

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна
Должность: проректор по учебной работе
Дата подписания: 31.12.2020 13:36:44
Уникальный программный ключ:
0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

1

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

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе

О.Г. Локтионова

31.12.2020 г.

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Методические указания
по выполнению практических работ
для студентов направлений подготовки 18.03.01 Химическая
технология, 04.03.01 Химия и специальностей 04.05.01 Фундамен-
тальная и прикладная химия, 30.05.03 Медицинская кибернетика

Курск 2016

УДК 543.452

Составитель: А.В. Лысенко

Рецензент

Доктор химических наук, профессор *Л.М. Миронович*

Фотометрические методы анализа: методические указания по выполнению практических работ / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: А.В. Лысенко. Курск, 2016, 25 с.: 3 ил., 2 табл. Библиогр.: 22 с.

Содержат теоретические основы по фотометрическим методам анализа. Излагаются методические рекомендации к практическим работам по дисциплине «Физическая химия». Рассмотрены примеры решения типовых задач. Приведены многовариантные задачи и индивидуальные задания

Предназначены для студентов направлений подготовки 18.03.01 Химическая технология, 04.03.01 Химия и специальностей 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия, 30.05.03 Медицинская кибернетика

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать *5.02.16* Форма 60x84 1/16.
Усл. печ. л. *15* Уч.-изд. л. *14* Тираж 100 экз. Заказ. *53* Бесплатно
Юго-Западный государственный университет.
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

Содержание

Теоретические основы	4
Примеры решения типовых задач	7
Многовариантные задачи	15
Индивидуальные задания	16
Список использованных источников	23
Приложение А	24
Приложение Б	25

Теоретические основы

Методы анализа, основанные на поглощении электромагнитного излучения анализируемыми веществами, составляют обширную группу абсорбционных **оптических методов**. При поглощении света атомы и молекулы анализируемых веществ переходят в новое возбужденное состояние. В зависимости от вида поглощающих частиц и способа трансформирования поглощенной энергии различают:

1. **Атомно-абсорбционный анализ**, основанный на поглощении световой энергии атомами анализируемых веществ.

2. **Молекулярный абсорбционный анализ**, т.е. анализ поглощения света молекулами анализируемого вещества в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра (спектрофотометрия, фотокolorиметрия, ИК-спектроскопия).

3. **Анализ поглощения и рассеяния световой энергии взвешенными частицами анализируемого вещества** (турбидиметрия, нефелометрия).

4. **Люминесцентный (флуориметрический) анализ**, основанный на измерении излучения, возникающего в результате выделения энергии возбужденными молекулами анализируемого вещества.

Все эти методы иногда объединяют в одну группу **спектроскопических или спектрохимических методов анализа**, хотя они и имеют существенные различия.

Фотокolorиметрия и спектрофотометрия основаны на взаимодействии излучения с однородными системами, и их обычно объединяют в одну группу **фотометрических методов анализа**.

Любые вещества поглощают электромагнитные колебания с определенной длиной волны. Некоторые вещества поглощают колебания с длинами волн от 400 до 700 нм (видимый свет) - такие вещества являются окрашенными. На измерении светопоглощения окрашенных веществ в видимой области спектра основан фотометрический анализ; это разновидность молекулярно-абсорбционной спектроскопии. Схеме фотометрического анализа показана на рисунке 1.

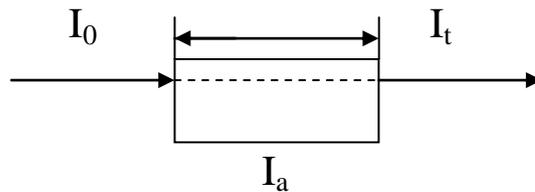


Рисунок 1 - Схема фотометрического анализа

Если пропустить через раствор окрашенного вещества свет с интенсивностью I_0 , то после прохождения через раствор интенсивность уменьшится до I_t . Отношение $I_t/I_0=T$, характеризующее пропускание (поглощение) света и, отнесенное к толщине слоя в 1 см, называется **коэффициентом пропускания**. Эта величина может изменяться от 0 до 1, иногда ее выражают в процентах.

Светопоглощение характеризуют также оптической плотностью A :

$$A=-\lg T \text{ или } A=\lg I_0/I_t, \quad (1)$$

Величина оптической плотности может принимать любые положительные значения от 0 до ∞ ; однако, современные приборы могут регистрировать изменение только от 0 до 2.

