

КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ  
К ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ  
ПО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

**«Спектрофотометрический метод определения состава  
комплексных соединений в растворах»**

**«Количественный анализ двухкомпонентной системы  
по спектрам поглощения»**

Казань 2014

Печатается по решению Редакционно-издательского совета Института физики

**УДК 535.3**

**Камалова Д.И., Салахов М.Х.** Методические указания к выполнению лабораторных работ по молекулярной спектроскопии. Учебно-методическое издание для студентов четвертого курса Института физики. Казань, 2014, 20 с.

Учебное издание содержит описание и методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу "Молекулярная спектроскопия» для студентов четвертого курса Института физики. Работы «Спектрофотометрический метод определения состава комплексных соединений в растворах» и «Количественный анализ двухкомпонентной системы по спектрам поглощения» связаны с применением молекулярных спектров для качественного и количественного изучения строения и состава комплексов молекул в жидких средах, а также двухкомпонентных систем.

**Рецензент:** д.х.н., профессор КНИТУ Ремизов А.Б.

© Институт физики Казанского федерального университета, 2014.

## СОДЕРЖАНИЕ

Лабораторная работа «Спектрофотометрический метод определения состава комплексных соединений в растворах» .....	4
Введение .....	4
Теоретическая подготовка к работе .....	4
Спектрофотометр Lambda 35 .....	8
Порядок выполнения работы .....	10
Вопросы к работе .....	12
Лабораторная работа «Количественный анализ двухкомпонентной системы по спектрам поглощения» .....	13
Введение .....	13
Теоретические сведения к работе .....	13
Порядок выполнения работы .....	17
Вопросы к работе .....	19
Список рекомендуемой литературы .....	20

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

### «СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСТВОРАХ»

#### Введение

Методы молекулярной спектроскопии широко используются в различных областях знаний как для качественного и количественного анализа вещества, так и для изучения его строения и физико-химических свойств в различных агрегатных состояниях. Молекулярная спектроскопия позволяет проводить анализ вещества, не подвергая его химическому воздействию, и основана на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Освоение методов молекулярной спектроскопии студентами является необходимым звеном в получении знаний о структуре и составе молекулярных систем.

Целью работы является освоение метода определения состава комплексных соединений в растворах по электронным спектрам поглощения. Выполнение работы предполагает ознакомление с электронными спектрами многоатомных молекул и основами комплексообразования в растворах, освоение методики работы на спектрофотометре, предназначенном для видимой и ультрафиолетовой областей спектра, и определение состава комплексного соединения по спектрам поглощения.

#### Теоретическая подготовка к работе

Как известно, в молекуле существуют три вида движений: электронное, колебательное и вращательное. Это приводит к тому, что спектры молекул значительно сложнее спектров атомов и обычно имеют очень характерный вид. В видимой и ультрафиолетовой областях вместо линейчатых спектров получаются полосатые спектры, состоящие из отдельных более или менее широких полос. Это электронные спектры молекул. Аналитические применения электронных спектров основываются на непосредственной связи спектра и строения молекул, характера их взаимодействия между собой и со средой, а также концентрацией веществ. В частности, с помощью электронных спектров поглощения можно устанавливать состав комплексных соединений в растворах.

Комплексными соединениями называются определенные молекулярные соединения, при сочетании компонентов которых образуются положительно или отрицательно заряженные сложные ионы, способные к существованию как в кристалле, так и в растворе. В частном случае заряд такого сложного иона может быть нулевым. В комплексном соединении различают ядро комплекса, которое состоит из центрального атома и координированных вокруг него лигандов. Последние образуют внутреннюю координационную сферу, остальные составные части комплексного соединения – внешнюю. Например, в соединении  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$

ядром является комплексный ион  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ , центральным атомом – комплексообразователем – кобальт, а лигандами, образующими первую координационную сферу, служат шесть молекул аммиака. Общее число частиц, образующих внутреннюю сферу около данного комплексообразователя, называется его координационным числом. Так, в рассмотренном выше примере координационное число кобальта равно 6. Составные части комплексов чрезвычайно разнообразны. В качестве центральных атомов – комплексообразователей – чаще всего выступают атомы переходных металлов (Co, Ni, Fe, Cr). В качестве лигандов могут быть самые разнообразные атомы, ионы, молекулы, радикалы ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ , CN,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , этилендиамид, пиридин и др.).

Определение состава комплекса в растворе основано на изучении равновесий между реагирующими компонентами и на применении к равновесиям в изучаемых комплексных системах закона действующих масс.

Закон действующих масс определяет соотношение между концентрациями исходных веществ и продуктов химической реакции при химическом равновесии. Если реакция протекает по уравнению

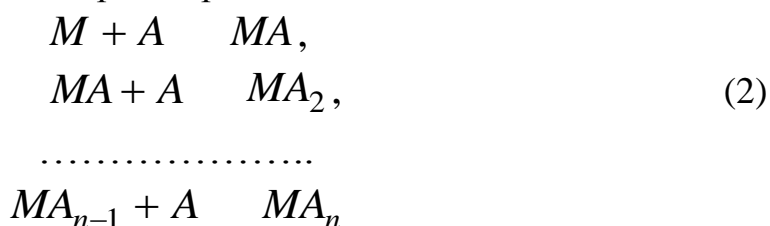


то в состоянии равновесия

$$\frac{[MA_n]}{[M][A]^n} = K, \quad (1)$$

где  $K$  – константа равновесия реакции. Квадратные скобки обозначают молярные концентрации соответствующих компонент в растворе. Константу  $K$  называют еще константой устойчивости соединения  $MA_n$ .

