

МИНОБРАЗОВАНИЯ РОССИИ

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

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии



Профессор по учебной работе
О.Г. Локтионова
2016 г.

ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Методические указания по выполнению лабораторных работ по физической химии для студентов специальности 04.05.01 Химия, направлений подготовки 18.03.01 Химическая технология и 04.03.01 Химия

УДК 541.12

Составитель Е.В. Агеева

Рецензент

К.х.н., доцент, доцент каф. ФХ и ХТ С.Д. Пожиданова

Оптические методы анализа : методические указания по выполнению лабораторных работ по физической химии / Юго-Зап. гос. ун-т; сост. Е.В. Агеева. Курск, 2016. 24 с.

Приведены методы исследования, рекомендации по подготовке и проведению лабораторных работ по оптическим методам анализа, описания используемых приборов, а также обработка полученных результатов.

Методические указания соответствуют требованиям программ по дисциплине «Физическая химия».

Предназначены для студентов специальности 04.05.01 Химия, направлений подготовки 18.03.01 Химическая технология и 04.03.01 Химия

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать 4.09.16 Формат 60x84 1/16.

Усл. печ. л. 12 Уч.-изд. л. 11 Тираж 50 экз. Заказ 322 Бесплатно
Юго-Западный государственный университет,
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
Лабораторная работа № 1. <i>«Идентификация органических соединений с помощью рефрактометрии»</i>	5
Лабораторная работа № 2. <i>«Определение состава водно-органического раствора с помощью рефрактометрии»</i>	11
Лабораторная работа № 3. <i>«Спектры поглощения. Изучение и применение закона Ламберта-Бугера-Бера»</i>	12
Лабораторная работа № 4. <i>«Изучение условий фотометрического определения железа с нитрозо-р-солью»</i>	18
Лабораторная работа № 5. <i>«Изучение спектров поглощения редкоземельных элементов»</i>	20
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	24

Введение

В методических указаниях излагаются требования к подготовке и проведению лабораторных работ, написанию отчета в плане его построения и оформления. В методику включена теоретическая вводная часть, описание используемого в работе оборудования, принцип его работы, порядок выполнения эксперимента, методы обработки и анализа полученных результатов работы.

Работы предназначены для закрепления теоретических знаний по физической химии, освоения методов физико-химического исследования, получения навыков математической обработки экспериментальных данных и объяснения выявленных закономерностей.

Требования к отчету к лабораторным работам по физической химии

Отчет должен содержать:

- 1) название и цель работы;
- 2) используемые приборы и оборудование;
- 3) физико-химические методы анализа;
- 4) описание объекта исследования;
- 5) методика выполнения эксперимента с указанием конкретных действий;
- 6) таблицы, графики, оформленные в соответствии с ГОСТ;
- 7) полученные результаты с оценкой погрешности измерения;
- 8) вывод.

Лабораторная работа №1. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ПОМОЩЬЮ РЕФРАКТОМЕТРИИ

Цель работы: приобрести навыки работы на рефрактометре; определить плотность и молярную рефракцию органического соединения; используя справочные данные, определить органическое соединение.

Оборудование: рефрактометр ИРФ-454 Б2М, аналитические весы, пикнометры, пипетки, стеклянные палочки.

Теоретическая часть.

Все молекулы могут быть разделены на 2 типа: полярные и неполярные. Если поместить молекулу во внешнее электрическое поле или электрическое поле соседней полярной молекулы, то легко подвижные электроны даже неполярной молекулы претерпевают некоторое смещение, в результате чего появляется наведенный или индуцированный дипольный момент.

Смещение электронов, атомов, ориентация молекул в электрическом поле называется поляризацией. Величина поляризации (P) зависит от способности молекул к поляризации и характеризуется поляризуемостью (A). Поляризация молекул складывается из электронной, атомной и ориентационной поляризации

$$P = P_{эл} + P_{ат} + P_{ор}.$$

Поляризуемость молекулы аналогично равна:

$$A = A_{эл} + A_{ат} + A_{ор}.$$

Поляризация диэлектрика рассчитывается по уравнению Дебая:

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d}, \quad (1)$$

где ε - диэлектрическая проницаемость диэлектрика, M - молекулярный вес вещества, d - плотность диэлектрика.

Электронная и атомная поляризуемости от температуры не зависят. Ориентационная поляризуемость обратно пропорциональна абсолютной температуре, т.к. хаотическое тепловое движение молекул нарушает ориентацию.

Зависимость поляризации от температуры выражается уравнением:

$$\Pi = \frac{4}{3} \pi N A_{эл} + \frac{4}{3} \pi N A_{ат} + \frac{4}{3} \pi N \frac{\mu^2}{3kT}, \quad (2)$$

где N - число Авогадро, k - постоянная Больцмана, μ - дипольный момент молекулы.

