

Документ подписан простой электронной подписью

Информация о владельце:

ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна

Должность: проректор по учебной работе

Дата подписания: 14.05.2022 23:49:54

Уникальный программный ключ:

0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии



Количественная фотометрия в аналитической химии

Методические указания к выполнению практических и самостоятельных работ по дисциплине «Аналитическая химия» для студентов 3 курса по направлению подготовки 04.03.01 Химия, по дисциплине «Аналитическая химия и ФХМА» для студентов 2 курса по направлению подготовки 18.03.01 Химическая технология, 28.03.01 Нанотехнологии и микросистемная техника.

Курск 2017

УДК 543.4

Составитель: Н. А. Борщ

Рецензент

Кандидат химических наук, доцент кафедры
«Фундаментальная химия и химическая технология»
С.Д. Пожидаева

Количественная фотометрия в аналитической химии:
методические указания к выполнению практических и
самостоятельных работ по дисциплине «Аналитическая химия»,
«Аналитическая химия и ФХМА» для студентов 2 курса по
направлению подготовки 04.03.01 Химия, 18.03.01 Химическая
технология, 28.03.01 Нанотехнологии и микросистемная техника /
Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Н. А. Борщ, Курск, 2017. 24 с.

Методические указания соответствуют требованиям
программы по дисциплине «Аналитическая химия»,
«Аналитическая химия и ФХМА».

Предназначены для студентов, обучающихся по направлению
подготовки 04.03.01 Химия, 18.03.01 Химическая технология,
28.03.01 Нанотехнологии и микросистемная техника.

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать

10.11.2017 г.

Формат 60x84 1/16

Усл. печ. л. 1.04

Уч.-изд. л. 0.92

Тираж 30 экз.

Заказ 1809 Бесплатно.

Юго-Западный государственный университет.

305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

ВВЕДЕНИЕ

Высокий уровень знаний, академическая и социальная мобильность, профессионализм специалистов, готовность к самообразованию и самосовершенствованию – требование сегодняшнего дня. В связи с этим меняются подходы к планированию, организации учебно-воспитательной работы, в том числе и самостоятельной работы студентов.

Прежде всего, это касается изменения характера и содержания учебного процесса, переноса акцента на самостоятельный вид деятельности, который является не просто самоцелью, а средством достижения глубоких и прочных знаний, инструментом формирования у студентов активности и самостоятельности.

Цель методических рекомендаций - повышение эффективности учебного процесса, в том числе практической самостоятельной работы, в которой студент становится активным субъектом обучения, что означает:

- способность занимать в обучении активную позицию;
- готовность мобилизовать интеллектуальные и волевые усилия для достижения учебных целей;
- умение проектировать, планировать и прогнозировать учебную деятельность;
- привычку инициировать свою познавательную деятельность на основе внутренней положительной мотивации;
- осознание своих потенциальных учебных возможностей и психологическую готовность составить программу действий по саморазвитию.

Данные методические указания по выполнению практической и самостоятельной работы студентов предназначены для углубленного изучения дисциплины «Аналитическая химия», «Аналитическая химия и ФХМА» в аудиторное и внеаудиторное время.

1 КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ФОТОМЕТРИЯ

1.1 Основы теории

Фотометрия – это метод анализа, основанный на способности определяемого вещества поглощать электромагнитное излучение (ЭМИ) оптического диапазона в ультра-фиолетовой (200-400 нм) и видимой (400-750 нм) областях спектра. Количество поглощенного ЭМИ пропорционально концентрации поглощающего вещества в растворе, поэтому, измеряя поглощение излучения, можно определить количество поглощающего вещества.

Методы фотометрического анализа подразделяют на две группы:

1) спектрофотометрия – метод основан на поглощении монохроматического излучения, определенной длины волны, которое получают с помощью монохроматора. В монохроматоре поток ЭМИ с помощью диспергирующего элемента – диспергирующей призмы или дифракционной решетки, разлагается на отдельные компоненты, образуя в фокальной плоскости спектр, из которого выходной щелью вырезают излучение определенной длины волны.

2) фотоколориметрия - метод основан на измерении поглощения полихроматического излучения, то есть пучка ЭМИ с близкими длинами волн, который получают с помощью светофильтров.

Спектрофотометрия применяется для анализа и снятия спектров поглощения веществ в ультрафиолетовой (УФ) и видимой областях спектра, в то время как фотоколориметрия используется для анализа окрашенных растворов в видимом диапазоне.

Электромагнитное излучение имеет двойственную корпускулярно-волновую природу. С одной стороны, известны такие явления как дифракция, преломление и интерференция, которые можно объяснить только с позиций волновой теории. С другой стороны, поглощение и испускание (эмиссия) излучения свидетельствуют о том, что ЭМИ представляет собой поток материальных частиц, названных *фотонами* или *квантами*.

Волны электромагнитного излучения характеризуются *длиной волны* λ , которая в фотометрии измеряется в нанометрах (1 нм =

$1 \cdot 10^{-9}$ м = $1 \cdot 10^{-7}$ см), частотой ν (число колебаний в секунду, с^{-1} = Гц) и волновым числом ν (число колебаний на единицу длины, см^{-1}):

