

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«НАЦІОНАЛЬНИЙ ГІРНИЧИЙ УНІВЕРСИТЕТ»



Геологорозвідувальний факультет

Кафедра хімії

О.Ю. Светкіна, О.Б. Нетяга, Г.В. Тарасова

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

**до виконання лабораторних робіт з дисципліни на тему: «Інструментальні
методи аналізу»**

студентами спеціальностей 103 Науки про Землю та 184 Гірництво

Дніпро
НГУ
2017

Светкіна О.Ю.

Аналітична хімія. Методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт з дисципліни на тему: «Інструментальні методи аналізу» студентами спеціальностей 103 Науки про Землю та 184 Гірництво / О.Ю. Светкіна, О.Б. Нетяга, Г.В. Тарасова; М-во освіти і науки України, Нац. гірн. ун-т. – Дніпро: НГУ, 2017. – 20 с.

Автори:

О.Ю. Светкіна, д-р техн. наук, проф. (передмова, лабораторна робота № 3);

О.Б. Нетяга, старш. викл. (лабораторна робота № 2);

Г.В. Тарасова, асист. (лабораторна робота № 1).

Затверджено методичною комісією із спеціальності 103 Науки про Землю (протокол № 4 від 28.02.2017) за поданням кафедри хімії (протокол № 3 від 17.02.2017)

Розглянуто теоретичні положення та описано методики виконання лабораторних робіт на тему: «Інструментальні методи аналізу» дисципліни «Аналітична хімія». До кожної роботи подано контрольні питання.

Відповідальна за випуск завідувач кафедри хімії, д-р. техн. наук, проф. О.Ю. Светкіна.

Інструментальні методи аналізу

Передмова

Для визначення вмісту будь-якого компонента в досліджуваній речовині обирають оптимальний для того чи іншого випадку метод аналізу. Вибір залежить від концентрації та хімічних властивостей компонента, який визначають, від характеру роботи (окремий аналіз або серія дослідів), від необхідної точності аналізу.

Методи аналізу поділяються на **хімічні**, **фізико-хімічні** та **фізичні** залежно від того, який тип досліджень при цьому переважає – хімічні реакції чи фізичні процеси. Фізико-хімічні та фізичні методи об'єднують під назвою інструментальних, тому що вони зазвичай передбачають застосування приладів та вимірювальних інструментів.

Для проведення аналізу фізико-хімічним методом використовують найбільш характерні властивості речовин, утворених унаслідок хіміко-аналітичних реакцій, серед яких, наприклад, світлопоглинання забарвлених сполук. Завдяки таким властивостям можна отримати сигнали від фізичного приладу, за якими виявляють та вимірюють концентрацію певної речовини.

Зазвичай такий сигнал речовини виникає на тлі інших компонентів досліджуваної суміші. Отже, беруть до уваги сумарний сигнал: $X + X_{\phi}$, де X – сигнал речовини, наявність якої визначають; X_{ϕ} – сигнал фону, який іде від усіх супутніх речовин.

Під час роботи приладів спостерігаються шуми, тобто сигнали, породжувані самим приладом (перешкоди). Ці шуми здатні посилювати сигнал, який іде від фону. Щоб обчислити величину сигналу X , проводять «**холостий**» дослід, скориставшись розчином порівняння (фоновим розчином), який містить усі компоненти, крім аналізованої речовини. Сигнал X обчислюють за такою формулою:

$$X = (X + X_{\phi}) - X_{\phi}.$$

До інструментальних методів аналізу відносять оптичні, електрохімічні, радіометричні, хроматографічні, мас-спектрометричні та інші.

Оптичні методи мають у своїй основі вимірювання **світлопоглинання** сполук. Це фотоколориметрія, спектрофотометрія, абсорбційна спектроскопія або **світловиpromінювання**, або спектральний аналіз, який передбачає

вивчення спектрів, що випромінюються аналізованою речовиною під впливом полум'я, електричної дуги або іскри.

Електрохімічні методи. До цієї групи методів відносять кондуктометрію (вимірювання електропровідності розчинів), потенціометрію (визначення ЕРС гальванічного елемента), полярографію (вивчення залежності сили струму, який проходить через розчин, від зміни напруги), електроваговий аналіз (визначення маси речовини, виділеної на електроді під впливом електролізу розчину) та ін.

Радіометричні методи включають активаційний аналіз, радіометричне титрування, метод ізотопного розбавлення. Вони базуються на вимірюванні радіоактивності аналізованої речовини.

Хроматографічні методи мають у своїй основі явище адсорбції. Хроматографія характерна можливістю здійснювати розділення речовин. У кількісному аналізі використовують методи сорбційної, осадкової та розподільної хроматографії, кожен з них у свою чергу поділяється на ряд окремих методів аналізу.