Отсюда

$$A_{оп} = \frac{\mu^2}{3kT} \quad (3)$$

Поляризация неполярных молекул ($\mu=0$) от температуры не зависит.

При частоте электромагнитных колебаний видимого света из-за большой подвижности электронов сохраняется только электронная поляризация. Тогда

$$\Pi = \Pi_{эл} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}. \quad (4)$$

Молярная рефракция представляет собой электронную поляризацию, поэтому можно записать:

$$R_M = \Pi_{эл} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}, \quad (5)$$

где R_M - молярная рефракция, м³/кмоль, n - показатель преломления для лучей видимого света.

Молярная рефракция равна сумме объемов молекул одного моля вещества. Объем обладает свойством аддитивности, т.е. объем целого равен сумме всех объемов его составных частей, поэтому молярная рефракция обладает свойством аддитивности:

$$R_M = \sum m R_{ат} + \sum m R_{цикл} + \sum m R_{кратных\ связей}, \quad (6)$$

где $R_{ат}$ - атомная рефракция, $R_{цикл}$ - рефракция циклов, $R_{кратных\ связей}$ - рефракция кратных связей, m - число атомов, циклов, кратных связей. Рефракции атомов, циклов, кратных связей табулированы и приводятся в справочниках.

Удельной рефракцией называется рефракция, отнесенная к одному килограмму вещества:

$$R_{уд} = r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}, \quad (7)$$

Удельную рефракцию используют для работы с растворами. При этом, для раствора вещества 1 в растворителе 2 можно записать

$$r_{1,2} = r_1x + r_2(1-x), \quad (8)$$

где $r_{1,2}$ - удельная рефракция раствора, r_1 - удельная рефракция растворенного вещества, r_2 - удельная рефракция растворителя, x - весовая доля растворенного вещества.

Из уравнений (7) и (8) следует

$$\frac{n_{1,2}^2 - 1}{n_{1,2}^2 + 2} \cdot \frac{1}{d_{1,2}} = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{x}{d_1} + \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \cdot \frac{(1-x)}{d_2} \quad (9)$$

где $n_{1,2}$ - показатель преломления раствора, n_{12} - показатель преломления растворителя, $d_{1,2}$ - плотность раствора, d_1 - плотность растворителя.

Для определения структуры твердых веществ вычисляют удельную рефракцию растворенного вещества, затем путем умножения r на молекулярный вес находят молярную рефракцию.

Плотность жидкого вещества или раствора d определяют с помощью пикнометра:

$$d = \frac{g_{в-ва} - g_0}{g_{H_2O} - g_0} \cdot d_{H_2O}, \quad (10)$$

где $g_{в-ва}$ - вес пикнометра с исследуемым веществом, g_0 - вес пустого пикнометра.

Порядок работы с рефрактометром.

Схема используемого в работе рефрактометра для определения показателя преломления жидких веществ представлена на рисунке 1.

К работе с рефрактометром допускаются лица, усвоившие необходимый инструктаж. Порядок работы на приборе включает:

1. Установку нуля-пункта рефрактометра по дистиллированной воде. Граница светотени должна находиться на делении 1,33299. Для установки нуля-пункта надо:

- промыть камеру 6 дистиллированной водой и насухо вытереть льняной салфеткой;

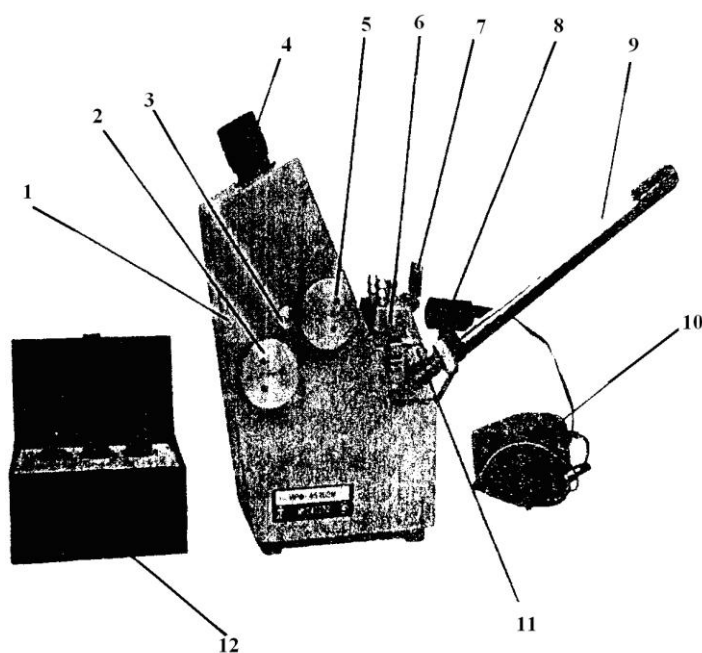
- оплавленным концом стеклянной палочки нанести на плоскость измерительной призмы одну-две капли дистиллированной воды и закрыть крышку камеру 6;

- закрыть заслонку 7 и откинуть зеркало;

- вращением маховика 2 границу светотени установить в поле зрения окуляра 4;
- вращением маховика 5 установить резкость границ светотени;
- вращением маховика 2 установить границу светотени точно на перекрестие и по шкале показателей преломления снять отсчет.