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \nu = \frac{1}{\lambda}$$

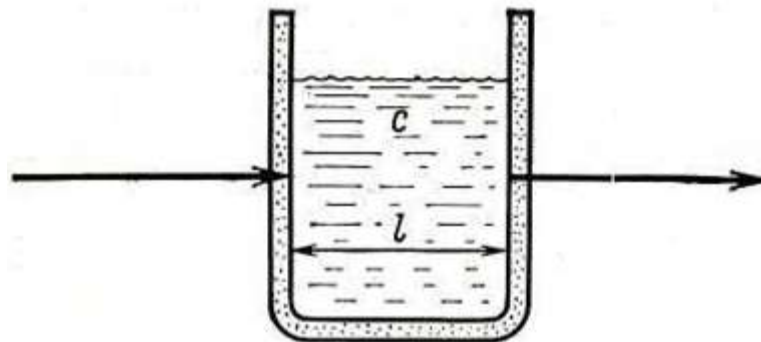
где c – скорость света в вакууме, равная $3 \cdot 10^{10}$ см/с; λ – длина волны, см. Энергия электромагнитного излучения связана с его частотой и длиной волны соотношением:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

где E – энергия фотона (кванта), Дж; h – постоянная Планка, равная $6.62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, откуда следует, что энергия ЭМИ прямо пропорциональна его частоте и обратно пропорциональна длине волны.

В фотометрии для получения УФ излучения используют дейтериевые газоразрядные лампы, дающие ЭМИ в диапазоне 185-350 нм, а для видимого света – вольфрамовые лампы накаливания (340-1100 нм) и галогенные лампы (315-980 нм).

В основу фотометрических методов анализа положен закон светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера (БЛБ), который гласит, что количество ЭМИ, поглощенного раствором вещества, экспоненциально зависит от концентрации поглощающих частиц в растворе и от толщины поглощающего слоя:



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

где I_0 и I – интенсивность падающего на образец и прошедшего через него излучения; k – коэффициент поглощения; C – концентрация поглощающего вещества; l – толщина поглощающего слоя, см.

Прологарифмировав выражение закона БЛБ в экспоненциальной форме, получим логарифмическую форму основного закона светопоглощения:

$$\lg I_0 = \lg I - kCl \quad \lg \frac{I_0}{I} = A = kCl$$

Величину $A = \lg \frac{I_0}{I}$, характеризующую поглощение электромагнитного излучения, называют оптической плотностью. Поскольку оптическая плотность прямо пропорционально зависит от концентрации, её используют при количественных определениях.

Коэффициент поглощения k является константой, характеризующей природу поглощающего вещества и определяемый при данной длине волны. Физический смысл заключается в том, что он равен оптической плотности раствора с концентрацией вещества и толщины поглощающего слоя равных 1. Таким образом, величина коэффициента поглощения зависит от природы поглощающего вещества и длины волны ЭМИ, а также от природы растворителя и температуры, и не зависит от концентрации вещества в растворе и толщины поглощающего слоя.

Размерность коэффициента поглощения зависит от способа выражения концентрации вещества в растворе:

- если концентрация вещества в растворе измеряется в моль/л (ммоль/мл), то коэффициент поглощения называют молярным коэффициентом поглощения и обозначают ε , тогда его размерность – моль⁻¹л·см⁻¹ или моль⁻¹мл·см⁻¹, а закон БЛБ имеет вид: $A = \varepsilon Cl$;

- если концентрация вещества в растворе измеряется в г/л (мг/мл), то коэффициент поглощения называют массовым коэффициентом поглощения и обозначают a , тогда его размерность – г⁻¹л·см⁻¹, а закон БЛБ имеет вид: $A = aCl$

- если концентрация вещества в растворе измеряется в массово-объемных процентах (%), граммы растворенного вещества, содержащиеся в 100 мл раствора, г/100 мл), тогда коэффициент поглощения называют удельным коэффициентом светопоглощения и обозначают E , тогда его размерность – %⁻¹см⁻¹, а закон БЛБ имеет вид: $A = ECl$.

Молярный, массовый и удельный коэффициенты поглощения связаны между собой:

$$\varepsilon = aM = E \frac{M}{10}$$

Значения коэффициентов поглощения веществ можно определить расчетным способом из закона БЛБ, измерив оптическую плотность стандартных растворов, либо как тангенс угла наклона графической зависимости $A = f(C)$.

Следует отметить, что молярный коэффициент поглощения ε для разных веществ может принимать значения от нескольких десятков единиц до несколько сот тысяч, в то время как значения массового и удельного коэффициентов поглощения значительно меньше.

Наряду с оптической плотностью A для характеристики взаимодействия вещества с ЭМИ в фотометрии используют пропускание T , которое измеряют в долях единицы или в процентах:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad T, \% = \frac{I}{I_0} \cdot 100$$

Пропускание показывает долю ЭМИ, прошедшую через раствор с веществом, и связано с оптической плотностью следующим образом:

$$A = -\lg T \quad A = 2 - \lg T(\%)$$

В отличие от оптической плотности пропускание связано с концентрацией экспоненциально:

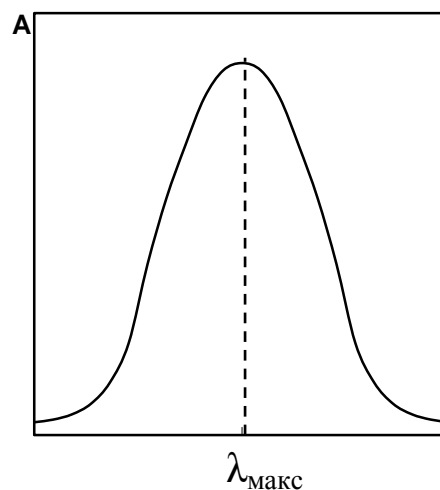
$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-kCl},$$

поэтому в аналитических измерениях используется относительно редко. При этом измеренные на приборе значения пропускания пересчитывают в величины оптической плотности, а последние используют для количественных определений (пример 1).