Многочисленные исследования указывают на ступенчатый характер равновесий комплексообразования в растворе:



(заряд ионов для простоты опущен), где  $n$  – максимальное координационное число, характерное для данной системы  $M - A$ . Координационно-насыщенный комплекс  $MA_n$  образуется в растворе обычно при большом избытке координируемых ионов ( $A$ ).

Система в растворе всегда содержит в состоянии равновесия все возможные для данных компонентов формы комплексных групп ( $MA, MA_2, \dots, MA_n$ ), однако относительное количество их различно и изменяется в зависимости от концентрационных условий. В определенном интервале концентраций только одна

из форм является доминирующей, а остальные формы находятся в значительно меньших, иногда ничтожных, количествах.

Образование комплекса приводит к появлению новой полосы поглощения. Обычно эта полоса поглощения находится в более длинноволновой части спектра по сравнению с полосами поглощения исходных компонентов. Так, например, полоса поглощения исходных тетраэдрических комплексов  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  в органических растворителях находится в области 600-700 нм, а полоса сольватированного кобальта (кобальта, окруженного молекулами растворителя) – в области 500 нм, сольватированного хлора – в области <200 нм. По виду спектра поглощения можно установить только факт образования комплекса, состав же его можно найти только при изучении изменения светопоглощения при определенном изменении концентрационных условий.

Спектрофотометрические методы исследования равновесий комплексообразования в растворе основаны на исследовании оптической плотности раствора. Согласно закону Ламберта-Бугера-Бера концентрация вещества в растворе связана с его оптической плотностью  $D$  соотношением

$$D = \lg \frac{I_{0\lambda}}{I_\lambda} = k_\lambda cd,$$

где  $I_{0\lambda}$  - интенсивность света данной длины волны, входящего в поглощающий слой;  $I_\lambda$  - интенсивность света, прошедшего через поглощающий слой толщиной  $d(\text{см})$ ;  $c$  - концентрация растворенного вещества в моль/л;  $k_\lambda$  - характерная для данного вещества при определенной длине волны  $\lambda$  постоянная, называемая коэффициентом погашения.

Основным спектрофотометрическим методом определения состава комплексов в растворе является метод изомолярных серий. Изомолярная серия – серия растворов с постоянной суммой концентраций  $c_M$  и  $c_A$  компонентов  $M$  и  $A$ , но с различным отношением  $c_M/c_A$ . Допустим, что в системе при взаимодействии компонентов  $M$  и  $A$  происходит образование комплекса  $MA_n$  по уравнению:



Готовят растворы компонент  $M$  и  $A$  одинаковой молярной концентрации, далее составляют серию смесей этих растворов так, чтобы соотношение объемов растворов компонентов изменялось, но суммарный объем оставался постоянным. Делают, например, следующие растворы:

Раствор $M$ , мл	10	9	8	...	0
Раствор $A$ , мл	0	1	2	...	10

При определенной длине волны  $\lambda$ , отвечающей обычно максимуму поглощения, измеряют оптическую плотность приготовленных смесей и составляют диаграмму "состав-свойство": по оси абсцисс откладывают отношение молярных концентраций  $c_A/c_M$ , равное отношению объемов исходных растворов, а по оси ординат – оптическую плотность (рис.1). Полученные диаграммы имеют экстремальное значение в точке, где состав раствора отвечает стехиометрическому составу комплекса.

Действительно, обозначим  $c_A + c_M = c$ ,  $c_A/c_M = x$ ,  $[MA_n] = y$ . Тогда  $[A] = c_A - ny$  и  $[M] = c_M - y$ . Из уравнения (1) следует

$$\frac{y}{(c_M - y)(c_A - ny)^n} = k.$$

Выражая  $c_M$  и  $c_A$  через  $c$  и  $x$ , получим

$$y = k \left( \frac{c}{1+x} - y \right) \left( \frac{cx}{1+x} - ny \right)^n$$

Дифференцируя это выражение и приравнявая производную  $dy/dx = 0$ , находим, что максимальное значение  $y$  принимает при  $x = c_A/c_M = n$ .