2. Измерение показателя преломления исследуемого образца проводят аналогично измерению показателя преломления дистиллированной воды при установке нуля-пункта. После совмещения границы светотени с перекрестием сетки производят отсчет по шкале показателей преломления. Измерение необходимо проводить 3 раза. Среднее арифметическое трех обсчетов является конечным результатом измерений.

3. После проведения измерений протереть камеру, промыть, досуха вытереть. Плавно закрыть крышку камеры.



- 1- корпус; 2 - маховик; 3 - заглушка; 4- окуляр; 5 - маховик; 6 - камера осветительной призмы; 7 - заслонка; 8 - осветитель; 9 - термометр; 10 - блок питания; 11 - оправа измерительной призмы; 12 – упаковка

Рисунок 1 – Рефрактометр ИРФ-454 Б2М

Порядок выполнения работы

1. Изучить порядок выполнения эксперимента и тщательно ознакомиться с правилами работы на рефрактометре и аналитических весах.

2. Получить допуск к работе и задание на выполнение эксперимента.

3. Определить показатель преломления жидких органических веществ на рефрактометре.

4. Определить плотность вещества с помощью пикнометра. Для этого определить массу пустого пикнометра g_0 , массу пикнометра с исследуемой жидкостью $g_{в-ва}$ и массу пикнометра с жидкостью известной плотности, в данном случае с водой g_{H_2O} .

5. Рассчитать удельную и молярную рефракцию вещества.

6. Определив рефракцию, плотность и показатель преломления вещества экспериментально, сравнить полученные значения с табличными, используя при этом визуальную информацию о состоянии вещества (цвет, запах) и познания в области органической химии. Сделать предварительные выводы о структуре вещества, выписывая из справочника вещества, близкие по значениям указанных параметров.

7. Вычислить по правилу аддитивности рефракцию веществ и определить его структуру окончательно.

8. Полученные результаты оформить в виде таблиц 1, 2, 3.

9. Привести рабочее место в порядок и приступить к оформлению отчета.

Таблица 1 - Результаты определения показателя преломления n и плотности $d_{в-ва}$

Показатель преломления, n		Результаты определение плотности раствора				
Результаты трех измерений	$n_{ср}$	g_0 , Г	$g_{в-ва}$, Г	g_{H_2O} , Г	d_{H_2O} , Г/мл	$d_{в-ва}$, Г/мл

Таблица 2 - Результаты предварительного определения структуры вещества (по справочным данным) с близкими значениями n и d_{6-6a}

Вещество	Молекулярный вес вещества, М	Справочные значения		Расчетные значения		Относительная ошибка	
		n	d_{6-6a}	n	d_{6-6a}	Δn	Δd_{6-6a}

Таблица 3 - Определение рефракции вещества R_M

Вещество	Значение R_M	
	по правилу аддитивности	по экспериментальным данным

Контрольные вопросы

1. Поляризация и поляризуемость молекул. Назовите их составляющие.
2. Механизм возникновения электронной, атомной, ориентационной поляризации.
3. Формула Дебая для расчета поляризации. В каких единицах измеряется поляризация.
4. Зависимость поляризации от температуры. Поляризация каких веществ не зависит от температуры?
5. Как определяется поляризация под действием светового излучения?
6. Что такое рефракция молекул?
7. Как зависит рефракция от агрегатного состояния?
8. Покажите, что рефракция обладает свойством аддитивности. Как из свойств аддитивности определить молярную рефракцию вещества?
9. Удельная рефракция и ее связь с молярной рефракцией.
10. Методика определения плотности вещества по известной плотности другого вещества.
11. Порядок работы на рефрактометре.
12. Порядок работы при идентификации органических соединений.

Лабораторная работа № 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРА С ПОМОЩЬЮ РЕФРАКТОМЕТРИИ

Цель работы: научиться определять состав водно-органического раствора, используя рефрактометрический метод анализа.

Оборудование: рефрактометр ИРФ-454 Б2М, аналитические весы, пикнометры, пипетки, стеклянные палочки.

Порядок выполнения работы

1. Установить нуль-пункт рефрактометра по дистиллированной воде (см. работу № 1).
2. Определить показатель преломления водно-органического раствора неизвестной концентрации.
3. Определить показатель преломления стандартного раствора данного вещества и сравнить его со справочным значением.
4. Приготовить серию калибровочных растворов, путем разбавления заданных количеств стандартного раствора в мерных колбах вместимостью 25 мл.
5. Измерить показатель преломления приготовленных растворов на рефрактометре.
7. Построить градуировочный график в координатах: показатель преломления – концентрация вещества, т.е. $n = f(C)$.
8. Измерить показатель преломления контрольного раствора.
9. По градуировочному графику определить концентрацию контрольного раствора.
10. Привести рабочее место в порядок и приступить к оформлению отчета.