Мас-спектрометричний аналіз базується на здатності газоподібних іонів розділятися у магнітному полі, що зумовлено відношенням величин m/e , де m – маса іона, e – заряд іона. Іонізація молекул у газі відбувається під дією потоку електронів.

Беручи до уваги величину відношення m/e , визначають масове число іона, а, враховуючи інтенсивність відповідного сигналу, обчислюють концентрацію іонів у речовині.

Фізико-хімічні методи мають більш високу порівняно з класичними методами чутливість, тому в практиці їх застосування, як правило, обмежуються незначною кількістю аналізованої речовини, а вміст шуканого елемента в зразку може бути надзвичайно малим.

Завдяки високій вибірковості інструментальних методів у багатьох випадках відпадає необхідність відділяти шуканий компонент від інших складових частин аналізованої речовини.

Кожен окремий аналіз при застосуванні інструментального методу проводиться досить швидко (протягом кількох хвилин), у той час як гравіметричний аналіз триває кілька годин. Таким чином, інструментальні методи аналізу відзначаються експресивністю, вибірковістю та високою чутливістю.

Застосування цих методів дає можливість автоматизувати аналітичні дослідження і тому вони набули поширення як засіб контролю виробничих процесів.

Інструментальні методи аналізу в цілому забезпечують не дуже високу точність результатів, похибка становить $\pm 5\%$. Набагато більшу точність показують хімічні методи (особливо гравіметрія), і тому їх використовують для перевірки та калібрування приладів для виконання аналізу інструментальними методами.

Лабораторна робота № 1

Потенціометричне визначення вмісту феруму (II) в розчині

Теоретичні положення

В основі потенціометричного методу лежить залежність величини рівноважного електродного потенціалу від концентрації потенціалвизначальних іонів у розчині. Ця залежність виражається рівнянням Нернста, тобто

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Me}^{n+}],$$

де $[\text{Me}^{n+}]$ – концентрація іонів металу в розчині, моль/л; $\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}^0}^0$ – стандартний електродний потенціал, В.

Концентрацію іонів металу в розчині визначають за такою формулою:

$$[\text{Me}^{n+}] = C_M a_k,$$

де C_M – молярна концентрація розчину електроліту, моль/л; a – ступінь електролітичної дисоціації електроліту в частках одиниці; k – кількість іонів металу, утворених унаслідок дисоціації однієї молекули електроліту.

Вимірювання потенціалу окремого електрода практично неможливе, тому вимірюють ЕРС гальванічного елемента, який складається з індикаторного електрода й електрода порівняння, занурених в аналізований розчин.

Електрод, потенціал якого залежить від концентрації іонів, які перебувають у розчині, називається **індикаторним**.

Електрод, потенціал якого не залежить від складу аналізованого розчину, і тому має постійне значення, називають **електродом порівняння**.

Вимірювання величини ЕРС гальванічного елемента (різниці потенціалів катода φ_K й анода φ_A), тобто

$$\text{ЕРС} = \varphi_K - \varphi_A,$$

дає можливість обчислити потенціал індикаторного електрода, беручи до уваги сталу величину потенціалу електрода порівняння, взяту з довідкової літератури.

Індикаторними в потенціометрії найчастіше слугують електроди **першого роду та індиферентні електроди**.

Метал, занурений у розчин солі того самого металу, відносять до **електродів першого роду**.

Індиферентним називають платиновий або золотий електрод, занурений у розчин, котрий містить будь-яку окисно-відновну систему. Потенціал такого електрода залежить від природи окисно-відновної системи, а також від співвідношення концентрацій її окисненої та відновленої форм.

Рівняння Нернста, яке описує цей випадок ($T = 298 \text{ K}$), має такий вигляд:

$$\varphi_{\text{ок/від}} = \varphi^0_{\text{ок/від}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ок}]}{[\text{від}]},$$

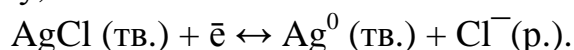
де $\varphi_{\text{ок/від}}$ – рівноважний електродний потенціал системи, В; $\varphi^0_{\text{ок/від}}$ – стандартний потенціал даної окисно-відновної системи, В; n – кількість електронів, прийнятих окисненою формою системи при переході до відновленої; $[\text{ок}]$ – рівноважна концентрація окисненої форми системи, моль / л; $[\text{від}]$ – рівноважна концентрація відновленої форми системи, моль / л.

Потенціали будь-яких електродів вимірюють відносно стандартного водневого електрода, потенціал якого умовно вважають рівним нулю. Разом з тим, використовувати стандартний водневий електрод як електрод порівняння незручно, бо через нього необхідно пропускати струм газоподібного водню під певним тиском. З цієї причини в потенціометрії найчастіше електродами порівняння слугують **каломельний і хлоросрібний**, потенціали яких по відношенню до стандартного водневого електрода точно відомі. Їх відносять до **електродів другого роду**.