Вещество поглощает только такое излучение, энергия которого вызывает определенное изменение в молекуле поглощающего вещества: энергии валентных электронов, колебаний атомов в молекуле и вращения молекулы. Поскольку каждая из этих энергий квантуется, то им соответствуют определенные наборы дискретных энергетических уровней и при взаимодействии вещества с ЭМИ происходит поглощение только тех квантов, энергия которых соответствует разности этих энергетических уровней, то есть фотонов с определённой длиной волны.

Поглощение квантов ЭМИ ультрафиолетового и видимого диапазона соответствует энергии перехода валентных электронов, окружающих атомы в молекулах, с основного на более высокие (возбужденные) электронные энергетические уровни. Если раствор с веществом облучать монохроматическим излучением, последовательно меняя длину волны, и при каждой длине волны фиксировать значение оптической плотности, то при определенных длинах волн будет наблюдаться резонансное увеличение оптической плотности (поглощение энергии), соответствующее определенному электронному переходу. Зависимость оптической плотности от длины волны ЭМИ ($A = f(\lambda)$) называют спектром поглощения (в данном случае электронным спектром поглощения, ЭСП), а резонансное поглощение при определенной длине волны – полосой поглощения. Количество полос в ЭСП определяется числом разрешенных электронных переходов в молекуле поглощающего вещества, а их интенсивность – вероятностью электронного перехода.

Характерный электронный спектр с одной полосой приведен ниже:



Поскольку каждое вещество имеет свой индивидуальный электронный спектр поглощения, характеризующийся набором полос при определенных длинах волн с соответствующей интенсивностью, то электронные спектры поглощения можно применять для идентификации веществ, сравнивая ЭСП анализируемого вещества со спектром эталона.

Преимущественно фотометрические методы анализа применяют для количественных определений веществ в растворах, используя основной закон светопоглощения БЛБ.

При фотометрических измерениях следует правильно выбирать оптимальные условия их проведения:

- *выбор растворителя* – растворитель должен растворять анализируемое вещество без разложения и не должен поглощать в исследуемом интервале длин волн. Каждый растворитель характеризуется нижним пределом пропускания $\lambda_{\text{пред}}$, то есть длиной волны, выше которой он не поглощает, например, для воды он составляет 185 нм, а для этанола и ацетона – 220 и 330 нм, соответственно.

Поэтому в воде и этаноле можно регистрировать ЭСП во всем УФ и оптическом диапазоне, а в ацетоне нельзя анализировать вещества, поглощающие при длинах волн менее 330 нм.

- *выбор аналитической длины волны* – для количественных измерений выбирают длину волны, соответствующую максимуму полосы поглощения $\lambda_{\text{макс}}$, при которой достигается наибольшая чувствительность (максимальная величина коэффициента поглощения) и наименьшая погрешность определения; если в ЭСП присутствует несколько полос поглощения, то для анализа выбирают самую интенсивную.

- *выбор оптимального диапазона рабочих концентраций* – диапазон рабочих концентраций определяется оптимальным диапазоном измеряемых оптических плотностей, нижняя и верхняя границы которого определяются двукратным превышением минимальной погрешности измерения при $A = 0.434$ и на практике составляют (0.1-0.2) – (0.8-1.2) единиц оптической плотности; относительная погрешность определения концентрации при измерениях в указанном диапазоне оптических плотностей будет наименьшей и составляет 2-3 %. Расчет оптимальных концентраций проводится по БЛБ и для разных веществ, имеющих разные коэффициенты поглощения, значения концентраций могут значительно отличаться.

- *выбор кювет* – материал, из которого изготовлены кюветы, определяется диапазоном используемого ЭМИ: в видимой области используют кюветы из оптического стекла, в УФ диапазоне –

кюветы из кварцевого стекла, так как обычное стекло не пропускает УФ излучение; толщина кюветы определяется поглотительными свойствами анализируемого вещества (коэффициентом поглощения) и оптимальным диапазоном измеряемых оптических плотностей, однако толщина поглощающего слоя из-за рассеивания света не должна превышать 5 см (как правило, используют стандартные кюветы с $l = 1$ см).

В фотометрии, так же как и в других ФХМА при количественных измерениях используют методы градуировочного графика, сравнения (стандартный раствор) и добавок.

В методе градуировочного графика записывают ЭСП вещества, находят аналитическую длину волны $\lambda_{\text{макс}}$, при этой длине волны и измеряют оптическую плотность серии стандартных растворов с различным содержанием определяемого вещества и строят градуировочную зависимость, которая представляет собой прямую линию, проходящую через начало координат. Затем измеряют оптическую плотность анализируемого раствора A_x , и по графику находят концентрацию вещества в нем C_x (пример 2).

В методе сравнения (стандартного раствора) сравнивают поглощение исследуемого раствора A_x и стандартного раствора $A_{\text{ст}}$ с известной концентрацией вещества в анализируемом растворе $C_{\text{ст}}$. Расчет концентрации анализируемого раствора проводят по формуле:

$$C_x = C_{\text{ст}} \cdot \frac{A_x}{A_{\text{ст}}}$$

В методе добавок сначала измеряют оптическую плотность анализируемого раствора A_x , объем которого V_x , далее к нему добавляют небольшой объем раствора и определяют оптическую плотность после добавки A_{x+d} . При условии подчинения поглощения закону БЛБ величину C_x , рассчитывают следующим образом – для раствора $A_x = kC_x l$, а после добавки $A_{x+d} = kC_{x+d} l$. Тогда получим:

$$\frac{A_x}{A_{x+d}} = \frac{C_x}{C_{x+d}}, \quad \text{где } C_{x+d} = \frac{C_x V_x + C_d V_d}{V_x + V_d}$$

Решая уравнение относительно C_x , имеем:

$$C_x = \frac{C_d V_d}{\frac{A_{x+d}}{A_x} (V_x + V_d) - V_x}$$

Как правило, оптическую плотность измеряют относительно растворителя, то есть сравнивают поглощение раствора с поглощением растворителя, оптическая плотность которого близка к нулю. При этом используют две одинаковые кюветы, в одну помещают исследуемый раствор (рабочая кювета), в другую растворитель (кювета сравнения). Помещая поочередно на пути светового потока кювету сравнения и рабочую кювету, на приборе фиксируют оптическую плотность определяемого вещества как разность оптических плотностей раствора и раствора сравнения (растворителя). В этом случае реализуется метод *прямой фотометрии*.