Контрольные вопросы

1. Что является физической основой спектрального анализа?
2. Какие явления на молекулярном уровне определяют существование спектров поглощения веществ?
3. Какими способами можно производить определение концентрации раствора фотоколориметрическим методом? Какой из этих способов использовался в данной лабораторной работе?

4. Как производится построение градуировочного графика?

**Лабораторная работа № 3.
СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ.
ИЗУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ЗАКОНА
ЛАМБЕРТА-БУГЕРА-БЕРА**

Цель работы: приобрести навыки работы на фотоколориметре, изучить спектры поглощения окрашенного раствора, освоить методику снятия спектров поглощения растворов в видимой части спектра, определить оптическую плотность и молярный коэффициент поглощения, проверить применимость закона Ламберта-Бугера-Бера к окрашенному раствору, определить концентрацию раствора по калибровочному графику.

Оборудование: колориметр фотоэлектрический однолучевой (КФО), набор кювет, стеклянные пробирки, штатив, пипетки на 5 и 10 мл.

Теоретическая часть.

Избирательное поглощение вещества в видимом участке спектра вызывает окраску вещества или раствора. Количественная характеристика поглощающей способности оценивается величиной оптической плотности

$$D = \lg(J_0/J) \quad (11)$$

где J - интенсивность светового потока, выходящего из поглощающей среды, J_0 - интенсивность падающего светового потока.

Существуют три метода измерения оптической плотности раствора: визуальный, фотографический, фотоэлектрический. Наиболее распространенным и часто используемым является фотоэлектрический метод. Он основан на превращении энергии монохроматического света, прошедшего через кювету с раствором и растворителем, в электрическую энергию с последующим ее измерением. Визуальный метод основан на сравнении освещенностей в поле зрения окуляра светового потока монохроматического света, прошедшего через кювету с определяемым раствором и раствору с известной концентрацией. Фотографический метод основан на воздействии монохроматического света (из кюветы с растворителем и

раствором) на фотографическую пластинку и последующей оценкой почернения светочувствительной эмульсии.

При прохождении пучка монохроматического света через однородную поглощающую среду происходит уменьшение интенсивности излучения. Ослабление светового потока определяется только числом поглощающих частиц, находящихся на его пути и не зависит от абсолютной величины потока.

Закон Ламберта: каждый тонкий слой постоянной толщины dl внутри однородной окрашенной среды поглощает определенную долю входящего в него светового потока dJ (при $C=const$):

$$-\frac{dJ}{J} = kCdl. \quad (12)$$

Закон Бера: доля поглощенного света dJ данным тонким слоем l пропорциональна числу поглощающих частиц dC , содержащихся в нем и концентрации dC (при $l=const$):

$$-\frac{dJ}{J} = kldC. \quad (13)$$

Закон Ламберта-Бугера-Бера: относительное уменьшение величины светового потока прямо пропорционально концентрации и толщине поглощающего света:

$$D = kCl \quad (14)$$

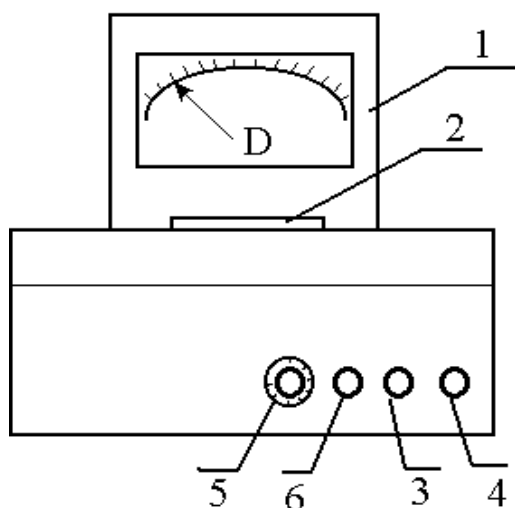
где k - коэффициент пропорциональности или молярный коэффициент поглощения

Закон справедлив:

1. Для монохроматического света.
2. Для сред с постоянным показателем преломления, т.е. для сред, в которых вещество не претерпевает каких-либо изменений.
3. Каждое окрашенное вещество характеризуется индивидуальным спектром поглощения, т.е. поглощает свет одной определенной длины волны.

Порядок работы на колориметре фотоэлектрическом однолучевом (КФО)

Внешний вид используемого в работе КФО представлена на рисунке 2.