Електрод другого роду являє собою напівелемент, що складається з металу, вкритого важкорозчинною сіллю того самого металу і зануреного в розчин легкорозчинної сполуки, що містить аніони, однойменні з аніонами важкорозчинної солі.

Для прикладу розглянемо хлоросрібний електрод (рис.1).

Хлоросрібний електрод складається з срібного дроту, покритого шаром важкорозчинної солі AgCl і зануреного в насичений розчин калій хлориду. Електричний контакт між електродом та аналізованим розчином здійснюється через мікрощілину, тому змішування розчинів не відбувається і потенціал електрода залишається сталим. Це зумовлено перебігом напівреакції на поверхні срібного дроту, а саме:



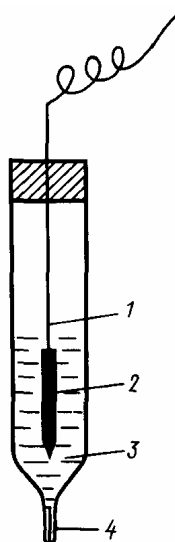


Рис. 1. Схема хлоросрібного електрода:
 1 – срібний дріт; 2 – шар важкорозчинної солі AgCl;
 3 – розчин KCl; 4 – мікрощілина

Залежність електродного потенціалу від концентрації іонів аргентуму та хлорид-іонів описується рівнянням Нернста, тобто

$$\varphi(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = \varphi^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) + 0,059 \cdot \lg[\text{Ag}^+].$$

Концентрацію $[\text{Ag}^+]$ в розчині визначають з добутку розчинності солі AgCl, а саме:

$$\text{ПР}(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-],$$

і розраховують таким чином:

$$[\text{Ag}^+] = \text{ПР}(\text{AgCl}) / [\text{Cl}^-].$$

Підставляємо результат розрахунку в рівняння Нернста, наведене вище, та обчислюємо рівноважний електродний потенціал хлоросрібного електрода, тобто

$$\varphi(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = \varphi^0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) + 0,059 \lg \frac{\text{ПР}(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]}.$$

Значення рівноважного електродного потенціалу електрода другого роду є величиною постійною і його можна знайти в довідковій літературі.

У кількісному аналізі застосовують методи прямої потенціометрії і потенціометричного титрування.

Пряма потенціометрія передбачає вимірювання ЕРС гальванічного елемента та обчислення за допомогою рівняння Нернста концентрації іонів, які визначають потенціал у розчині. Для цього необхідно точно визначити величину електродного потенціалу в умовах сталої температури розчину, коли в ньому немає солей, які заважають проведенню досліду.

При **потенціометричному титруванні** в точці еквівалентності відбувається різка зміна величини потенціалу індикаторного електрода ϕ , так званий стрибок потенціалу (рис. 2), на якому знаходять точку еквівалентності.

Вимірювання ЕРС при цьому методі потребує меншої точності, тому що це тільки інструмент для визначення точки еквівалентності при титруванні аналізованого розчину будь-яким відповідним робочим розчином.

Потенціометричне титрування передбачає проведення реакцій нейтралізації, окиснення-відновлення, комплексоутворення та осадження із застосуванням майже всіх робочих розчинів, зазвичай відомих у практиці титриметричного аналізу.

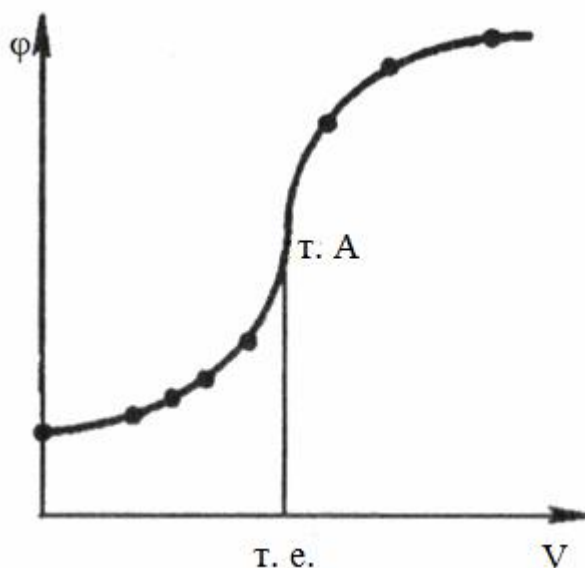


Рис. 2. Крива потенціометричного титрування: ϕ – потенціал індикаторного електрода, В; V – об'єм робочого розчину, мл; т. А – середина стрибка потенціалу; т. е. – точка еквівалентності

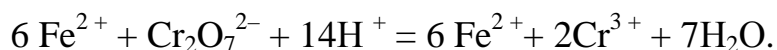
Експериментальна частина

Мета роботи: визначити вміст феруму (II) в аналізованому розчині.