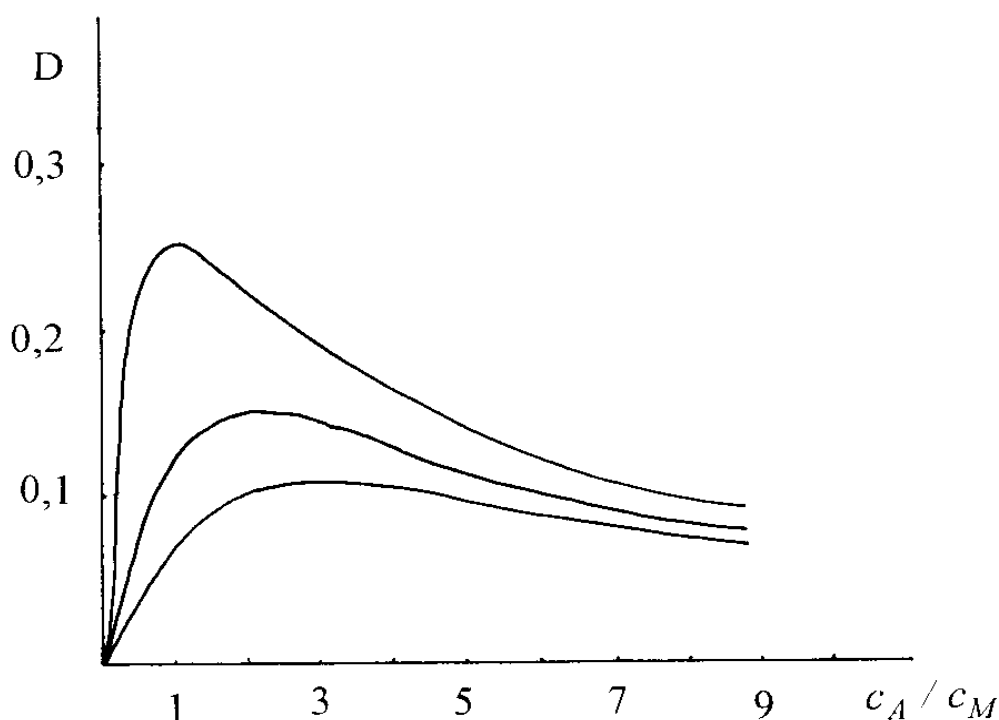


Рис.1. Диаграмма состав – свойство для компонентов  $M$  и  $A$ .  
Кривые 1, 2, 3 соответствуют образованию соединений  $MA$ ,  $MA_2$ ,  $MA_3$

Метод изолярированных серий имеет ряд существенных недостатков. При выводе основной зависимости ( $c_A/c_M = n$ ) предполагается, что при взаимодействии  $M$  и  $A$  образуется только одно соединение. Вследствие ступенчатого комплексообразования в системе образуется обычно несколько комплексов различного состава. Поэтому для более полной характеристики комплексообразования в растворе по данному методу необходимо строить диаграммы "состав-свойство" при различных длинах волн  $\lambda$ , а также исследовать несколько серий растворов при различных значениях общей концентрации. Метод изолярированных серий применяется для исследования малопрочных комплексов.

### Спектрофотометр Lambda 35

Лабораторная работа выполняется на спектрофотометре Lambda 35, предназначенном для измерения коэффициентов пропускания и оптических плотностей жидких и твердых прозрачных веществ в области спектра от 190 до 1100 нм. Принцип действия этого сканирующего двухлучевого прибора основан на измерении отношения двух световых потоков, прошедших через канал образца и канал сравнения в кюветном отделении. Спектральная ширина щели может изменяться: 0.5, 1.0, 2.0 и 4.0 нм. Внешний вид прибора приведён на рис. 2.

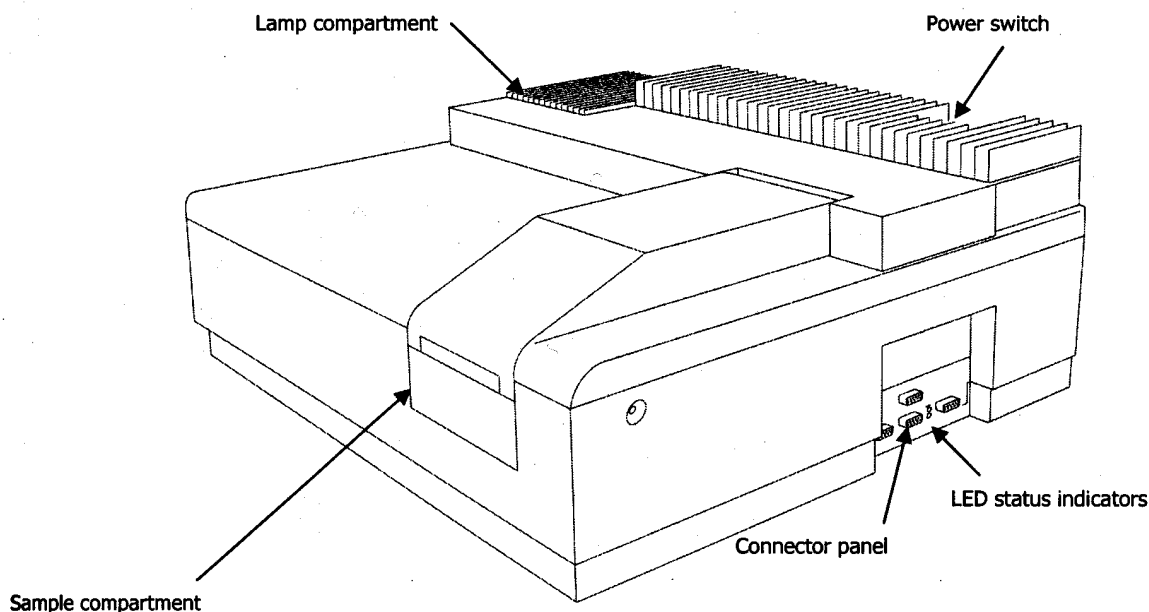


Рис. 2. Общий вид спектрофотометра Lambda 35

Оптическая схема спектрофотометра базируется на монохроматоре с вогнутой голографической дифракционной решеткой, имеющей 1023 штр/мм. В качестве источника излучения используются вольфрам-галогенная лампа для измерений в