При анализе концентрированных растворов, для которых оптическая плотность превышает верхнюю границу диапазона оптимальных оптических плотностей, их светопоглощение измеряют относительно раствора сравнения, который представляет собой стандартный раствор определяемого вещества с концентрацией C_0 и оптической плотностью A_0 . Такой метод фотометрического анализа называют дифференциальной фотометрией, а полученное при этом значение относительной оптической плотностью $A_{отн}$.

Основной закон светопоглощения БЛБ для дифференциальной фотометрии имеет вид:

$$A_{отн} = A - A_0 = kl(C - C_0),$$

где A – оптическая плотность исследуемого раствора, а C – его концентрация.

Применение метода дифференциальной фотометрии позволяет значение измеряемой на приборе оптической плотности концентрированного раствора перевести в диапазон оптимальных оптических плотностей и, тем самым, понизить погрешность определения. Так, например, оптическая плотность раствора с $A = 1.5$ относительно раствора сравнения с $A_0 = 0.8$ равна 0.7, что соответствует оптимальным условиям измерения.

Количественные определения в методе дифференциальной фотометрии проводят методами градуировочного графика и сравнения. При этом градуировочный график представляет собой графическую зависимость в виде прямой, пересекающей ось абсцисс при значении концентрации раствора сравнения C_0 . В методе

сравнения для расчета концентрации определяемого вещества C_x используют соотношение:

$$\frac{A_{\text{отн,х}}}{A_{\text{отн,ст}}} = \frac{C_x - C_0}{C_{\text{ст}} - C_0}$$

Отсюда
$$C_x = C_0 + \frac{A_{\text{отн,х}}}{A_{\text{отн,ст}}} (C_{\text{ст}} - C_0)$$

1.2 Вопросы для самопроверки

1. В чем заключается понятие оптической спектроскопии, ее классификация.
2. Основные положения квантовой, корпускулярной теории поглощения, излучения атомами электромагнитных волн.
3. Как определяется полная энергия молекулы?
4. Приведите примеры батохромного, гипсохромного сдвига спектра поглощения.
5. В чем заключается сущность спектрофотометрического метода анализа?
6. Что такое оптическая плотность раствора?
7. Какие факторы влияют на величину оптической плотности раствора?
8. Что такое спектр поглощения?
9. Какие явления вызывают отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера?

1.3 Практические задания

1. Выберите выражение общей скорости распространения электромагнитных волн.
 - а) $V = c/\varepsilon\mu$;
 - б) $V = c\sqrt{\varepsilon\mu}$
2. По какой формуле можно рассчитать энергию излучения или

поглощения атомами электромагнитных волн.

а) $h \cdot \nu_{mn} = \sqrt{E_m - E_n}$;

б) $h \cdot \nu_{mn} = E_m - E_n$

3. По какой формуле определяется частота излучения молекулами света

а) $\nu = (E_m - E_n)/h = (E_{m(\text{эл})} - E_{n(\text{эл})})/h + (E_{m(\text{кол})} - E_{n(\text{кол})})/h + (E_{m(\text{вр})} - E_{n(\text{вр})})/h$;

б) $\nu = (E_m + E_n) \cdot h = (E_{m(\text{эл})} - E_{n(\text{эл})}) \cdot h - (E_{m(\text{кол})} - E_{n(\text{кол})}) \cdot h - (E_{m(\text{вр})} - E_{n(\text{вр})}) \cdot h$

4. Какое математическое выражение соответствует объединенному закону Бугера–Ламберта–Бера.

а) $\Phi_\lambda = \Phi_{o\lambda} \exp(-x_{o\lambda} cl)$;

б) $\Phi_\lambda = \Phi_{o\lambda} / \exp(x_{o\lambda} cl)$

5. Зависимость между какими величинами выражает спектр поглощения?

а) $C = f(\lambda)$;

б) $A = f(\lambda)$.

6. При спектрофотометрическом исследовании аммиачного раствора меди величина оптической плотности оказалась равной 1.20 при толщине исследуемого слоя раствора 30 мм. Молярный коэффициент поглощения 423. Вычислить концентрацию меди в растворе в мкг/мл.

а) 6.048;

б) 60.48

7. Вычислить молярный коэффициент поглощения раствора комплексного соединения железа с роданидом аммония. Величина оптической плотности раствора равна 1.13; при толщине исследуемого слоя раствора 20 мм. Масса железа, используемого для получения раствора, равна 3.136 мг.

а) 5;

б) 500.

8. Как рассчитать в спектрофотометрическом методе анализа концентрацию исследуемого раствора (C_x) по методу добавок.

$$\text{а) } C_x = C_a \cdot A_x / (A_{x+a} - A_x);$$

$$\text{б) } C_x = C_a \cdot A_x \cdot (A_{x+a} - A_x)$$

1. 4 Тесты

1. Что называется оптической плотностью?

- а) логарифм отношения интенсивности прошедшего к интенсивности падающего на исследуемый раствор света;
- б) логарифм отношения интенсивности падающего к интенсивности прошедшего через анализируемый раствор света.