1 - измерительная шкала; 2 - крышка кюветного отделения;
 3 - ручка УСТАНОВКА НУЛЯ; 4 - ручка УСТАНОВКА 100;
 5 - ручка выбора поглотителя; 6 – ручка перемещения кювет

Рисунок 2 - Внешний вид прибора

Колориметр предназначен для измерения в отдельных участках диапазона длин волн 315-980 нм, выделяемых светофильтрами, коэффициентов пропускания, оптической плотности жидких растворов и твердых тел, а также для определения концентрации веществ в растворах методом построения графиков. КФО позволяет определять коэффициенты пропускания рассеивающих взвесей, эмульсий и коллоидных растворов. Нормальные условия работы $20 \pm 5^\circ\text{C}$.

Принцип измерения коэффициентов пропускания состоит в том, что на фотоприемник направляются поочередно световые потоки, прошедшие через растворитель и раствор и определяется соотношение этих потоков.

В оптический блок входят: осветитель, оправа с оптикой, светофильтры, кюветное отделение, кюветодержатель, фотометрическое устройство с усилителем постоянного тока и элементами регулирования, регистрирующий прибор.

К работе с прибором допускаются лица, усвоившие необходимый инструктаж. Порядок работы на фотоколориметре заключается в следующем:

1. Включить прибор в сеть.
2. Измерения на приборе начинать не менее чем через 15 ми-

нут после включения прибора. В течение этого времени устанавливается стабильный режим работы источника излучения и блока питания.

3. При открытой крышке кюветного отделения рукояткой УСТАНОВКА 0 установить нуль по шкале микроамперметра.

4. При закрытой крышке кюветного отделения с помощью ручки УСТАНОВКА 100 и установить отсчет 100 по шкале измерительного прибора.

Примечание: в случае измерения растворов отсчет 100 выставьте кюветой с растворителем.

5. В кюветное отделение установите измеряемый образец, закройте крышку и снимите отсчет по шкале измерительного прибора.

6. Рабочие поверхности кювет должны перед каждым измерением тщательно протираться. При установке кювет в кюветодержатели нельзя касаться пальцами рабочих участков поверхностей. Наличие загрязнений на рабочей поверхности приводит к получению неверных результатов.

7. При замене в процессе работы одного поглотителя на другой, измерения проводить не ранее чем через 1 мин после смены поглотителя.

8. Не рекомендуется выключать прибор при непродолжительных перерывах в работе.

Порядок выполнения работы.

1. Изучить порядок выполнения эксперимента и тщательно ознакомиться с правилами работы на приборах.

2. Получить допуск к работе и задание на выполнение эксперимента.

3. При определении концентрации вещества в растворе необходимо соблюдать следующую последовательность в работе:

- выбор поглотителя;
- -выбор кюветы;
- -построение градуировочной кривой для данного вещества;
- измерение оптической плотности для исследуемого раствора и определение концентрации вещества в растворе.

3.1. Выбор поглотителя.

Для двух растворов, отличающихся по концентрации на 10-15%, произвести измерения коэффициента пропускания для всех поглотителей (1-5), полученные результаты оформить в виде таблицы 4.

Таблица 4 - Результаты определения оптической плотности

Раствор	Поглотитель	Длина волны, нм	Оптическая плотность раствора, Д	Молярный коэффициент k

По результатам построить кривые поглощения и пропускания - графики зависимости $k = f(\lambda)$ и $D = f(\lambda)$. Тот поглотитель, для которого разница в оптической плотности для этих двух концентраций имеет максимальное значение, нужно выбрать для работы с раствором.

Параметры поглотителей приведены в таблице 5.

Таблица 5 - Длина волны, соответствующая максимуму пропускания

Маркировка поглотителя	1	2	3	4	5	6
Длина волны, нм	415±10	500±10	530±10	600±10	630±10	-

Шестой поглотитель - неизбирательный.

3.2. При выборе длины кюветы нужно руководствоваться тем принципом, что минимальная погрешность определения концентрации будет при значении оптической плотности 0,4, поэтому при работе на приборе нужно работать вблизи указанного значения оптической плотности.

Для определения длины кюветы требуется измерить оптическую плотность раствора одной определенной концентрации, применяя кюветы разной длины и используя выбранный в п.3.1. поглотитель. Полученные результаты внести в таблице 6.

Таблица 6 - Результаты измерения оптической плотности при использовании кювет разной длины

Длина кюветы, мм	50	30	20	10	5	3
Объем, мл	20	14	9	5	2,3	1,4
Оптическая плотность, D						
Молярный коэффициент k						

Если полученное значение оптической плотности составляет 0,3 -0,5, то данную кювету можно использовать для работы. Для интенсивно окрашенных растворов обычно пользуются кюветами с малой рабочей длиной (10 мм), для слабоокрашенных растворов работайте с кюветами с большой длиной волны (50 мм).