видимой области спектра и дейтериевая лампа для УФ измерений. Оптическая схема прибора показана на рис. 3. При работе в видимой области плоское зеркало M1 отражает излучение от галогенной лампы (Halogen lamp) на тороидальное зеркало M2. При работе в ультрафиолете зеркало M1 поднимается и позволяет излучению от дейтериевой лампы (Deuterium lamp) попасть на зеркало M2. Далее излучение проходит через светофильтр (Filter wheel) и попадает на входную щель (Slit1), на которой фокусируется изображение источника света. Прошедшее через входную щель излучение падает на вогнутую дифракционную решетку (Grating). Решетка изготовлена на сферической поверхности, поэтому помимо диспергирующих свойств она обладает свойством фокусировать спектр. Дифрагированный пучок фокусируется в плоскости выходной щели (Slit2). Сканирование осуществляется поворотом дифракционной решетки, при этом монохроматическое излучение различных длин волн проходит через выходную щель на сферическое зеркало M3.

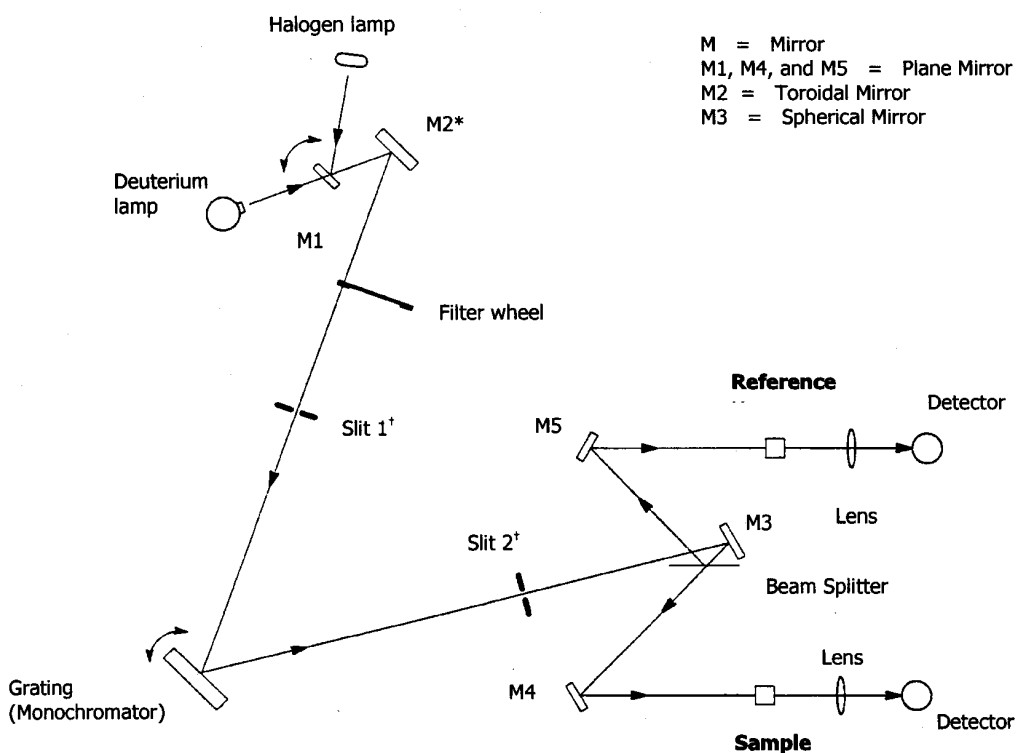
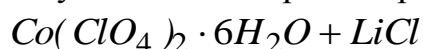


Рис.3. Оптическая схема спектрофотометра Lambda 35

От зеркала M3 излучение отражается на светоделитель (Beam Splitter), который пропускает 50% на зеркало M4 и отражает 50% излучения на зеркало M5. Зеркало M4 направляет излучение в канал образца, а зеркало M5 – в канал сравнения. Далее излучение в обоих каналах фокусируется линзами (Lens) на фотодиодных детекторах (Detector).

## Порядок выполнения работы

В настоящей работе исследуется изомолярная серия растворов



в ацетоне с общей концентрацией 0,015 моль/л. В этом растворе образуются комплексы с центральным ионом  $\text{Co}^{2+}$ , в координационную сферу которого входят ионы  $\text{Cl}^-$ , образованные в результате диссоциации молекул  $\text{LiCl}$ . Ион  $(\text{ClO}_4)^-$  в комплексообразовании не участвует.

В работе определяется число ионов  $\text{Cl}^-$ , входящих в координационную сферу комплексообразующего иона  $\text{Co}^{2+}$ . Готовят два исходных раствора: 1) 0,015 моль/л  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в ацетоне и 2) 0,015 моль/л  $\text{LiCl}$  в ацетоне. Затем составляют рабочие растворы путем смешения исходных растворов в различных отношениях при неизменном объеме (10 мл) в соответствии с таблицей, приведенной ниже. Для всех растворов изомолярной серии снимаются кривые поглощения (в координатах  $D - \lambda$  нм) в области 500-700 нм.