Прилади і реактиви: рН-метр марки рН-673-М, налаштований на режим вимірювання ЕРС гальванічних елементів. Платиновий електрод. Хлоросрібний електрод. Робочий розчин $K_2Cr_2O_7$. Водний розчин сульфатної кислоти, розведений 1:4. Склянка для робочого розчину. Бюретка на 25 мл. Скляна

паличка. Склянка на 100 мл для потенціометричного титрування. Мийниця з дистильованою водою.

Вміст феруму (II) визначають шляхом потенціометричного титрування аналізованого розчину робочим розчином $K_2Cr_2O_7$ у кислому середовищі. Під час титрування відбувається окисно-відновна реакція, тобто



Платиновий електрод виконує функцію індикаторного, електродом порівняння слугує хлоросрібний електрод.

Отриманий для випробування розчин Fe^{2+} кількісно переносять у потенціометричну комірку і доливають туди 5 мл водного розчину H_2SO_4 (1:4) і 40 мл дистильованої води. Усе ретельно перемішують.

Занурюють електроди в приготований розчин і виконують перше вимірювання ЕРС гальванічного елемента.

Потім в потенціометричну комірку доливають розчин $K_2Cr_2O_7$ порціями по 0,5 мл і після додавання кожної порції та ретельного перемішування розчину вимірюють і записують значення ЕРС гальванічного елемента в табл. 1. За цими даними будують графік (див. рис. 3).

Таблиця 1

Результати потенціометричного титрування

Vр-ну $K_2Cr_2O_7$, мл				
ЕРС, В				
ΔE , В				
$\Delta E/\Delta V$				

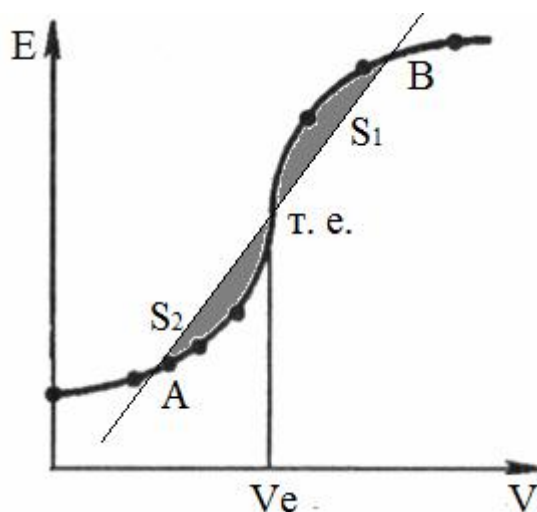


Рис. 3. Крива потенціометричного титрування розчину Fe^{2+} розчином $K_2Cr_2O_7$

Вимірювання завершують у той момент, коли декілька останніх значень ЕРС будуть приблизно однаковими, тобто на кривій титрування закінчується стрибок.

За кривою титрування знаходять об'єм розчину $K_2Cr_2O_7$ (V_e), відповідний точці еквівалентності. Для цього проводять пряму АВ так, щоб на графіку площі S_1 та S_2 були однаковими. Перетин прямої АВ з кривою титрування дає точку еквівалентності (т. е.). Кількість Fe^{2+} в грамах обчислюють за такою формулою:

$$m(Fe^{2+}) = \frac{V_e \cdot N(K_2Cr_2O_7) \cdot m_e(Fe^{2+})}{1000},$$

де $N(K_2Cr_2O_7)$ – нормальність розчину $K_2Cr_2O_7$, моль/л; $m_e(Fe^{2+})$ – маса окисно-відновного еквівалента феруму, г/моль

Більш точно можна визначити точку еквівалентності, встановивши максимум **диференціальної кривої** потенціометричного титрування.

Для цього будують криву в координатах $V - \Delta E / \Delta V$, де ΔE і ΔV – відповідно різниця величин ЕРС та об'єму розчину $K_2Cr_2O_7$ між відмітками двох сусідніх точок титрування. Максимум на диференціальній кривій відповідає точці еквівалентності (рис. 4).

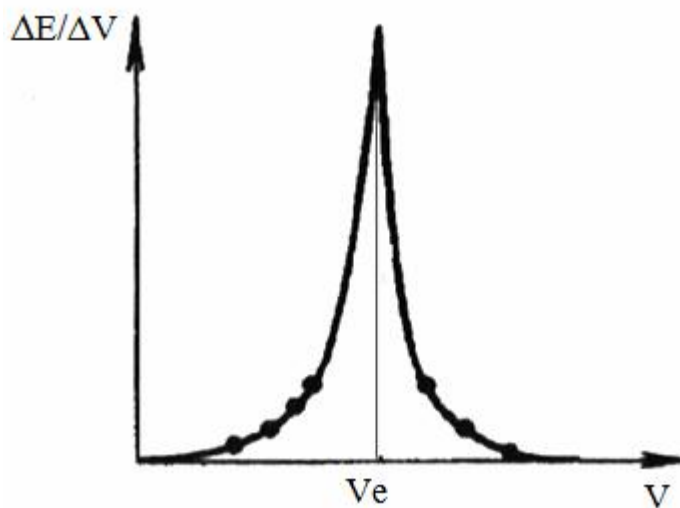


Рис. 4. Диференціальна крива потенціометричного титрування

Контрольні питання

1. Електроди яких типів використовуються в потенціометрії?
2. Що являє собою електрод порівняння?
3. Від якого показника залежить потенціал індикаторного електрода?
4. Який електрод називають електродом першого роду?