2. Какая зависимость существует между величиной оптической плотности и концентрации?

- а) прямопропорциональная;
- б) обратная.

3. От чего зависит величина молярного коэффициента поглощения?

- а) от длины волны падающего на исследуемый раствор света;
- б) от концентрации и толщины исследуемого слоя раствора.

4. На каких приборах измеряют величину оптической плотности раствора?

- а) на кондуктометрах;
- б) на спектро-фотоэлектроколориметрах.

5. Что называется полосой поглощения в спектроскопии? 1)

Область поглощения в интервале длин волн; 2) Интервал длин волн электромагнитного излучения; 3) Длина волны максимального поглощения электромагнитного излучения; 4) область поглощения в интервале длин волн от 190 до 900 нм.

6. Монохроматизация света это: 1) выделение электромагнитного излучения определенной длины волны; 2) пропускание белого света через светофильтр; 3) выделение УФ света; 4) поглощение света раствором вещества.

7. Что называется оптической плотностью? 1) логарифм отношения интенсивности падающего к интенсивности прошедшего через анализируемый раствор света; 2) логарифм отношения интенсивности прошедшего к интенсивности падающего на исследуемый раствор света; 3) отношение интенсивности падающего к интенсивности прошедшего через анализируемый раствор света; 4) отношение интенсивности прошедшего к

интенсивности падающего на исследуемый раствор света.

8. Концентрацию анализируемого вещества в фотометрии рассчитывают по: 1) градуировочному графику; 2) молярному коэффициенту светопоглощения; 3) толщине слоя; 4) длине волны.

9. Какая зависимость существует между величиной оптической плотности и концентрацией? 1) прямопропорциональная; 2) обратнопропорциональная; 3) логарифмическая; 4) экспоненциальная.

10. Электронный спектр поглощения вещества в фотометрическом анализе показывает зависимость оптической плотности раствора вещества от: 1) длины волны; 2) ионной силы; 3) толщины слоя; 4) концентрации вещества.

11. От чего зависит величина молярного коэффициента поглощения: 1) от длины волны падающего на исследуемый раствор света; 2) от концентрации раствора; 3) от толщины поглощающего слоя; 4) от типа спектрофотометра.

12. От чего зависит интенсивность полосы поглощения в электронном спектре: 1) от типа электронного перехода; 2) от типа спектрофотометра, регистрирующего спектр; 3) от интенсивности поглощаемого излучения; 4) от скорости сканирования спектра.

13. Величина молярного коэффициента светопоглощения не зависит от: 1) толщины поглощающего слоя; 2) природы вещества; 3) оптической плотности; 4) длины волны.

14. Что называется полосой поглощения в спектроскопии: 1) область поглощения в интервале длин волн; 2) интервал длин волн электромагнитного излучения; 3) длина волны максимального поглощения электромагнитного излучения; 4) область УФ поглощения.

15. Молярный коэффициент светопоглощения это: 1) оптическая плотность раствора вещества с концентрацией 1 М и толщиной поглощающего слоя 1 см; 2) оптическая плотность раствора вещества с концентрацией 1 М и толщиной поглощающего слоя 1 мм; 3) оптическая плотность раствора вещества с концентрацией

0.1 М и толщиной поглощающего слоя 1 см; 4) оптическая плотность раствора вещества с концентрацией 0.1 М и толщиной поглощающего слоя 1 мм.

16. Основным законом светопоглощения называется: 1) закон Ламберта-Бугера-Бэра; 2) закон Нернста; 3) закон Авогадро; 4) закон Аррениуса.

17. Укажите правильно систему координат электронного спектра поглощения: 1) молярный коэффициент поглощения или оптическая плотность раствора как функция длины волны; 2) оптическая плотность раствора как функция концентрации анализируемого раствора; 3) молярный коэффициент поглощения или оптическая плотность раствора как функция толщины поглощающего слоя; 4) пропускание раствора как функция его концентрации.

18. Для количественного определения методом спектрофотометрии измеряют: 1) оптическую плотность серии растворов известной концентрации; 2) рН серии растворов известной концентрации; 3) электропроводность серии растворов известной концентрации; 4) плотность серии растворов известной концентрации.

19. Основным законом светопоглощения устанавливает зависимость между оптической плотностью и: 1) толщиной слоя и концентрацией раствора; 2) длиной волны и толщиной слоя; 3) концентрацией раствора; 4) длиной волны.

20. Что представляет собой УФ спектр поглощения: 1) совокупность полос поглощения в интервале длин волн 100-400 нм; 2) совокупность полос поглощения в интервале длин волн 200-400 нм; 3) совокупность полос поглощения в интервале длин волн 100-200 нм; 4) совокупность полос поглощения в интервале длин волн 400-800 нм.

2 РЕШЕНИЯ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Пример 1. Во сколько раз уменьшится интенсивность светового потока при прохождении его через $5 \cdot 10^{-4}$ М раствор вещества в кювете толщиной 10 мм, если молярный коэффициент поглощения вещества равен $2000 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$? Рассчитать величину пропускания в %.

Решение. В соответствии с законом БЛБ величина оптической плотности анализируемого раствора равна:

$$A = \varepsilon Cl = 2000 \cdot 5 \cdot 10^{-4} \cdot 1 = 1.$$

Тогда из определения оптической плотности имеем:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} \text{ и } \frac{I_0}{I} = 10^A = 10^1 = 10,$$

то есть интенсивность светового потока уменьшится в 10 раз.