Таблица. Концентрации компонентов рабочих растворов

Номер раствора	Концентрация $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ моль/л	Концентрация $\text{LiCl}$ , моль/л	Раствор $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , мл	Раствор $\text{LiCl}$ , мл	Молярное отношение $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 : \text{LiCl}$
1	0,0075	0,0075	10	10	1:1
2	0,0050	0,010	6,6	13,4	1:2
3	0,0043	0,0107	5,7	14,3	1:2,5
4	0,0038	0,0112	5,0	15,0	1:3
5	0,0030	0,0120	4,0	16,0	1:4
6	0,0025	0,0125	3,4	16,6	1:5
7	0,0021	0,0129	2,8	17,2	1:6
8	0,0019	0,0131	2,5	17,5	1:7
9	0,0015	0,0135	2,0	18,0	1:9

Работу рекомендуется выполнять в следующей последовательности:

1. Включить прибор в сеть и прогреть в течение 30 минут.
2. Включить компьютер.
3. Запустить программу «Perkin Elmer UV WinLab» под именем пользователя «analyst».
4. В папке Methods выбрать метод «Scan-Lambda 35».
5. Задать число образцов (Samples) равным 9.
6. Задать следующие условия сканирования спектра (Data Collection):  
start (nm)                    700;  
end (nm)                        500;

ordinate mode	A;
slit width (nm)	1;
scan speed (nm/min)	240;
data interval (nm)	1;
number of cycle	1;
cycle time (sec)	1;
UV lamp on	откл;
Visible lamp on	вкл.

7. Задать условия для базовой линии (Corrections):

Baseline Determination	Always at task start
------------------------	----------------------

8. Описать образцы (Sample Info): ввести названия образцов.

9. Вынуть из кюветного отделения образцы и запустить «Autozero».

10. Заполнить одну прямоугольную кювету ( $l=10$  мм) рабочим раствором №1. Другую кювету той же толщины заполнить дистиллированной водой. Установить обе кюветы в кюветное отделение, причем кювета с образцом помещается в канал образца (ближе к наблюдателю), а кювета с водой – в канал сравнения.

11. Зарегистрировать спектр, запустив «Start».

12. По окончании регистрации спектра вынуть кювету с образцом и заполнить ее раствором №2, предварительно вымыв кювету проточной водой. Зарегистрировать спектр. Аналогично зарегистрировать спектры всех девяти растворов.

13. Файлы со спектрами сохранить в папку под своей фамилией (File→Save spectra).

14. Выбрать в этих спектрах две длины волны  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  в области максимума полос и отметить их положение вертикальным курсором. При этом в нижней части экрана высветится таблица значений оптических плотностей, соответствующих выбранной длине волны.

15. Для определения состава комплекса в растворе строится диаграмма "состав-свойство": по оси абсцисс откладывается состав изомолярной серии, по оси ординат – оптическая плотность при двух длинах волн, выбираемых в области максимума полос. По положению максимума кривой "состав-свойство" определяется состав комплекса.

## Вопросы к работе

1. На чём основываются аналитические применения электронных спектров?
2. Какие соединения называются комплексными?
3. Какова структура комплексного соединения?
4. Как образование комплекса отражается на спектре поглощения соединения?
5. Какие молекулы называются лигандами?
6. Что называется координационным числом?
7. На чём основано определение состава комплекса в растворе?
8. Что определяет закон действующих масс?
9. На чём основаны спектрофотометрические методы исследования равновесий в растворе?
10. Как оптическая плотность вещества в растворе связана с его концентрацией?
11. Какая серия растворов называется изомолярной?
12. Что происходит с молекулами вещества, когда на них действует ультрафиолетовое или видимое излучение?
13. Почему электронные спектры многоатомных молекул обычно исследуются как спектры поглощения, а не как спектры эмиссионные?

# ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА «КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ ПО СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ»

## Введение

Подготовка высококвалифицированных специалистов в области физики предусматривает освоение студентами экспериментальных методов физических исследований. Группа методов электронной спектроскопии охватывает оптические спектры в ультрафиолетовой и видимой областях. Электронные спектры многоатомных молекул исследуются обычно как спектры поглощения, поскольку эмиссионные спектры при высокотемпературном возбуждении могут быть получены в основном только для достаточно простых молекул. При воздействии видимого или ультрафиолетового излучения на вещество молекулы вещества переходят из основного электронного состояния в более высокие энергетические состояния, поглощая кванты падающего света. При проведении количественного анализа многокомпонентных смесей необходимо получить электронные спектры поглощения растворов, содержащих исследуемые вещества, а также отдельных компонентов смеси.

Целью работы является проведение количественного анализа вещества на примере двухкомпонентной системы по электронным спектрам поглощения. Выполнение работы предполагает ознакомление с теорией электронных спектров поглощения, освоение методики работы на спектрофотометре, предназначенном для видимой и ультрафиолетовой областей спектра, использование закона поглощения света при прохождении светового потока через слой исследуемого вещества.

## Теоретические сведения к работе

В основе абсорбционного метода количественного анализа растворов лежит их способность поглощать световое излучение определенной длины волны. Рассмотрим монохроматический световой поток, проходящий вдоль оси  $x$  через поглощающий раствор, ограниченный координатами  $x = 0$  и  $x = d$  (рис. 1).