3.3. Для построения калибровочной кривой требуется приготовить ряд растворов исследуемого вещества с известными концентрациями. Измерить оптическую плотность раствора при выбранной длине волны, отвечающей максимуму поглощения, и используя выбранную в п.3.2. кювету.

Построить график зависимости $D = f(C)$. Вычислить молярный коэффициент поглощения по результатам каждого измерения.

Внести полученные значения в таблицу 7.

Таблица 7 - Исходные данные для построения калибровочной кривой

Концентрация раствора	Оптическая плотность, D	Молярный коэффициент k

3.4. Для определения концентрации вещества в исследуемых растворах налить его в ту же кювету, для которой построена калибровочная кривая, включить тот же поглотитель и измерить значение оптической плотности. Затем по калибровочной кривой найти концентрацию, соответствующую измеренному значению оптической плотности.

4. Для проверки закона Бугера-Бера воспользоваться данными таблиц 6,7 и зависимостями $D = f(C)$ и $D = f(l)$. Проверить пропорциональность оптической плотности концентрации раствора и тол-

щине пропускающего слоя. По графикам найти среднее значение молярного коэффициента поглощения (как тангенс угла наклона прямых).

На основе эксперимента сделать вывод о соблюдении или не соблюдении закона.

Контрольные вопросы.

1. Методы измерения оптической плотности растворов.
2. Устройство и принцип работы прибора.
3. Порядок работы на приборе.
4. Законы поглощения света.
5. Закон Ламберта-Бугера-Бера. Причины отклонения от него.
6. Молекулярные спектры. Их характеристика и практическое значение.

Лабораторная работа № 4. ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА С НИТРОЗО-Р-СОЛЬЮ

Цель работы: нахождение оптимальных условий фотоколориметрического определения железа с нитрозо-р-солью: оптимальный интервал значений рН, рабочая длина волны, время, необходимое для развития окраски; определение концентрации вещества.

Оборудование: колориметр фотоэлектрический однолучевой (КФО), набор кювет, стеклянные пробирки, штатив, пипетки на 5 и 10 мл, мерные колбы.

Порядок выполнения работы.

Железо (II) с нитрозо-р-солью (динатриевая соль 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты) в водных растворах образует растворимое комплексное соединение зеленого цвета. Соотношение железо : нитрозо-р-соль в комплексе составляет 1:1 и 1:2.

1. Изучение влияния рН.

1.1. Готовят стандартный раствор железа, содержащий 10 мкг Fe в 1 мл, растворением навески соли Мора с добавлением серной кислоты. Стандартный раствор Fe предварительно в стаканчике нейтрализуют по каплям NH_4OH до рН = 4.5 – 5.0.

1.2. 5 мл полученного раствора железа помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, приливают 20 мл буферного аммонийно-ацетатного раствора с известным значением рН и 1 мл 1%-го раствора нитрозо-р-соли, разбавляют раствор до метки.

1.3. Через 10 минут снимают спектры поглощения растворов на колориметре относительно воды (см. работу № 3). Одновременно снимают спектры контрольных растворов, содержащих все реактивы, кроме железа.

1.4. На основании сравнения спектров выбирают для дальнейшей работы длину волны и значение рН.

2. Изучение влияния времени выдержки растворов.

2.1. В мерную колбу вместимостью 50 мл вносят 5.0 мл стандартного раствора железа, 20 мл буферного аммонийно-ацетатного раствора с выбранным значением рН, приливают 1 мл 1%-го раствора нитрозо-р-соли, разбавляют до метки водой, перемешивают.

2.2. Измеряют оптическую плотность на КФО (см. работу 3) с использованием светофильтра, пропускание которого соответствует минимуму светопоглощения раствором комплекса. Измерение оптической плотности производят через 3, 5, 10, 15 и 20 минут после сливания всех растворов реактивов.

2.3. Строят график зависимости оптической плотности от времени.

2.4. На основании сравнения полученных данных выбирают для дальнейшей работы время, необходимое для полного развития окраски.

3. Построение градуировочного графика.

3.1. В мерные колбы вместимостью 50 мл вносят 1.0; 3.0; 5.0; 7.0; 9.0; 10.0 мл стандартного раствора железа, приливают по 20 мл буферного раствора, по 1 мл 1%-го раствора нитрозо-р-соли, разбавляют раствор до метки.

3.2. Измеряют оптическую плотность через выбранный интервал времени и при выбранном светофильтре.

3.3. Строят градуировочный график.

3.4. Измеряют оптическую плотность контрольного раствора.

3.5. Находят содержание железа по градуировочному графику.

Контрольные вопросы.

1. Точность и чувствительность спектрофотометрического анализа.
2. Погрешности спектрофотометрических измерений. Ошибки вследствие нарушения закона Бугера-Ламберта-Бэра.

Лабораторная работа № 5. ИЗУЧЕНИЕ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Цель работы: провести качественный и количественный анализ индивидуальных растворов редкоземельных элементов.