5. Від яких параметрів залежить потенціал індиферентного електрода?
6. У чому полягає різниця між прямою потенціометрією та потенціометричним титруванням?

Лабораторна робота № 2

Визначення вмісту сульфатної кислоти в розчині методом рН-метрії

Теоретичні положення

Один із досить поширених способів потенціометричного методу аналізу – рН-метрія, що передбачає вимірювання концентрація іонів водню в аналізованому розчині.

Найчастіше індикаторним електродом у рН-метрії слугує **скляний електрод**. Цей електрод являє собою скляну трубку, яка закінчується тонкостінною кулькою, виготовлену із скла спеціального складу (рис. 5).

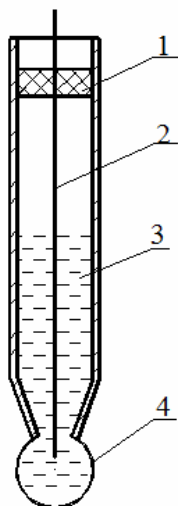


Рис. 5. Схема скляного електрода:

- 1 – пробка; 2 – металевий електрод; 3 – буферний розчин;
4 – кулька із спеціального скла

Усередину кульки наливають будь-який буферний розчин¹ і туди поміщають електрод, який слугує провідником електричного струму (наприклад, платиновий дріт).

¹ Буферними системами називають розчини, які здатні зберігати сталу концентрацію іонів Гідрогену, тобто значення рН середовища, після додавання до них невеликих кількостей кислоти чи лугу або їх розбавлення.

Завдяки здатності скла обмінювати наявні в ньому іони натрію на іони водню, які містяться в розчині, на внутрішній і зовнішній поверхнях скляної кульки встановлюється іонна рівновага, під впливом якої там створюється потенціал. Склад розчину всередині скляного електрода незмінний, тому його потенціал являє собою функцію потенціалу тільки зовнішньої поверхні скляної кульки.

Потенціал скляного електрода за певних значень рН (приблизно від 1 до 10) є лінійною функцією величини рН.

Будучи одним з методів потенціометрії, рН-метрія має два різновиди застосування: точне вимірювання величини рН з подальшим обчисленням $[H^+]$ та рН-метричне титрування.

Визначення величини рН виконують за допомогою спеціальних приладів – рН-метрів. Вони включають блок живлення, електронний підсилювач сигналу та вимірювальну схему. Шкала приладу проградуєвана в одиницях рН.

Електронний підсилювач потрібний для того, аби, долаючи великий опір скла електрода, посилити сигнал, необхідний для вимірювання.

Експериментальна частина

Метою роботи є визначення вмісту сульфатної кислоти в аналізованому розчині методом його рН-метричного титрування робочим розчином NaOH.

Прилади і реактиви: рН-метр типу рН-673-М. Скляний електрод. Хлоросрібний електрод. Робочий розчин NaOH. Буферні розчини. Бюретка на 25 мл. Склянка на 100 мл для титрування. Мийниця з дистильованою водою. Склянки для робочого розчину NaOH і буферних розчинів.

1. Налаштування рН-метра за допомогою двох буферних розчинів

1. Буферні розчини наливають у склянки об'ємом 100 мл приблизно на 1/3.

2. Промивають скляний і хлоросрібний електроди дистильованою водою, а залишки води видаляють з промитої поверхні фільтрувальним папером.

3. Занурюють електроди в перший буферний розчин.

4. Перемикають прилад на діапазон значень вимірювання рН, відповідних буферному розчину.

5. Ручкою «налаштування за буферним розчином» встановлюють стрілку приладу на значення рН відповідного буферного розчину.

6. Виймають електроди, промивають, обсушують фільтрувальним папером і занурюють у другий буферний розчин. Вмикають відповідний діапазон значень, вимірюють рН і записують результати в табл. 2.

Таблиця 2

Результати вимірювання рН за допомогою буферних розчинів

рН буферних розчинів	Виміряні значення рН				

7. Якщо виміряне значення не збігається з рН другого буферного розчину, то знову ручкою "налаштування за буферним розчином" встановлюють стрілку на його значення.

8. Виймають електроди, промивають, просушують фільтрувальним папером і поміщають у перший буферний розчин. Виміряне значення рН записують у таблицю. У разі розбіжності виміряного значення з рН цього буферного розчину повторюють дії, починаючи з пункту 6.