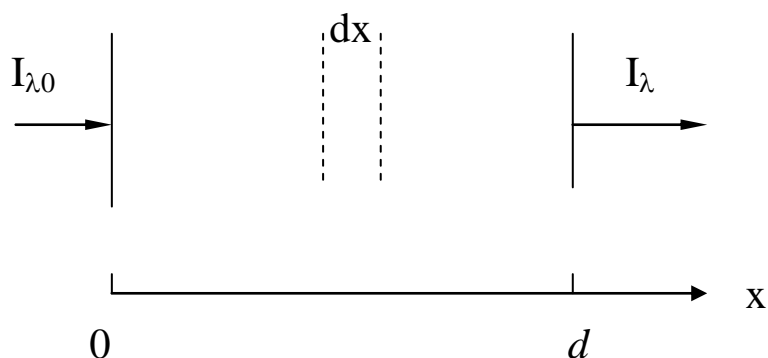


Рис.1

Обозначим интенсивность входящего пучка через  $I_{\lambda 0}$ , а интенсивность пучка в точке  $x$  через  $I_{\lambda}(x)$ . После прохождения пучком элементарного пути от  $x$  до  $x + dx$  его интенсивность уменьшится на величину:

$$dI_{\lambda} = -b_{\lambda}I_{\lambda}(x)dx \quad (1)$$

Коэффициент  $b_{\lambda}$  пропорционален концентрации  $C$  поглощающего вещества в растворе:

$$b_{\lambda} = a_{\lambda}C \quad (2)$$

где  $a_{\lambda}$  - коэффициент поглощения. Такая пропорциональность, впервые установленная Бером, носит название закона Бера. Интегрируя (1) с учетом (2) по всей длине поглощающего раствора от 0 до  $d$ , получим известный закон Бугера-Ламберта-Бера, согласно которому интенсивность света на выходе из раствора равна:

$$I_{\lambda} = I_{\lambda 0}e^{-a_{\lambda}Cd}.$$

При практической обработке результатов измерений вместо этого выражения часто пользуются записью вида

$$I_{\lambda} = I_{\lambda 0}10^{-k_{\lambda}Cd},$$

где  $k_{\lambda}$  - коэффициент погашения, связанный с коэффициентом поглощения соотношением

$$a_{\lambda} = 2,303k_{\lambda}.$$

Если в растворе содержатся две поглощающие компоненты с концентрациями  $C^A$  и  $C^B$ , то

$$b_{\lambda} = a_{\lambda}^A C^A + a_{\lambda}^B C^B \quad (3)$$

и

$$I_{\lambda} = I_{\lambda 0}e^{-(a_{\lambda}^A C^A + a_{\lambda}^B C^B)d} \quad (4)$$

или

$$I_{\lambda} = I_{\lambda 0}10^{-(k_{\lambda}^A C^A + k_{\lambda}^B C^B)d} \quad (5)$$

Поскольку раствор обычно находится в кювете, связь  $I_{\lambda}$  с  $I_{\lambda 0}$ , определяемая формулами (4) и (5), должна включать дополнительный коэффициент, учитывающий потери света на отражение на границах воздух-кювета и кювета-раствор, а также возможное поглощение в растворителе. Чтобы не проводить учета этих потерь, в качестве  $I_{\lambda 0}$  используют интенсивность света, прошедшего через такую же кювету с растворителем. В этом случае отношение

$T = I_{\lambda} / I_{\lambda 0}$  (коэффициент пропускания) не зависит от потерь света в кювете и растворителе и характеризует пропускание только растворенного вещества.

На опыте часто измеряют оптическую плотность  $D = \lg(I_{\lambda 0} / I_{\lambda})$ , пропорциональную концентрации поглощающих частиц в растворе.

В том случае, когда такая пропорциональность выполняется, для проведения количественного анализа двухкомпонентного раствора поступают следующим образом. Сначала измеряют оптические плотности двух исходных однокомпонентных растворов с известными концентрациями  $C^{A0}$  и  $C^{B0}$  на двух длинах волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ :

$$D_{\lambda_1}^{A0} = k_{\lambda_1}^A C^{A0} d, \quad D_{\lambda_1}^{B0} = k_{\lambda_1}^B C^{B0} d, \quad D_{\lambda_2}^{A0} = k_{\lambda_2}^A C^{A0} d, \quad D_{\lambda_2}^{B0} = k_{\lambda_2}^B C^{B0} d, \quad (6)$$

из которых определяют коэффициенты погашения  $k_{\lambda_1}^A$ ,  $k_{\lambda_1}^B$ ,  $k_{\lambda_2}^A$ ,  $k_{\lambda_2}^B$ . Затем измеряют при тех же длинах волн оптические плотности исследуемого двухкомпонентного раствора  $D_{\lambda_1}$  и  $D_{\lambda_2}$ . Искомые концентрации  $C^A$  и  $C^B$  находят из системы уравнений:

$$D_{\lambda_1} = (k_{\lambda_1}^A C^A + k_{\lambda_1}^B C^B) d \quad (7)$$

$$D_{\lambda_2} = (k_{\lambda_2}^A C^A + k_{\lambda_2}^B C^B) d,$$

откуда

$$C^A = (D_{\lambda_1} k_{\lambda_2}^B - D_{\lambda_2} k_{\lambda_1}^B) / (k_{\lambda_1}^A k_{\lambda_2}^B - k_{\lambda_2}^A k_{\lambda_1}^B) d \quad (8)$$

$$C^B = (D_{\lambda_2} k_{\lambda_1}^A - D_{\lambda_1} k_{\lambda_2}^A) / (k_{\lambda_1}^A k_{\lambda_2}^B - k_{\lambda_2}^A k_{\lambda_1}^B) d.$$

Выбор длин волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  определяется из следующих двух условий:

- оптические плотности растворов на этих длинах волн должны находиться в диапазоне 0,3-1,0;
- отношение  $D_{\lambda_1}^{A0} / D_{\lambda_1}^{B0}$  должно как можно сильнее отличаться от  $D_{\lambda_2}^{A0} / D_{\lambda_2}^{B0}$ .