Оборудование: спектрофотометр (СФ-46), набор кювет, стеклянные пробирки, штатив, пипетки на 5 и 10 мл.

Теоретическая часть.

Растворы различных соединений характеризуются различной зависимостью светопоглощения от длины волны падающего света (спектр поглощения). Наличие характерных максимумов или минимумов в спектре позволяет сделать заключение о качественном составе раствора. Заключение о концентрации вещества в растворе можно сделать на основании измерения оптической плотности в максимуме светопоглощения (λ_{\max}). Если известно значение молярного коэффициента поглощения, то расчет молярной концентрации производят с использованием закона Бугера – Ламберта – Бера.

Растворы солей большинства редкоземельных элементов при визуальном рассмотрении бесцветны. Однако при изучении поглощения таких растворов в монохроматическом свете обнаруживаются четкие максимумы, положение которых точно соответствует природе элемента.

Порядок работы на спектрофотометре СФ-46

В основу работы спектрофотометра СФ-46 положен принцип измерения отношения двух световых потоков: потока, прошедшего через исследуемый образец, и потока, падающего на исследуемый образец (или прошедшего через контрольный образец).

Внешний вид спектрофотометра приведен на рисунке 3.

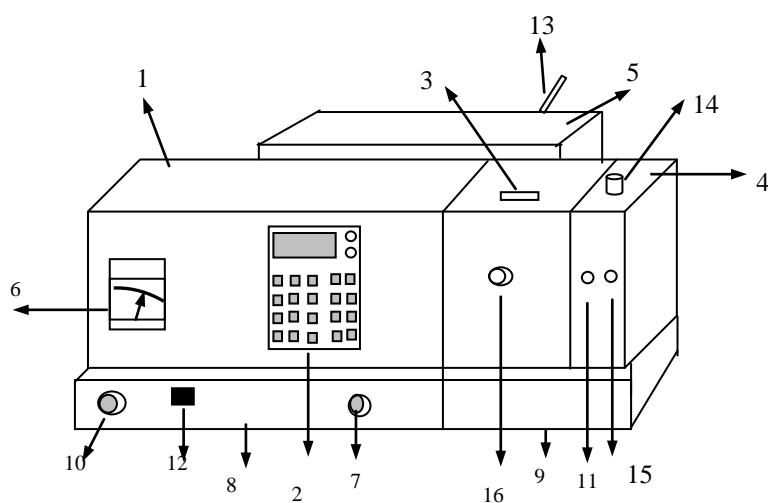


Рисунок 3 - Внешний вид спектрофотометра СФ-46

СФ-46 состоит из монохроматора 1, микропроцессорной системы (МПС) 2, кюветного отделения 3, камеры 4 с фотоприемниками и усилителем и осветителя 5 с источниками излучения и стабилизатором.

Оптические и механические детали, входящие в монохроматор и закрытые защитным кожухом, блок питания МПС, а также отсчетное устройство 6 установки длин волн и переключатель 7 щели расположены на основании 8. К этому основанию жестко крепится дополнительное основание 9, несущее на себе съемные части спектрофотометра – кюветное отделение и камеру с фотоприемниками и усилителем.

Дифракционная решетка установлена на столике, который может поворачиваться вокруг вертикальной оси при вращении рукоятки 10. Движение от рукоятки передается шкиву, сидящему на одной оси с отсчетным устройством 6 установки длин волн. На той же оси находится цилиндрическая шестерня, передающая движение отсчетного устройства установки длин волн винту с гайкой; в плоскость гайки упирается регулировочный винт рычага, жестко соединенного со столиком решетки; движение гайки передается рычагу, который поворачивает столик с решеткой, осуществляя, таким образом, сканирование спектра.

1. Включение спектрофотометра

1. 1. Закройте фотоэлемент, поставив рукоятку 11 шторы в положение ЗАКР, и рукояткой 7 установите ширину щели 0.15 нм.

1. 2. Нажмите кнопку СЕТЬ, после чего должна загореться сигнальная лампа СЕТЬ, и нажмите клавишу ПУСК на клавиатуре МПС, после чего должна высветиться запятая на табло МПС.

1. 3. При установке рычага 12 в положение «Н» лампа накаливания загорается сразу после нажатия кнопки СЕТЬ, при установке рычага 13 в положение «D» дейтериевая лампа загорается автоматически после минутного прогрева.

1. 4. Стабильная работа спектрофотометра обеспечивается через полчаса после его включения.

1. 5. Выключение спектрофотометра производите нажатием кнопки СЕТЬ.

2. Подготовка к измерению

2. 1. Включите спектрофотометр.

2. 2. Установите в держатель от одного до трех исследуемых образцов, в четвертую позицию держателя может быть установлен контрольный образец. Установите держатель на каретку в кюветное отделение.