Зависимость между оптической плотностью раствора и содержанием в нем окрашенного вещества выражается **законом светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера**:

$$A=\varepsilon \cdot C \cdot l, \quad (2)$$

где l - толщина слоя раствора;

ε - коэффициент поглощения, постоянная величина, зависящая от природы вещества, длины волны и температуры;

C - концентрация раствора.

Если толщина слоя раствора выражена в см, а концентрация в моль/л, ε называют **молярным коэффициентом светопоглощения**.

Закон Бера справедлив только для **монохроматического излучения** (то есть для света с данной длиной волны), для сред с постоянным показателем преломления, а также для таких сред, в которых с изменением концентрации вещества не происходит никаких химических превращений данного вещества.

Молярный коэффициент светопоглощения - мера чувствительности фотометрических методов. Чем больше ε , тем выше чув-

ствительность метода, тем меньшую концентрацию вещества можно определить.

Физический смысл ε : при концентрации $C=1$ моль/л и толщине слоя $l=1$ см $\varepsilon=A$.

Графический смысл ε :

$$\varepsilon = \operatorname{tg} \alpha, \quad (3)$$

где α - угол наклона градуировочного графика зависимости $A=f(C)$.

Молярный коэффициент светопоглощения **зависит от** природы вещества (ауксохромных и хромоформных групп), от природы растворителя, рН среды и длины волны света. Он не зависит от концентрации и толщины поглощающего слоя.

Графическая зависимость между оптической плотностью раствора и длиной волны поглощаемого света называется спектром поглощения. По спектру поглощения выбирают рабочую длину волны для измерения светопоглощения, это обычно длина волны максимального светопоглощения λ_{\max} .

В фотометрическом анализе используют прямые и косвенные методы. **К косвенным** методам относится метод титрования.

В прямых методах используется зависимость аналитического сигнала от природы анализируемого вещества и его концентрации. Эти методы основаны на использовании стандартных образцов и стандартных растворов. Наибольшее распространение получили:

- метод градуировочного графика;
- метод добавок;
- метод дифференциальной фотометрии;
- метод молярного коэффициента поглощения.

Все фотоколориметрические методы анализа основаны на одном общем принципе. Световой поток проходит через кювету (или пробирку), наполненную окрашенным раствором. Прошедший через раствор световой поток воспринимается фотоэлементом, в котором световая энергия превращается в электрическую. Возникающий при этом электрический ток измеряют при помощи чувствительного гальванометра. Как показал А.Г. Столетов: **сила электрического тока, возникающего при действии световой энер-**

гии на фотоэлементе, прямо пропорциональна интенсивности освещения.

Для определения этим методом концентрации исследуемого вещества измеряют оптическую плотность испытуемого раствора ($A_{\text{исп}}$) и эталонного раствора, концентрация которого известна ($A_{\text{этал}}$). Расчёт проводят по формуле

$$C_{\text{исп}} = \frac{A_{\text{исп}}}{A_{\text{этал}}} \cdot C_{\text{этал}} \quad (4)$$

Основными преимуществами фотоколориметрических методов измерения интенсивности является быстрота и легкость определений при высокой точности

Примеры решения типовых задач

Пример 1. При фотометрическом определении титана с хромотроповой кислотой в растворе, содержащем 0,45 мкг титана в 1 мл, в кювете с толщиной слоя 5 см было получено отклонение по шкале гальванометра 90 мка. Для падающего светового потока отклонение по шкале гальванометра было 155 мка.

Определить молярный коэффициент поглощения окрашенного соединения, в котором на атом титана приходится молекула хромотроповой кислоты.

Решение. Для решения используем уравнение Бугера - Ламберта - Бера

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot l \cdot c} \text{ или } \lg I_0 - \lg I = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

Рассчитываем концентрацию титана (в моль/л):

$$c = \frac{0,45 \cdot 10^{-6} \cdot 10^3}{47,9} = 0,94 \cdot 10^{-5}$$

где 47,9 – молярная масса титана.