Чем строже выполняются эти условия, тем меньше погрешность определения концентраций.

Имеется, однако, много случаев, когда закон Бера нарушается. Он справедлив для весьма разбавленных однокомпонентных растворов. Возникающие с ростом концентрации отступления от закона Бера могут быть связаны с уменьшением степени растворимости соли. В многокомпонентном растворе возможно кроме того образование комплексов, протекание химических реакций, изменение коэффициентов поглощения компонент за счет взаимного их влияния. Эти и некоторые другие факторы нужно иметь в виду при проведении количественных исследований растворов.

Для проверки выполнимости закона Бера можно поступить следующим образом. Приготовить смесь из равных объемов исходных однокомпонентных

растворов и измерить оптические плотности смеси в той же кювете при тех же длинах волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ . При выполнении закона Бера оптическая плотность смеси для каждой длины волны должна равняться

$$D_{\lambda_1}^0 = (1/2)(D_{\lambda_1}^{A0} + D_{\lambda_1}^{B0}) = (1/2)(k_{\lambda_1}^A C^{A0} + k_{\lambda_1}^B C^{B0})d$$

$$D_{\lambda_2}^0 = (1/2)(D_{\lambda_2}^{A0} + D_{\lambda_2}^{B0}) = (1/2)(k_{\lambda_2}^A C^{A0} + k_{\lambda_2}^B C^{B0})d$$
(9)

В случае выполнения этого соотношения количественный анализ двухкомпонентного раствора можно проводить так, как это описано раньше, по формулам (8). При нарушении закона Бера эти формулы приведут к неправильным результатам. Для уменьшения (но не полного исключения) ошибок анализа можно ввести поправку, учитывающую взаимное влияние компонент. Для этого оптическую плотность смеси однокомпонентных эталонных растворов опишем уравнениями:

$$D_{\lambda_1}^0 = (1/2)(k_{\lambda_1}^A C^{A0} + k_{\lambda_1}^B C^{B0})d + (1/4)\alpha_{\lambda_1} C^{A0} C^{B0} d$$
(10)

$$D_{\lambda_2}^0 = (1/2)(k_{\lambda_2}^A C^{A0} + k_{\lambda_2}^B C^{B0})d + (1/4)\alpha_{\lambda_2} C^{A0} C^{B0} d,$$

из которых можно определить поправочные коэффициенты  $\alpha_{\lambda_1}$  и  $\alpha_{\lambda_2}$ . При проведении очередного анализа смеси неизвестного количественного состава предположим, что

$$C^A = C_0^A + \delta C^A, \quad C^B = C_0^B + \delta C^B, \quad (11)$$

где  $C_0^A$  и  $C_0^B$  - приближенные значения концентраций, полученные из уравнений (8) в предположении выполнения закона Бера,  $\delta C^A$  и  $\delta C^B$  - небольшие поправки, которые можно определить из системы уравнений:

$$K_{\lambda_1}^A \delta C^A + k_{\lambda_1}^B \delta C^B = -\alpha_{\lambda_1} C_0^A C_0^B$$
(12)

$$K_{\lambda_2}^A \delta C^A + k_{\lambda_2}^B \delta C^B = -\alpha_{\lambda_2} C_0^A C_0^B.$$

Эта система получается после подстановки (11) в уравнения

$$D_{\lambda_1} = (k_{\lambda_1}^A C^A + k_{\lambda_1}^B C^B)d + \alpha_{\lambda_1} C^A C^B d$$

$$D_{\lambda_2} = (k_{\lambda_2}^A C^A + k_{\lambda_2}^B C^B)d + \alpha_{\lambda_2} C^A C^B d$$

и пренебрежения малыми членами.



## Порядок выполнения работы

Лабораторная работа выполняется на спектрофотометре Lambda 35, предназначенном для измерения коэффициентов пропускания и оптических плотностей жидких и твердых прозрачных веществ в области спектра от 190 до 1100 нм. Принцип действия этого сканирующего двухлучевого прибора описан в лабораторной работе «Спектрофотометрические методы определения состава комплексных соединений в растворах» (см. стр. 8 настоящего пособия).

В работе требуется определить количественный состав двухкомпонентного раствора солей никеля и меди. Работу рекомендуется выполнять в следующей последовательности:

1. Включить прибор в сеть и прогреть в течение 30 минут.
2. Включить компьютер.
3. Запустить программу «Perkin Elmer UV WinLab» под именем пользователя «analyst».
4. В папке Methods выбрать метод «Scan-Lambda 35».
5. Задать число образцов (Samples) равным 2.
6. Задать следующие условия сканирования спектра (Data Collection):

start (nm)	750;
end (nm)	550;
ordinate mode	A;
slit width (nm)	1;
scan speed (nm/min)	240;
data interval (nm)	1;
number of cycle	1;
cycle time (sec)	1;
UV lamp on	откл;
Visible lamp on	вкл.
7. Задать условия для базовой линии (Corrections):

Baseline Determination	Always at task start
------------------------	----------------------
8. Описать образцы (Sample Info): ввести названия образцов.
9. Вынуть из кюветного отделения образцы и запустить «Autozero».
10. Заполнить одну прямоугольную кювету ( $l=10$  мм) однокомпонентным раствором с известной концентрацией соли меди. Другую кювету той же толщины заполнить дистиллированной водой. Установить обе кюветы в кюветное отделение, причем кювета с образцом помещается в канал образца (ближе к наблюдателю), а кювета с водой – в канал сравнения.
11. Зарегистрировать спектр, запустив «Start».
12. По окончании регистрации спектра вынуть кювету с образцом и заполнить ее однокомпонентным раствором соли никеля, предварительно вымыв кювету проточной водой. Зарегистрировать спектр.
13. Файлы со спектрами сохранить в папку под своей фамилией.