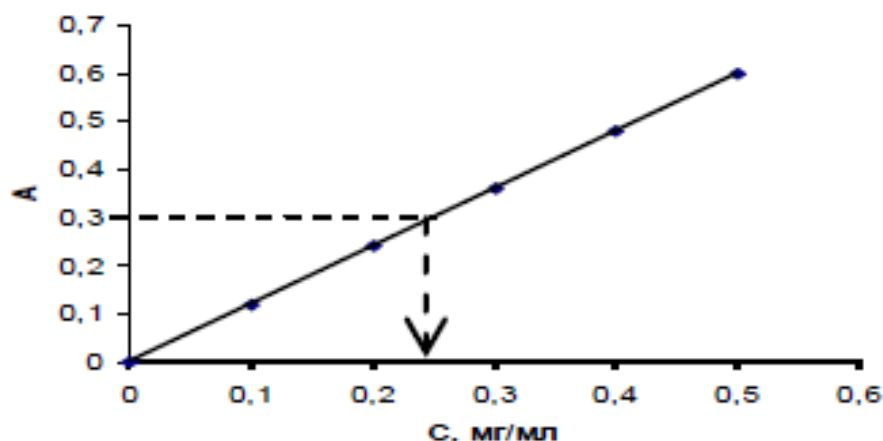
Величина пропускания может быть рассчитана из формулы ее взаимосвязи с оптической плотностью:

$$\lg T = 2 - A = 2 - 1 = 1 \text{ и } T = 10^1 = 10, \%$$

Пример 2. При фотометрическим определении железа (Ш) в виде окрашенного комплекса с сульфосалициловой кислотой в 5 мерных колб объемом 100 мл поместили 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 и 5.0 мл исходного раствора с содержанием железа 10 мг/мл. В каждую колбу добавили избыток сульфосалициловой кислоты и довели раствор до метки водой. Измеренные значения оптической плотности приготовленных стандартных растворов оказались равными 0.12, 0.24, 0.36, 0.48 и 0.60, соответственно. Построить градуировочный график и определить концентрацию ионов железа в анализируемом растворе, если оптическая плотность этого раствора равна 0.30. Рассчитать массу железа в 250 мл этого раствора.

Решение. Рассчитаем концентрацию железа в приготовленных стандартных растворах по формуле: $C_i = C_{\text{исх}} V_{\text{исх}} / 100$. Получим: $C_1 = 0.10$; $C_2 = 0.20$; $C_3 = 0.30$; $C_4 = 0.40$; $C_5 = 0.50$ мг/мл. Строим градуировочный график в координатах

$A = f(C)$ и по нему находим концентрацию ионов железа в анализируемом растворе $C_x = 0.24$ мг/мл.



Рассчитываем массу железа:

$$M(Fe) = C_x V_x = 0.24 \cdot 250 = 60 \text{ мг} = 0.060 \text{ г}$$

3 ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Оптические плотности стандартных водных растворов левомицетина, содержащих в 25 мл 0.15, 0.30, 0.45, 0.60 и 0.75 мг препарата, измеренные при $\lambda=280$ нм и толщине кюветы $l = 1$ см равны 0.127, 0.245, 0.378, 0.510 и 0.630, соответственно. По методу градуировочного графика определить концентрацию левомицетина и рассчитать его массу в 100 мл анализируемого раствора, если оптическая плотность этого раствора при тех же условиях равна 0.498. Из построенного градуировочного графика определить массовый коэффициент поглощения левомицетина при данной длине волны.

2. Молярный коэффициент поглощения комплекса железа (III) с сульфосалициловой кислотой состава 1:1 при $\lambda=416$ нм равен $4000 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$. Рассчитать массу навески $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, которую надо растворить в 50 мл воды, чтобы из 5 мл приготовленного раствора после соответствующей обработки и разбавления до 25 мл получить окрашенный раствор с величиной пропускания 17.8 % при толщине кюветы 20 мм.

3. Рассчитать массу рутина (витамин Р, $M = 610 \text{ г/моль}$) в 250 мл раствора, если оптическая плотность этого раствора при $\lambda=258$ нм и толщине кюветы 50 мм равна 0.780, а стандартного $6.0 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ раствора рутина – 0.650. Чему равны значения молярного, массового и удельного коэффициентов поглощения рутина при данной длине волны?

4. Величина пропускания стандартного раствора рибофлавина с концентрацией 0.050 мг/мл при $\lambda = 315$ нм и толщине кюветы 1 см составила 47.2 %. Рассчитать концентрацию рибофлавина и его массу в 50 мл анализируемого раствора, если при его фотометрировании в тех же условиях получено значение $T = 32.7$ %. Чему равны значения массового, молярного и удельного коэффициентов поглощения рибофлавина ($M = 376$ г/моль) при данной длине волны?

5. Молярный коэффициент поглощения комплекса железа (III) с сульфосалициловой кислотой состава 1:1 при $\lambda = 416$ нм равен 4000 моль⁻¹·л·см⁻¹. Рассчитать массу навески FeCl₃·6H₂O, которую надо растворить в 50 мл воды, чтобы из 5 мл приготовленного раствора после соответствующей обработки и разбавления до 25 мл получить окрашенный раствор с оптической плотностью 0.75 при толщине кюветы 10 мм.

6. Рассчитать область оптимальных концентраций (в мг/мл) для построения градуировочных графиков при анализе раствора рибофлавина ($M = 376$ г/моль), если его молярный коэффициент поглощения при $\lambda = 315$ нм равен 4875 моль⁻¹·л·см⁻¹ при толщине кюветы: а) $l = 10$ мм, б) $l = 2$ см. Область оптимальных оптических плотностей принять равной 0.1÷1.0. Изменится ли угол наклона градуировочного графика с изменением толщины кюветы?