Из приведенного выше уравнения получаем:

$$\varepsilon = \frac{\lg I_0 - \lg I}{l \cdot c} = \frac{\lg 155 - \lg 90}{5 \cdot 0,94 \cdot 10^{-5}} = \frac{2,19 - 1,95}{4,7 \cdot 10^{-5}} = \frac{0,24}{4,7 \cdot 10^{-5}}$$

$$\varepsilon = 5 \cdot 10^3$$

Ответ: молярный коэффициент поглощения окрашенного соединения, в котором на атом титана приходится молекула хромотроповой кислоты, равен $5 \cdot 10^3$.

Пример 2. Молярный коэффициент поглощения комплекса бериллия с ацетилацетоном в хлороформе для волны 295 нм равен 31600.

Какое минимальное содержание бериллия (в %) можно определить в навеске 1 г, растворенной в 50 мл, в кювете с толщиной слоя 5 см, принимая минимальный отсчет по шкале оптической плотности фотоколориметра 0,025? В окрашенном соединении на атом бериллия приходится молекула ацетилацетона.

Решение. Применяя закон Бугера-Ламберта-Бера, получаем:

$$\lg \frac{I_0}{I} = D = 0,025 = 31600 \cdot 5 \cdot c$$
$$c = \frac{0,025}{31600 \cdot 5} = 1,58 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Рассчитываем содержание бериллия (в г/50 мл):

$$\frac{1,58 \cdot 10^{-7} \cdot 9,01 \cdot 50}{1000} = 7,15 \cdot 10^{-8}$$

где 9,01 - молярная масса бериллия.

Отсюда, содержание бериллия (в %) равно

$$\frac{7,15 \cdot 10^{-8} \cdot 10^2}{1} = 7,15 \cdot 10^{-6} \%$$

Ответ: минимальное содержание бериллия составляет $7,15 \cdot 10^{-6} \%$.

Пример 3. На однолучевом фотоколориметре для падающего светового потока отсчет по шкале гальванометра был 100 делений. Для стандартного 0,00500 М раствора комплекса меди с избытком аммиака отсчет по шкале гальванометра был 85,8 делений.

Определить концентрацию меди (в мкг/мл) в растворе, если для него отсчет по шкале гальванометра равен 93,5 деления. Оценить точность определения, если точность отсчета по шкале гальванометра 0,5 деления

Решение. Составляем два уравнения по закону Бугера-Ламберта-Бера:

для стандартного раствора

$$\varepsilon \cdot l \cdot 0,00500 = \lg 100 - \lg 85,8 = 2 - 1,933 = 0,067$$

для исследуемого раствора

$$\varepsilon \cdot l \cdot c_x = \lg 100 - \lg 93,5 = 2 - 1,971 = 0,029$$

Разделив эти уравнения одно на другое, получаем:

$$\frac{0,067}{0,029} = \frac{0,00500}{c_x}$$

$$c_x = \frac{0,00500 \cdot 0,029}{0,067} = 0,00217 \text{ моль/л}$$

Рассчитываем концентрацию меди (вмкг/мл):

$$\frac{0,00217 \cdot 63,5 \cdot 10^6}{10^3} = 137 \text{ мкг/мл}$$

где 63,5 – молярная масса меди.

Рассчитываем возможную ошибку методом границ. Минимальное значение концентрации соответствует минимальному возможному значению отсчета для стандартного раствора и максимальному возможному отсчету для исследуемого раствора; для максимального значения - наоборот. Следовательно, получаем серию расчетов:

для минимального значения

$$\frac{\lg 100 - \lg 83}{\lg 100 - \lg 94} = \frac{2 - 1,930}{2 - 1,974} = \frac{0,070}{0,026} = \frac{0,00500}{c_{\min}}$$

$$c_{\min} = \frac{0,00500 \cdot 0,032 \cdot 63,5 \cdot 10^6}{0,070 \cdot 10^3} = 118 \text{ мкг/мл}$$

для максимального значения

$$\frac{\lg 100 - \lg 86}{\lg 100 - \lg 93} = \frac{2 - 1,935}{2 - 1,968} = \frac{0,065}{0,032} = \frac{0,00500}{c_{\max}}$$

$$c_{\max} = \frac{0,00500 \cdot 0,032 \cdot 63,5 \cdot 10^6}{0,065 \cdot 10^3} = 156 \text{ мкг/мл}$$

$$\frac{c_{\min} + c_{\max}}{2} = \frac{118 + 156}{2} = 137 \text{ мкг/мл}$$

Ответ: концентрация меди в растворе, для которого отсчет по шкале гальванометра равен 93,5 деления составляет 137 мкг/мл.