14. Выбрать в этих спектрах две длины волны  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , имея в виду указанные выше критерии.
15. На этих длинах волн по 5 раз промерить оптические плотности исходных растворов. Для этого закрыть папку «Scan-Lambda 35» и загрузить метод «Wavelength program».
16. Задать число образцов равным 5, что будет соответствовать числу измерений.
17. Задать выбранные  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ .
18. Промерить оптические плотности исходных растворов, запустив «Start».
19. Усреднить результаты и определить коэффициенты поглощения каждого раствора при  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ .
20. Слить в колбе растворы в соотношении 1:1, залить в кювету и 5 раз промерить оптическую плотность смеси при тех же длинах волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ . Усреднить результаты каждого измерения.
21. Проверить выполняемость закона Бера по уравнениям (9). В случае их невыполнения определить по формулам (10) поправочные коэффициенты  $\alpha_{\lambda_1}$  и  $\alpha_{\lambda_2}$ .
22. При длинах волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  промерить по 5 раз оптические плотности неизвестного двухкомпонентного раствора согласно пп. 16-19. По формулам (8) подсчитать приблизительные значения концентраций  $C_0^A$  и  $C_0^B$ .
23. По формулам (12) подсчитать поправки к концентрациям  $\delta C^A$  и  $\delta C^B$ .

Согласно (8) и (6) концентрация каждой компоненты в растворе подсчитывается по результатам измерения 6 оптических плотностей:  $D_{\lambda_1}^{A0}$ ,  $D_{\lambda_1}^{B0}$ ,  $D_{\lambda_2}^{A0}$ ,  $D_{\lambda_2}^{B0}$ ,  $D_{\lambda_1}$  и  $D_{\lambda_2}$ .

Для оценки случайной ошибки будем полагать, что абсолютные погрешности определения всех 6 оптических плотностей одинаковы и равны  $\Delta D$ . Тогда относительная погрешность определения концентрации компоненты А может быть подсчитана по приближенной формуле:

$$(\Delta C^A / C^A)^2 = 2D^2(R^{-2} + P^{-2})\Delta D^2 + 2D^6R^{-2}P^{-2}\Delta D^2,$$

где  $R = D_{\lambda_1}^{A0}D_{\lambda_2}^{B0} - D_{\lambda_2}^{A0}D_{\lambda_1}^{B0}$ ,  $P = D_{\lambda_1}D_{\lambda_2}^{B0} - D_{\lambda_2}D_{\lambda_1}^{B0}$ ,  $D$  – среднее из оптических плотностей, используемых для подсчета концентраций.

Для определения  $\Delta D$  рекомендуется воспользоваться следующей формулой:

$$\Delta D = t_\alpha(n)\delta D,$$

где  $t_\alpha(n)$  - коэффициент Стьюдента, зависящий от надежности  $\alpha$  и числа измерений  $n$  каждой оптической плотности. При  $\alpha = 0,9$  и  $n = 5$   $t_\alpha = 2,13$ , при той же надежности и  $n = 6$   $t_\alpha = 1,94$ . Среднеквадратичная ошибка измерения  $\delta D$  любой оптической плотности находится из формулы:

$$\delta D^2 = \sum_i^n (D_i - D_{\text{среднее}})^2 / n(n-1).$$

Ошибка определения компоненты В находится аналогично по тем же формулам с заменой индексов А на В и В на А.

### Вопросы к работе

1. В каких областях спектра проявляются переходы между электронными состояниями молекулы?
2. Как формулируется закон Ламберта-Бугера-Бера?
3. Что лежит в основе абсорбционного метода количественного анализа растворов?
4. Какую информацию можно получить из электронных спектров поглощения в конденсированной фазе?
5. Когда выполняется закон Ламберта-Бугера-Бера, если нет инструментальных ошибок?
6. Какими условиями определяется выбор длин волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  при количественном анализе двухкомпонентных систем по спектрам поглощения?
7. Что является источником света в спектрофотометре, используемом в работе?
8. Для чего в спектрофотометре нужен канал сравнения?
9. Почему дифракционная решетка вогнутая?
10. Что является приемником излучения в спектрофотометре?

## Список рекомендуемой литературы

1. М.А. Ельяшевич Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Эдиториал УРСС, 2001.
2. Ю.А. Пентин, Г.М. Курамшина Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир, 2008. 398 с.
3. В.А. Кизель Практическая молекулярная спектроскопия. Изд-во МФТИ, 1998.
4. Л.В. Левшин, А.М. Салецкий Оптические методы исследования молекулярных систем. М.: Изд-во МГУ, 1994. 320 с.
5. Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков Физические методы исследования в химии. М.: Мир, 2003. 683 с.