализируемом объеме пробы найти по градуировочному графику. Концентрацию меди в воде в мг/л рассчитать по формуле.

Концентрацию меди в пробе определить в двух повторностях при выполнении определения двумя разными студентами.

Задание 4

По процедуре экстракции это задание в целом аналогично заданию 1 и предполагает однократную экстракцию меди 5 мл раствора диэтилдитиокарбамата свинца в тетрахлориде углерода. Однако для сравнения условий экстракции с заданием 3 к полученному объему экстракта непосредственно перед измерением оптической плотности добавить 10 мл тетрахлорида углерода, так чтобы объемы экстрактов в сравниваемых заданиях были равны.

Светопоглощение полученного раствора измерить в кюветах толщиной 1 см на спектрофотометре при длине волны $\lambda = 430$ нм по отношению к раствору диэтилдитиокарбамата свинца.

Аналогичные операции произвести со всеми градуировочными растворами и пробами.

Содержание меди в анализируемом объеме пробы найти по градуировочному графику, концентрацию меди в воде в мг/л по формуле.

Концентрацию меди в пробе определить в двух повторностях.

3. В каждом задании произвести контроль точности и

воспроизводимости измерений концентрации меди в пробах.

Контроль воспроизводимости произвести по размаху определений, выполненных двумя студентами. Воспроизводимость считается удовлетворительной при условии:

$$|C_1 - C_2| \leq D, \text{ где}$$

C_1 и C_2 -концентрации меди в реальной пробе, определенные двумя разными студентами, мг/л;

D - норматив оперативного контроля воспроизводимости, численные значения которого представлены в табл. 3.

Контроль точности произвести по отклонению экспериментально найденного значения концентрации стандартного раствора меди, добавленного в реальную пробу, от точной концентрации этого стандартного раствора при выполнении определения двумя исполнителями. Итак, после определения концентрации меди в рабочей пробе к определенному объему этой же пробы вносится (преподавателем) некоторая добавка стандартного раствора меди с известной концентрацией. Проба с добавкой анализируется также как и исходная проба в двух повторностях.

Таблица 3

Нормативы оперативного контроля точности (К) и воспроизводимости (Д) измерений

Концентрация меди, мг/л	К			Д
	промышленные воды	хозяйственно-бытовые воды	поверхностные воды	
0,01	0,0034	0,0042	0,0068	0,0039
0,02	0,0059	0,0075	0,0077	0,0058
0,03	0,0085	0,011	0,0087	0,0080
0,04	0,0011	0,014	0,01	0,010
0,05	0,013	нет данных	0,011	0,012
≥0,06	0,021	нет данных	0,015	0,018

Точность определения считается удовлетворительной, если выполняется условие:

$$|C_{cp}^* - C_{cp} - C| \leq K, \text{ где}$$

C_{cp} - среднее арифметическое из двух результатов (C_1 и C_2) определения меди в рабочей пробе, мг/л; C_{cp}^* - среднее из двух определений меди в этой же пробе с добавкой стандартного раствора, мг/л; C - концентрация меди, обусловленная добавкой стандартного раствора, мг/л; K - норматив контроля точности измерений. Численные значения его представлены в табл. 5.1.

Сделать вывод о точности и воспроизводимости проделанных измерений.

4. Считая трехкратную экстракцию количественной ($R = 0,999$), определить степень однократной экстракции. Для этого сравнить попарно результаты Заданий 1 и 2; 1 и 3; а также 3 и 4. По градуировочному графику, построенному при трехкратной экстракции меди, рассчитать концентрацию меди в пробе, обработанной экстрагентом однократно. Сравнивая полученный результат с концентрацией меди в той же пробе после количественной трехкратной экстракции рассчитать степень однократной экстракции.

3. РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ ПО ТЕМЕ «ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА»

Пример 1. При фотоколориметрическом определении Fe^{3+} с сульфосалициловой кислотой из стандартного раствора с содержанием железа 10 мг/см^3 приготовили ряд разведений в мерных колбах вместимостью 100 см^3 , измерили оптическое поглощение и получили следующие данные:

$V_{\text{ст}}, \text{ см}$	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
A	0,12	0,25	0,37	0,50	0,62	0,75

Определите концентрацию Fe^{3+} в анализируемых растворах, если их оптическое поглощение равно 0,30 и 0,50.

Решение

Строим калибровочный график для стандартного раствора и находим концентрацию при оптическом поглощении 0,30 и 0,50. Она равна 24 и 40 мг/100 см^3 соответственно.

Ответ: 24,0 и 40,0 мг/100 см^3 .

Пример 2. После растворения 0,2500 г стали раствор разбавили до 100,0 мл. В три колбы вместимостью 50,0 мл поместили по 25,00 мл этого раствора и добавили: в первую колбу стандартный раствор, содержащий 0,50 мг Ti , растворы H_2O_2 и H_3PO_4 , во вторую – растворы H_2O_2 и H_3PO_4 , в третью – раствор H_3PO_4 (нулевой раствор). Растворы разбавили до метки и фотометрировали два первых раствора относительно третьего. Получили значения оптической плотности: $A_{\text{х+ст}} = 0,650$, $A_{\text{х}} = 0,250$.

Рассчитать массовую долю (%) титана в стали.

Решение

Определяем концентрацию титана, добавленного со стандартным раствором:

$$c_{\text{ст}} = 0,50 / 50,00 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ мг/мл},$$

где 0,50 мг – масса добавленного титана; 50,00 мл – объем раствора.

Вычисляем концентрацию титана по формуле:

$$c_x = c_{ст} A_x / (A_{x+ст} - A_x); c_x = 1,00 \cdot 10^{-2} \cdot 0,250 / (0,650 - 0,250) = 6,25 \cdot 10^{-3} \text{ мг/мл.}$$

Определяем массу титана во взятой навеске:

$$M = (6,25 \cdot 10^{-3} \cdot 50,00 \cdot 100,0) / 25,00 = 1,25 \text{ мг} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ г.}$$

и рассчитываем его массовую долю (%):

$$w_{Ti} = (1,25 \cdot 10^{-3} \cdot 100) / 0,2500 = 0,50\%.$$

Ответ: Массовая доля титана в стали 0,50%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дёмин В.В., Половцев И.Г. Фотометрия и ее применения : учебное пособие. – Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2017. – 344 с.
2. Илларионова Е.А., Сыроватский И.П. Фотометрия. Теоретические основы метода. Практическое применение метода: учебное пособие. – Иркутск, 2013. – 83 с.
3. Федоровский Н.Н. Фотометрические методы анализа. Учебное пособие / Н.Н. Федоровский, Л.М. Якубович, А.И. Марахова. - Москва: Флинта, 2017. - 72 с.
4. Физико-химические методы анализа: методические рекомендации по решению задач по дисциплине «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» для студентов заочной формы обучения химико-технологических специальностей / А.Е. Соколовский, Н.Ф. Шакуро, Т.Н. Кийко – Мн.: БГТУ, 2008.
5. Физико-химические методы анализа (фотометрия и турбидиметрия): Учебное пособие / Н.М. Березина, А.В. Волков, М.И. Базанов, Н.Г. Дмитриева. — Иваново: ИГХТУ, 2018. — 104 с.