Пример 4. При фотометрическом определении железа в воде по реакции с сульфосалициловой кислотой для стандартных растворов были получены следующие данные:

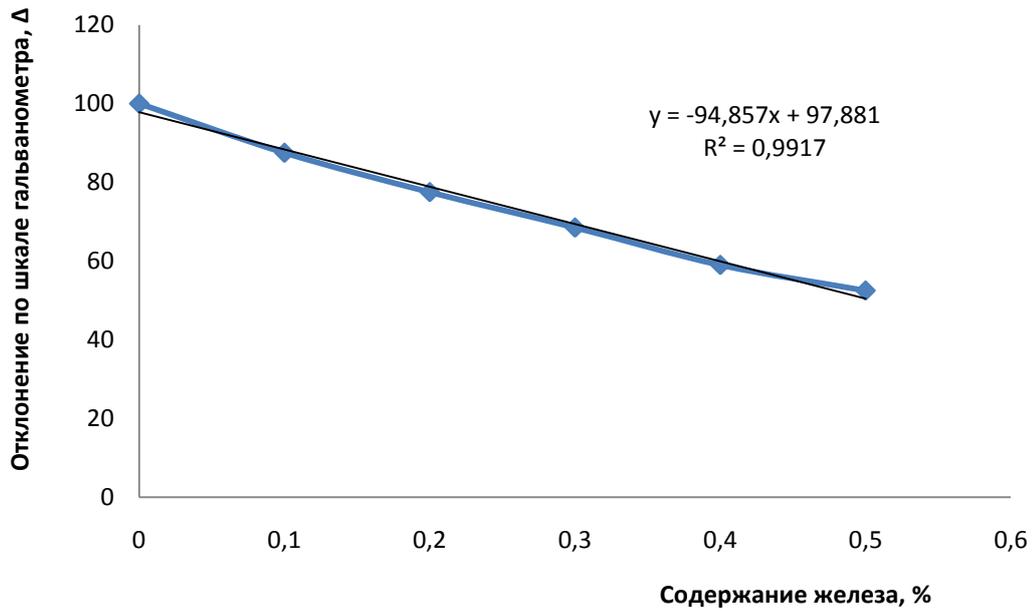
Содержание железа, %	0	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
Отклонение по шкале гальванометра Δ	100	87,5	77,5	68,5	59,0	52,5

Построить калибровочные графики в системах координат Δ - c и D - c . Вывести уравнение для второго графика и определить содержание железа по графикам и расчетным путем, если отсчет по шкале гальванометра равен 71,5. По графику D - c оценить точность определения, если точность отсчета по шкале гальванометра 0,5 деления.

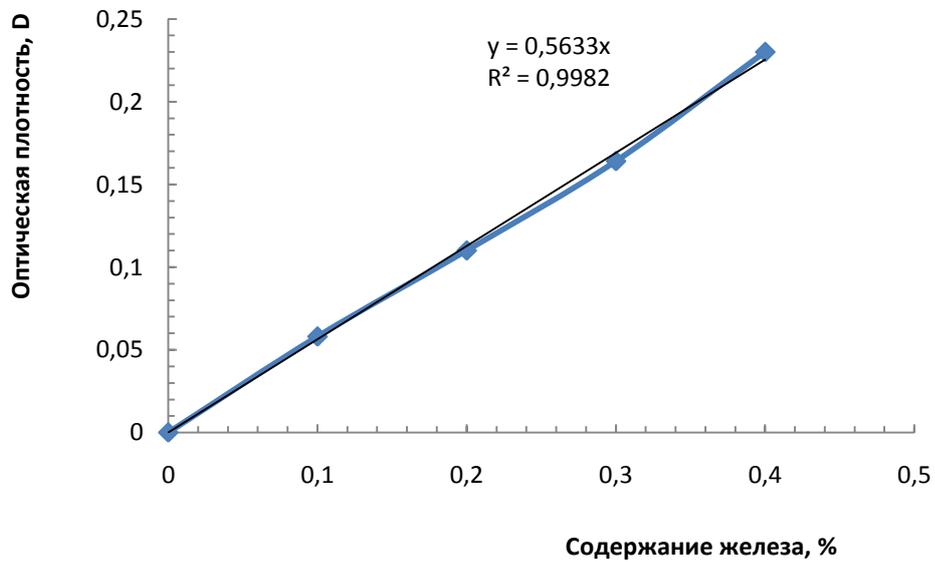
Решение. По приведенным данным рассчитываем оптические плотности:

Содержание железа, %	0	0,100	0,200	0,300	0,400	0,500
Отклонение по шкале гальванометра, Δ	100,0	87,5	77,5	68,5	59,0	52,5
Логарифм отклонения, $\lg\Delta$	2,0	1,942	1,890	1,836	1,770	
Оптическая плотность, D	-	0,058	0,110	0,164	0,230	0,280

По этим данным строим калибровочные графики (см. рисунок 2). По графику Δ - c (рисунок 2, а) находим значение неизвестной концентрации, соответствующее показанию шкалы 71,5. Эта концентрация равна 0,270. По тем же данным строим график в системе координат D - c (рисунок 2, б).



а)



б)

Рисунок 2 – Рисунок к примеру 4

Методом избранных точек вычисляем уравнение полученной кривой. В качестве избранной точки выбираем конечную точку,

для которой отсчет при $c=0,5\%$ равен 0,281. Отсюда коэффициент в уравнении зависимости $D-c$ будет

$$k = \frac{0,281}{0,5} = 0,562$$

Уравнения искомой зависимости имеют вид

$$D=0,562 \cdot c;$$

$$c = 1,78 \cdot D$$

где c - содержание железа, %.

Проверяя выведенное уравнение, получаем:

Оптическая плотность, D	0,058	0,110	0,164	0,230	0,280
$C_{\text{найд}}$	0,100	0,200	0,300	0,400	0,500
$C_{\text{выч}}$	0,103	0,196	0,292	0,405	0,498
ΔC	+0,003	-0,004	-0,008	+0,005	-
					0,002
$\Delta C \cdot 10^6$	9	16	64	25	4

Полученная средняя квадратичная ошибка лежит в пределах точности отсчета, и, следовательно, найденное уравнение удовлетворительно отражает соотношение между оптической плотностью и концентрацией.

Вычисляем D для $\Delta=71,5$;

$$D=\lg 100-\lg 71,5=2-1,854=0,146.$$

Для этого значения D по графику находим значение концентрации $c_x=0,258$.

По приведенному выше расчетному уравнению

$$c-1,78D=1,78-0,146 = 0,260\%.$$

По уравнению и графику $D-c$ оцениваем точность отсчета при данных концентрациях. Учитывая, что точность отсчета равна 0,5 деления, получаем предельные значения отсчетов по шкале гальванометра: минимальный - 71 и максимальный - 72.

Соответственно $D_{\text{мин}}=0,142$ и $D_{\text{макс}}=0,148$. Для этих значений по графику находим: $c_{\text{мин}}=0,252$ и $c_{\text{макс}}=0,262$. Следовательно, положительная и отрицательная ошибки определения различны:

$$+0,004$$

$$c=0,258$$

$$-0,006$$

Из уравнения получаем:

$$c_{\text{мин}} = 1,78 \cdot 0,142 = 0,252$$

$$c_{\text{макс}} = 1,78 \cdot 0,148 = 0,263$$

Значения достаточно близкие.

Примечание. При решении задач на определение состава комплекса, констант диссоциации и констант комплексообразования рекомендуем познакомиться с теорией методов по книге Булатова М.И., Калинкина И.П., Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа, Изд. «Химия», 1968.

Пример 5. Определить состав комплекса никеля с ксиленоловым оранжевым по следующим величинам оптических плотностей, полученных добавлением

концентрацией к равным с постоянной концентрацией $1 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л:

Концентрация реагента, $c \cdot 10^5$ моль/л	0,12	0,16	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	1,20	1,48	1,80
Оптическая плотность	0,040	0,050	0,065	0,130	0,200	0,270	0,315	0,360	0,365	0,370

Решение. По приведенным данным строим график зависимости оптической плотности от концентрации ксиленолового оранжевого (см. рисунок 3). Отбрасывая точку, близкую к точке излома прямых (для $c = 1,0 \cdot 10^{-5}$), получаем пересечение прямых D при концентрации ксиленолового оранжевого $1,105 \cdot 10^{-5}$. Следовательно, состав комплекса будет $[\text{Ni}]:[\text{R}] = 1:1$.