7. Рассчитать область оптимальных концентраций (в мг/мл) для построения градуировочных графиков при анализе раствора левомицетина ($M = 323$ г/моль), если его молярный коэффициент поглощения при $\lambda = 280$ нм равен 10660 моль⁻¹·л·см⁻¹ при толщине кюветы: а) $l = 1$ см, б) $l = 50$ мм. Область оптимальных оптических плотностей принять равной 0.1 ÷ 1.0. Изменится ли угол наклона градуировочного графика с изменением толщины кюветы?

8. Рассчитать массу рутина (витамин Р, $M = 610$ г/моль) в 250 мл раствора, если величина пропускания этого раствора при $\lambda = 258$ нм и толщине кюветы 50 мм равна 16.6 %, а стандартного 6.0·10⁻⁵ М раствора – 28.2 %. Чему равны значения молярного, массового и удельного коэффициентов поглощения рутина при данной длине волны?

9. Оптическая плотность анализируемого раствора дибазола гидрохлорида при толщине кюветы 10 мм $\lambda = 270$ нм равна 0.275.

После добавления к 5.0 мл этого раствора 1.5 мл стандартного раствора дибазола гидрохлорида с концентрацией 0.10 мг/мл величина A увеличилась до 0.345. Рассчитать концентрацию (мг/мл) и массу дибазола гидрохлорида в 250 мл анализируемого раствора.

10. Оптическая плотность анализируемого раствора фурацилина при $\lambda = 440$ нм и толщине кюветы 10 мм равна 0.275. После добавления к 5.0 мл этого раствора 0.50 мл стандартного раствора фурацилина с концентрацией 0.10 мг/мл величина A увеличилась до 0.505. Рассчитать концентрацию и массу фурацилина ($M = 198$ г/моль) в 250 мл анализируемого раствора. Чему равны значения массового, молярного и удельного коэффициентов поглощения фурацилина при данной длине волны?

11. Рассчитать массовую долю меди в препарате, если навеску препарата массой 1.00 г растворили в мерной колбе вместимостью 100 мл в присутствии избытка 8-оксихинолина и оптическая плотность полученного раствора при $\lambda = 410$ нм и толщине поглощающего слоя 30 мм составила 0.675. Молярный коэффициент поглощения комплекса меди с 8-оксихинолином равен $5.2 \cdot 10^3$ моль⁻¹·л·см⁻¹.

12. Рассчитать область оптимальных концентраций (в мг/мл) для построения градуировочных графиков при анализе раствора рутина (витамин Р, $M = 610$ г/моль), если его молярный коэффициент поглощения при $\lambda = 258$ нм равен 2130 моль⁻¹·л·см⁻¹ при толщине кюветы: а) $l = 1$ см, б) $l = 5$ см. Область оптимальных оптических плотностей принять равной 0.1÷1.0. Изменится ли угол наклона градуировочного графика с изменением толщины кюветы?

13. Величина пропускания анализируемого раствора фурацилина при $\lambda = 440$ нм и толщине кюветы 10 мм равна 53.1 %. После добавления к 10.0 мл этого раствора 1.0 мл стандартного раствора фурацилина с концентрацией 0.10 мг/мл величина T уменьшилась до 31.3 %. Рассчитать концентрацию (мг/мл) и массу фурацилина в 250 мл анализируемого раствора.

14. Рассчитать массовую долю меди в препарате, если навеску препарата массой 1.00 г растворили в мерной колбе вместимостью 250 мл в присутствии избытка 8-оксихинолина и величина пропускания полученного раствора при $\lambda = 410$ нм и толщине поглощающего слоя 30 мм составила 21.1 %. Молярный

коэффициент поглощения комплекса меди с 8-оксихинолином равен $5200 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$.

15. Рассчитать молярный, массовый и удельный коэффициенты поглощения хромата калия, если относительная оптическая плотность ($A_{\text{отн}}$) $2.65 \cdot 10^{-3}$ М раствора K_2CrO_4 , измеренная в кювете толщиной 20 мм при $\lambda = 372$ нм по отношению к его $1 \cdot 10^{-3}$ М раствору сравнения, равна 0.58.

59. Величина пропускания анализируемого раствора рибофлавина при $\lambda = 315$ нм и толщине кюветы 10 мм равна 53.1 %. После добавления к 10.0 мл этого раствора 1.0 мл стандартного раствора рибофлавина с концентрацией $2.65 \cdot 10^{-4}$ моль/л величина T уменьшилась до 42.7 %. Рассчитать концентрацию и массу рибофлавина ($M = 376$ г/моль) в 250 мл анализируемого раствора. Чему равны значения массового, молярного и удельного коэффициентов поглощения рибофлавина при данной длине волны?

16. Во сколько раз уменьшится интенсивность электромагнитного излучения при прохождении его через $2.5 \cdot 10^{-5}$ М раствор вещества в кювете толщиной 10 мм, если молярный коэффициент поглощения вещества $5000 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$? Рассчитать величины оптической плотности и пропускания исследуемого раствора.

17. При определении железа методом дифференциальной фотометрии относительная оптическая плотность раствора сульфосалицилатного комплекса железа состава 1:1, измеренная при $\lambda = 410$ нм в кювете толщиной 50 мм, равна 0.29. Раствор сравнения содержит 0.0576 мг Fe в 50.0 мл раствора. Рассчитать концентрацию железа и его массу в 250 мл анализируемого раствора, если молярный коэффициент поглощения комплекса в этих условиях равен $3000 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$.