2. 3. Установите требуемую длину волны, вращая рукоятку длин волн в сторону увеличения длин волн. Если при этом шкала повернется на большую величину, то возвратите ее назад на 5 – 10 нм, и снова подведите к требуемому делению.

2. 4. Установите рукояткой 14 и рычагом 13 в рабочее положение фотоэлемент и источник излучения, соответствующие выбранному спектральному диапазону измерения.

2. 5. Перед каждым новым измерением, когда неизвестна величина выходного напряжения, устанавливайте ширину щели 0.15 нм во избежание засвечивания фотоэлементов.

2. 6. Снимите показания при плотно закрытой крышке кюветного отделения. Открывайте крышку кюветного отделения только при установленной рукоятке переключения шторы в положение ЗАКР.

3. Измерение коэффициента пропускания

3. 1. Установите рукоятку 11 положение ЗАКР.

3. 2. Нажмите клавишу «Ш(0)», при этом на фотометрическом табло высветится значение сигнала в вольтах, пропорциональное значению темного тока фотоэлемента.

3. 3. Установите рукояткой 15 НУЛЬ на фотометрическом табло числовое значение в диапазоне от 0.05 до 0.1. Показания с табло снимайте, нажимая клавишу «Ш(0)» до появления показания, отличающегося от предыдущего не более чем на 0.001. Последнее показание заносится в память МПС и остается там до следующего нажатия клавиши «Ш(0)».

3. 4. Установите на пути потока излучения контрольный образец, перемещая каретку рукояткой 16. При отсутствии контрольного образца измерение будет проводиться относительно воздуха.

3. 5. Установите рукоятку 11 переключения шторки в положение ОТКР.

3. 6. Нажмите клавишу «К(1)» и снимите показание с фотометрического табло. Слева на табло высвечивается индекс «1». Оно должно быть в пределах 0.5 – 5.0. При показании меньше 0.5 следует увеличить ширину щели.

3. 7. Нажмите клавишу «τ(2)», при этом на фотометрическом табло должно появиться показание 100.0 ± 0.1 , и слева индекс «2». Если показание имеет другое значение, необходимо еще раз ввести значение сигнала сравнения, нажав клавишу «К(1)».

3. 8. Нажмите клавишу «Ц/Р», при этом должно наблюдаться свечение индикатора режима «Ц». Нажмите клавишу «τ(2)». Спектрофотометр переходит в циклический режим измерения, производит измерение образца каждые 5 секунд и высвечивает результат измерения.

3. 9. Установите поочередно на пути потока излучения измеряемые образцы, перемещая каретку рукояткой 16, и при появлении показания, отличающегося от предыдущего не более чем на 0.1, снимите показание с фотометрического табло.

3. 10. При проведении непродолжительных измерений, в течение которых величина темнового тока не меняется, можно не вводить эту величину в память МПС при каждом измерении.

В этом случае все последующие измерения, начиная со второго, следует проводить, начиная с операций п. 3. 4.

4. Определение оптической плотности

4. 1. Выполните операции, указанные в п. п. 3. 1 – 3. 6.

4. 2. Нажмите клавишу «D(5)», при этом на фотометрическом табло должно появиться показание $0.000 + 0.001$, а слева индекс

«5». В режиме определения оптической плотности образца МПС вычисляет оптическую плотность по формуле $D = -\lg \tau$.

4. 3. Выполните операции, указанные в п. п. 3. 8, 3. 9. и снимите показания с фотометрического табло.

Порядок выполнения работы.

Контрольный раствор соли редкоземельного элемента помещают в прямоугольную кювету $l = 1$ см, снимают спектр поглощения этого раствора по отношению к дистиллированной воде на спектрофотометре СФ-46 в интервале длин волн от 220 до 1100 нм. Включение спектрофотометра производится только по разрешению преподавателя или лаборанта. Первоначально измерение производят через каждые 5 – 10 нм, затем в области намечающихся максимумов повторяют исследование спектра через 0.5 – 1 нм. Пользуясь кривыми поглощения растворов солей редкоземельных элементов и табличными значениями, определяют, какой из редкоземельных элементов присутствует в растворе, и вычисляют его концентрацию.

Контрольные вопросы.

3. Качественный спектрофотометрический анализ. Спектры поглощения и пропускания.
4. Количественный спектрофотометрический анализ. Способы определения коэффициента молярной экстинкции.
5. Приборы для спектрофотометрического анализа. Спектрофотометры и фотоэлектроколориметры (типы, устройство).
6. Основные элементы приборов для спектрофотометрического анализа. Источники излучения, светофильтры и монохроматоры, кюветы, приёмники излучения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Основы аналитической химии. Практическое руководство / Под ред. Золотова Ю.А.- М.: Высшая школа, 2001.- 343 с.
2. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. – М.: Высшая школа, 2001. - 527 с.
3. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Равделя А. А., Пономаревой А. М. – СПб.: Спец. Лит., 1999. - 232 с.