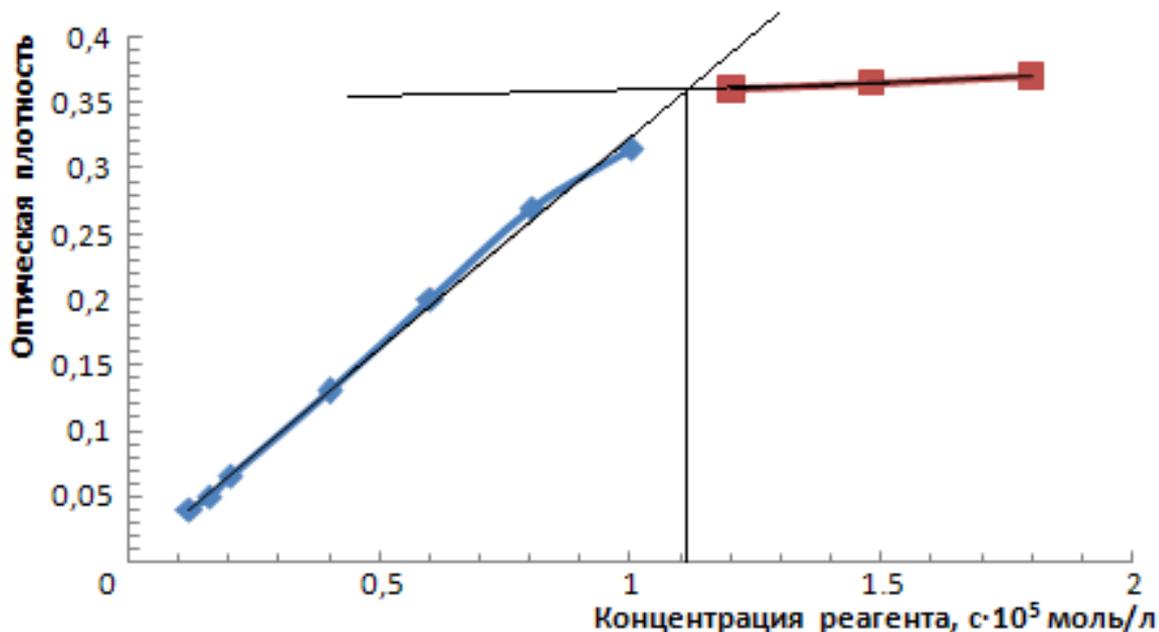


Рисунок 3 - Рисунок к примеру 5

Пример 6. Рассчитать константу диссоциации реактива HR, если при $\text{pH}=7,33$ оптическая плотность D_{CM} равна 0,442. В кислой среде при $\text{pH}<2$ оптическая плотность D_{CM} равна 0,017, в щелочной среде при $\text{pH}>11$ оптическая плотность D_{R} равна 0,705.

Решение. Воспользуемся уравнением

$$K_{\text{HR}} = \frac{D_{\text{CM}} - D_{\text{HR}}}{D_{\text{R}} - D_{\text{CM}}} [\text{H}^+]$$

Подставляя приведенные величины, находим:

$$\begin{aligned} \text{pH}=7,33 \quad [\text{H}^+] &= 10^{-7,33} = 4,67 \cdot 10^{-8} \\ K_{\text{HR}} &= \frac{0,442 - 0,017}{0,705 - 0,442} \cdot 4,67 \cdot 10^{-8} = 7,35 \cdot 10^{-8} \end{aligned}$$

Пример 7. Рассчитать чувствительность определения (определяемый минимум) меди по реакции с диэтилдитиокарбаматом (состав комплекса CuR_n , где $n=1$) $\lambda=436$ нм, толщине поглощающего слоя $l=5$ см и минимальном объеме окрашенного раствора $V=25$ мл. Молярный коэффициент поглощения окрашенного соединения $\epsilon_{436}=12,8 \cdot 10^3$. Минимальная величина оптической плотности, измеряемая прибором, равна 0,005.