Коли зафіксовано збіг між результатом і номінальним значенням рН з точністю $\pm 0,05$ рН, то вважають рН-метр налаштованим і готовим до подальшої роботи.

2. Титрування сульфатної кислоти лугом

1. Розчин сульфатної кислоти, виданий для дослідження, кількісно переносять у чисту склянку об'ємом 100 мл.

2. Скляний і хлоросрібний електроди занурюють у розчин.

3. Відлік рН проводять за шкалою приладу після того, як покази набудуть сталого значення, результат записують у табл. 3.

4. Бюретку заповнюють робочим розчином NaOH.

5. Доливають розчин NaOH до розчину H_2SO_4 порціями по 0,5 мл. Після додавання кожної порції перемішують розчин скляною паличкою, яку не виймають до закінчення досліду. Проводять відлік рН за шкалою приладу після того, як покази набудуть сталих значень.

6. Записують об'єм робочого розчину NaOH, доданого до розчину H_2SO_4 , і відповідне йому значення рН у табл. 3. Наприклад:

Таблиця 3

Результати титриметричного визначення вмісту H_2SO_4 в розчині

V(NaOH), мл	0	5,0	9,0	9,5	10,5
рН	1,00	1,31	2,00	2,31	11,69

7. Будується криву титрування сульфатної кислоти лугом (див. рис. 6)

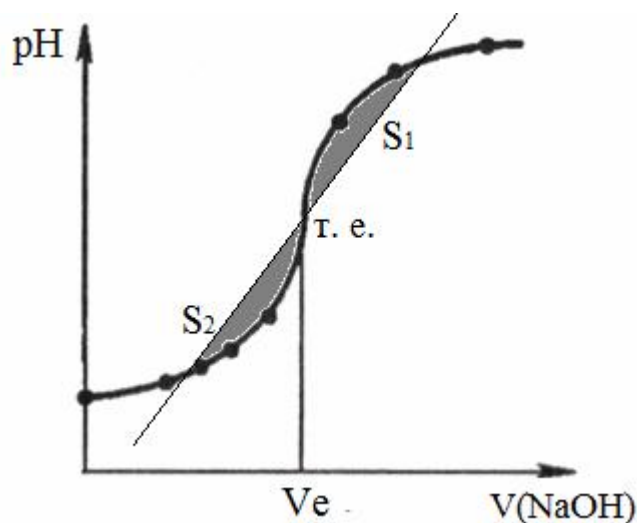


Рис. 6. Крива титрування сульфатної кислоти лугом

Побудувавши графік титрування знаходять на кривій точку еквівалентності (проводять січну лінію так, щоб площі S_1 та S_2 приблизно дорівнювали одна одній), за якою визначають еквівалентний об'єм $V_e(\text{NaOH})$.

Обчислюють масу сульфатної кислоти за такою формулою:

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{V_e(\text{NaOH}) \cdot N(\text{NaOH}) \cdot m_e(\text{H}_2\text{SO}_4)}{1000} \text{ г,}$$

де $N(\text{NaOH})$ – нормальна концентрація робочого розчину натрій гідроксиду;
 $m_e(\text{H}_2\text{SO}_4)$ – маса еквівалента сульфатної кислоти.

Контрольні питання

1. Які електроди використовують у рН-метрії?
2. Яку будову має скляний електрод?
3. Завдяки чому утворюється потенціал скляного електрода?
4. Скільки буферних розчинів потрібно для налаштування рН-метра?
5. Який параметр можна визначити за графіком титрування кислоти лугом?

Фотоколориметричний метод визначення вмісту феруму (II) і феруму (III) в розчині

Теоретичні положення

Будь-яка речовина здатна поглинати й відбивати електромагнітне випромінювання. Наприклад, забарвлені речовини поглинають випромінювання, довжина хвиль якого перебуває в межах 400 – 760 нм (видиме світло). Характер і величина поглинання й відбиття світла залежать від природи речовини та її концентрації в розчині. Описані властивості використовують у кількісному аналізі **оптичними** методами, зокрема за допомогою **колориметрії**.

Кількісний аналіз, в основі якого лежить явище світлопоглинання, поділяють на два види – **колориметрію** і **спектрофотометрію**.

Колориметрія – аналіз, що базується на вимірюванні поглинання видимого світла без попереднього виділення монохроматичного випромінювання (це так зване «біле» світло або світло, пропущене через широкосмугові світлофільтри).

Спектрофотометрія – аналіз, у якому застосовують монохроматичне випромінювання як у видимій, так і в прилеглих до неї ультрафіолетовій та інфрачервоній ділянках спектра.