18. Границы пропускания растворителей ($\lambda_{\text{пр}}$) при толщине поглощающего слоя (кюветы) $l = 1$ см составляют:

Растворитель	вода	хлороформ	толуол	этанол	ацетон
$\lambda_{\text{пр}}$, нм	185	245	280	210	320

Какие из этих растворителей нельзя применять при анализе 2-аминопиримидина, в спектре которого имеется полоса поглощения

с $\lambda_{\max} = 225$ нм и почему? Величина пропускания водного раствора 2-аминопиримидина с концентрацией 0.010 мг/мл, измеренная при $\lambda = 225$ нм в кювете с $l = 10$ мм, равна 21.6 %. Рассчитать массовый, молярный и удельный коэффициенты поглощения 2-аминопиримидина ($M = 95$ г/моль) при данной длине волны.

19. Во сколько раз уменьшится интенсивность электромагнитного излучения при его прохождении через $2 \cdot 10^{-5}$ М раствор вещества в кювете толщиной 20 мм, если молярный коэффициент поглощения вещества 5000 моль $^{-1}$ ·л·см $^{-1}$? Рассчитать величины оптической плотности и пропускания исследуемого раствора.

20. Величина пропускания анализируемого раствора рутина (витамин Р) при толщине кюветы 1 см равна 53.1 %. После добавления к 10.0 мл этого раствора 3.0 мл стандартного раствора рутина с концентрацией $1.65 \cdot 10^{-4}$ моль/л величина T уменьшилась до 45.2 %. Рассчитать концентрацию и массу рутина ($M = 610$ г/моль) в 250 мл анализируемого раствора. Чему равны значения молярного, массового и удельного коэффициентов поглощения рутина?

21. При определении перманганата калия в концентрированном растворе методом дифференциальной фотометрии в качестве раствора сравнения был выбран раствор перманганата калия с концентрацией 0.040 мг/мл. Измеренные относительные оптические плотности анализируемого ($A_{\text{отн,х}}$) и стандартного ($A_{\text{отн,ст}}$) растворов оказались равны 0.310 и 0.635, соответственно. Рассчитать содержание перманганата калия (мг/мл) в анализируемом растворе, если его концентрация в стандартном растворе составляет 0.080 мг/мл.

22. Оптическая плотность анализируемого раствора рибофлавина при $\lambda = 315$ нм и толщине кюветы 1 см равна 0.275. После добавления к 5.0 мл этого раствора 0.50 мл стандартного раствора рибофлавина с концентрацией $2.65 \cdot 10^{-4}$ моль/л величина A увеличилась до 0.370. Рассчитать концентрацию и массу рибофлавина ($M = 376$ г/моль) в 250 мл анализируемого раствора. Чему равны значения массового, молярного и удельного коэффициентов поглощения рибофлавина при данной длине волны?

23. Во сколько раз уменьшится интенсивность электромагнитного излучения при прохождении его через $5 \cdot 10^{-5}$ М раствор вещества в кювете толщиной 10 мм, если молярный коэффициент поглощения вещества $4500 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$? Рассчитать величины оптической плотности и пропускания исследуемого раствора.

24. Оптическая плотность стандартного раствора фурацилина с концентрацией 0.025 мг/мл при $\lambda = 440$ нм и толщине кюветы 1 см составила 0.324. Рассчитать концентрацию фурацилина (мг/мл) и его массу в 50 мл анализируемого раствора, если при его фотометрировании в тех же условиях получено значение $A = 0.486$.

25. Для определения меди в препарате из навески его массой 0.325 г после растворения и обработки избытком аммиака было получено 250 мл окрашенного раствора, оптическая плотность которого в кювете с толщиной слоя 20 мм при $\lambda = 620$ нм равна 0.254. Рассчитать массовую долю меди в препарате, если молярный коэффициент поглощения аммиаката меди равен $120 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$.

26. Границы пропускания растворителей ($\lambda_{\text{пр}}$) при толщине поглощающего слоя (кюветы) 1 см составляют:

Растворитель	вода	хлороформ	толуол	этанол	ацетон
$\lambda_{\text{пр}}$, нм	185	245	280	210	320

Какие из этих растворителей нельзя применять при анализе левомицетина, в спектре которого имеется полоса поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 280$ нм и почему? Величина пропускания водного раствора левомицетина с концентрацией 0.0159 мг/мл, измеренная при $\lambda = 280$ нм в кювете с $l = 10$ мм, равна 21.6 %. Рассчитать массовый, молярный и удельный коэффициенты поглощения левомицетина ($M = 323$ г/моль) при данной длине волны.

27. При фотометрическом анализе концентрированного раствора перманганата калия методом дифференциальной фотометрии в качестве раствора сравнения был выбран стандартный раствор KMnO_4 с концентрацией 0.060 мг/мл. При построении градуировочного графика при $\lambda = 530$ нм были получены следующие результаты:

C_{KMnO_4} , МГ/МЛ	0.020	0.040	0.060	0.080	0.10
$A_{\text{отн}}$	-0.60	-0.30	0	0.30	0.60

Построить градуировочный график и определить концентрацию перманганата калия в растворе, если измеренная относительная оптическая плотность ($A_{\text{отн}}$) этого раствора равна 0,43. Рассчитать массу KMnO_4 в 250 мл анализируемого раствора.

28. Пропускание испытуемого раствора 35 %. Какова его оптическая плотность?

29. Рассчитайте молярный и удельный коэффициенты светопоглощения, если молекулярная масса вещества 358, оптическая плотность раствора 0.6, концентрация раствора 1 г/л, размер кюветы 1 см.

30. Оптическая плотность стандартного раствора концентрации 5 (моль/л) равна 0.51. Какова концентрация исследуемого раствора, если его оптическая плотность, измеренная в аналогичных условиях, равна 0.7.