Якщо пропустити через шар речовини (зокрема розчину) пучок світла інтенсивністю I_0 , то після проходження крізь цей шар його інтенсивність зменшиться до показника I_t , що зумовлено таким співвідношенням:

$$T = \frac{I_t}{I_0}, \quad (1)$$

де T – **величина пропускання**, що змінюється в інтервалі від 0 до 1.

Якщо величина пропускання віднесена до шару розчину товщиною в 1 см, то її називають **коефіцієнтом пропускання**.

Поглинання випромінювання можна характеризувати величиною **оптичної щільності**, вираженою таким чином:

$$D = -\lg T; \quad (2)$$

$$D = - \lg \frac{I_0}{I_t} . \quad (3)$$

де D – оптична щільність, яка може змінюватися в діапазоні від 0 до ∞ .

Закон Бугера – Ламберта – Бера відображає залежність між поглинанням випромінювання розчином і концентрацією в ньому поглинальної речовини. Згідно з цим законом

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon I C} , \quad (4)$$

де I – товщина шару розчину, який поглинає світло, см; ε – молярний коефіцієнт поглинання (екстинкції); C – концентрація поглинальної речовини, моль / л.

Значення коефіцієнта ε залежить від природи речовини, що поглинає світло, від заданих величин довжини хвилі й температури розчину.

Використовуючи рівняння (3) та (4), отримуємо вираз для визначення оптичної щільності, а саме:

$$D = \varepsilon I C . \quad (5)$$

Отже, оптична щільність розчину прямо пропорційна концентрації речовини в розчині.

Графік залежності оптичної щільності D від концентрації C виражається прямою лінією, що йде від початку координат.

Фотоколориметричний метод пов'язаний із вимірюванням струму, що виникає в фотоелементі під дією світла, яке пройшло через досліджуваний розчин. Цей метод аналізу дає більш точні результати порівняно з візуальною колориметрією, а також полегшує роботу аналітика, усуваючи стомлюваність очей.

Користуючись методом колориметрії, належить брати до уваги появу таких помилок:

1. Забарвлені сполуки можуть дисоціювати або полімеризуватися, взаємодіяти з розчинником або з іншими речовинами, що містяться в розчині. За таких умов закон Бугера – Ламберта – Бера порушується. У сумнівних випадках необхідно перевірити, чи підпорядковується світлопоглинання основному закону, побудувавши калібрувальну криву.

2. Забарвлені сполуки стійкі, як правило, тільки в разі дотримання певних значень параметрів (рН, концентрації реагентів, певного проміжку часу вимірювання, температури). Порушення однієї з умов може спричинити неточність результату.

3. На процес колориметрії можуть впливати домішки, які мають власне забарвлення або реагують з речовиною, котра додається в досліджуваний розчин. Часто для усунення цього впливу в розчин додають маскувальні реагенти.

Експериментальна частина

Мета роботи: визначення концентрації феруму (II) та феруму (III) у водному розчині фотоколориметричним методом.

Прилади і реактиви: фотоелектричний колориметр типу КФК – 2ПМ; мірні колби на 100 мл (6 шт.); 1 N розчин HCl; 20 %-ний розчин сульфосаліцилової кислоти; концентрована HNO₃; 25 %-ний розчин аміаку; 4 мірних циліндри.

Іони феруму (II) та феруму (III), реагуючи з сульфосаліциловою кислотою в аміачному середовищі, утворюють забарвлену в жовтий колір комплексну сполуку. Отже, в аміачному середовищі визначають сумарний вміст обох форм феруму.

У кислому середовищі сульфосаліцилова кислота утворює сполуку з ферумом (III) червоно-бурого кольору, тому в кислих розчинах визначають концентрацію тільки феруму (III). За різницею між результатами обох випробувань знаходять вміст феруму (II).

Властивості отриманих внаслідок реакцій забарвлених розчинів відповідають закону Бугера – Ламберта – Бера, тобто являють собою дуже стійкі сполуки.

1. Побудова калібрувальних кривих

Щоб побудувати калібрувальну криву для визначення концентрації Fe (III), готують серію стандартних розчинів. У 6 мірних колб об'ємом 100 мл наливають 0, 1, 2, 3, 4, 5 мл вихідного стандартного розчину Fe (III). Розчин з нульовим вмістом Fe (III) призначено для "холостого досліду". У кожену мірну колбу додають по 10 мл 1 N розчину HCl і по 15 мл 20%-ного розчину сульфосаліцилової кислоти. Доводять об'єм розчину дистильованою водою в кожній посудині до позначки і ретельно перемішують.

Концентрацію Fe (III) обчислюють у кожному стандартному розчині за такою формулою:

$$C(\text{Fe(III)}) = \frac{C_{\text{Fe(III)}}^{\text{вих}} \cdot V_{\text{ст}}}{V_{\text{м.к.}}},$$

де $C(\text{Fe(III)})$ – концентрація Fe (III) у мірній колбі, моль/л; $C_{\text{вих}}^{\text{Fe(III)}}$ – концентрація вихідного стандартного розчину Fe (III), моль/л; $V_{\text{ст}}$ – об'єм вихідного стандартного розчину, мл; $V_{\text{м.к}}$ – об'єм мірної колби, мл.

На фотоколориметрі вимірюють оптичну щільність кожного стандартного розчину і будують калібрувальну криву в координатах $C(\text{Fe(III)}) - D$ (рис .7).

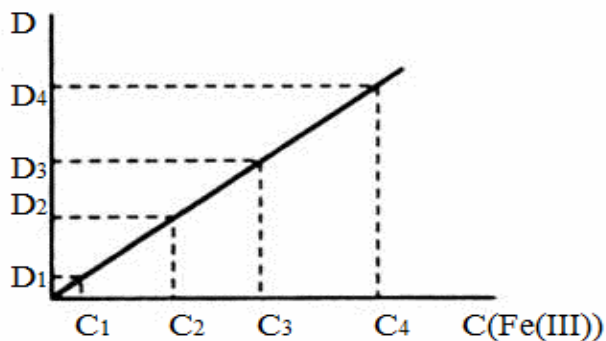


Рис. 7. Калібрувальна крива для фотоколориметрії

Побудова калібрувальної кривої для визначення суми вмісту Fe (II) і Fe (III) в розчині відбувається за наведеною вище методикою з тією різницею, що вихідний стандартний розчин містить Fe (II) і Fe (III), а замість 10 мл 1 N розчину HCl, у кожен мірну колбу додають 1 мл концентрованої HNO_3 і 10 мл 25% -ного водного розчину аміаку.

2. Визначення вмісту феруму (III)

Кожен студент отримує для аналізу розчин в мірній колбі. У цей розчин за допомогою мірних циліндрів відміряють і наливають 10 мл 1 N розчину HCl і 15 мл 20 %-ого розчину сульфосаліцилової кислоти. Об'єм розчину доводять до мітки, додаючи дистильовану воду, і ретельно перемішують вміст.

Щоб приготувати розчин для "холостого досліду", у мірну колбу об'ємом 100 мл наливають розчини хлоридної і сульфосаліцилової кислот у зазначеній вище кількості, доводять об'єм розчину до мітки додаючи дистильовану воду і перемішують., додаючи дистильовану воду і перемішують.

Через 10 хв після приготування досліджуваного розчину починають визначати його оптичну щільність за допомогою фотоколориметра. Користуючись калібрувальною кривою (рис. 7), за результатами виміряної оптичної щільності визначають концентрацію Fe (III) в розчині.

3. Визначення вмісту суми феруму (II) і феруму (III)

У мірну колбу з розчином, виданим для дослідження, додають за допомогою мірних циліндрів 15 мл 20 %-ого розчину сульфосаліцилової кислоти, 1 мл концентрованої HNO_3 і 10 мл 25 %-ого розчину аміаку. Доводять об'єм розчину до мітки, додаючи дистильовану воду, і ретельно перемішують вміст.

Готуючи розчин для "холостого досліду", у мірну колбу об'ємом 100 мл наливають сульфосаліцилову й нітратну кислоти і розчин аміаку в зазначеній вище кількості, доводять об'єм розчину до мітки, додаючи дистильовану воду, і перемішують.

Через 10 хв після приготування досліджуваного розчину починають визначення його оптичної щільності за допомогою фотоколориметра. Користуючись калібрувальною кривою, визначають суму концентрацій Fe (II) і Fe (III).

Концентрацію Fe (II) у розчині обчислюють як різницю між отриманими результатами, а саме:

$$C(\text{Fe (II)}) = [C(\text{Fe (II)} + C(\text{Fe (III)})] - C(\text{Fe (III)}).$$

Контрольні питання

1. Від яких параметрів залежить характер і величина поглинання та випромінювання світла?
2. У чому полягає різниця між колориметрією і фотоколориметрією?
3. Що являє собою величина пропускання світла, за якою формулою її розраховують і яких значень вона набуває?
4. Дайте визначення оптичної щільності.
5. Сформулюйте закон Бугера – Ламберта – Бера.
6. Які помилки можливі при застосуванні методу колориметрії?

Светкіна Олена Юріївна

Нетяга Ольга Борисівна

Тарасова Ганна Володимирівна

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

до виконання лабораторних робіт з дисципліни на тему: «Інструментальні
методи аналізу»
студентами спеціальностей 103 Науки про Землю та 184 Гірництво

Редактор О.Н. Ільченко

Підп. до друку 16.02.2017. Формат 30 x 42/4.
Папір офсет. Ризографія. Ум. друк. арк. 1,2.
Обл.- вид. арк. 1,3. Тираж 25 пр. Зам. №

ДВНЗ «Національний гірничий університет»
49005, м. Дніпро, просп. Д. Яворницького, 19.