Решение. Воспользуемся уравнением

$$m = \frac{D_{\text{мин}} S n A \cdot 10^3}{\varepsilon_{436}} = \frac{D_{\text{мин}} V n A \cdot 10^3}{\varepsilon_{436}} = 0,125 \text{ мкг}$$

Многовариантные задачи

1. Воспользовавшись уравнением Бугера-Ламберта-Бера, определить параметр, обозначенный x , в указанных единицах, используя условия из таблицы 1 приложения А.

2. По данным, приведенным в таблице 1 приложения Б, определить концентрацию раствора в указанных единицах.

Индивидуальные задания

1. Для построения калибровочного графика при определении меди в растворе на однолучевом фотометре были получены следующие данные:

Содержание меди, мг/л	0	0,1	0,2	0,5	0,75	1,0
Показания гальванометра	80	67,5	57,0	34,5	28,5	15,0

Построить калибровочный график в системах координат оптическая плотность - концентрация меди и отклонение гальванометра - концентрация меди и определить содержание меди в исследуемом растворе, если отклонение гальванометра составляет 45,5 деления.

2. Для определения фосфора в стали по синей окраске восстановленного фосфорномолибденового комплекса на фотометре были получены следующие данные для стандартных образцов стали СО:

Содержание фосфора в стали, %	0,011	0,024	0,031	0,040	0,055
Показания фотометра	48	29	19	12	5

Определить содержание фосфора в исследуемом образце (в %), если показание по шкале диафрагмы составляет 24 деления.

3. Для определения железа в промышленной воде из 100 мл воды после упаривания и обработки о-фенантралином было получено 25 мл окрашенного раствора. Оптическая плотность этого раствора при толщине слоя 1 см оказалась равной 0,460.

Определить содержание железа в промышленной воде (в мг/л), если молярный коэффициент поглощения этого окрашенного соединения равен 1100.

4. Для определения молибдена в стали из стандартного раствора, содержащего 0,1124 г $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл раствора, были отобраны указанные ниже объемы и после обработки фенилгидразином и разбавления водой до 100 мл получены следующие значения оптической плотности растворов:

Отобранные объемы, мл	2	4	6	8	10
Оптическая плотность	0,05	0,11	0,16	0,21	0,25

Навеску стали 1,2 г растворили в кислоте и разбавили раствор водой до 50 мл. Из 5 мл этого раствора после соответствующей обработки было получено 100мл окрашенного раствора. Оптическая плотность его оказалась равной 0,12.

Определить содержание молибдена в стали (в %).

5. Для определения меди в цветном сплаве из навески 0,325 г после растворения и обработки аммиаком было получено 250 мл окрашенного раствора, оптическая плотность которого в кювете с толщиной слоя 2 см была 0,254.

Определить содержание меди в сплаве (в %), если молярный коэффициент поглощения аммиаката меди равен 423.

6. Вычислить молярный коэффициент поглощения меди, если оптическая плотность раствора, содержащего 0,24 мг меди в 250 мл, при толщине слоя кюветы 2 см равна 0,14.

7. Навеску 1 г металла, содержащего олово, растворили в кислоте и разбавили раствор водой до 100 мл. Из полученного раствора отобрали пять проб по 10,0 мл, из них после обработки ди-тиолом получили по 25 мл окрашенных растворов, оптическая плотность которых была 0,32; 0,35; 0,30; 0,31; 0,33.

Для приготовления стандартного раствора 1 г металла, содержащего 4,56% олова, растворили и обработали в тех же условиях. Оптическая плотность полученных растворов была 0,20; 0,23; 0,23; 0,21; 0,24.

Определить содержание олова в металле (в %) и ошибку определения.

8. Для построения калибровочного графика при определении ванадия были взяты стандартные образцы стали СО, содержащие следующие количества ванадия: I - 0,15; II- 0,33; III - 0,58; IV - 0,72%.

Навески стали СО по 0,5 г растворили и после обработки перекисью водорода получили по 50 мл окрашенных растворов. При фотометрировании этих растворов (I-IV) на однолучевом фотоко-

лориметре были получены следующие отклонения по шкале гальванометра: фон-100; I - 79; II - 61; III - 41,5; IV -34,5.

Определить содержание ванадия в исследуемом образце (в %), если для него в тех же условиях отклонение по шкале гальванометра составляло 52,5 деления.

9. Для приготовления раствора сравнения 0,258 г нитрата свинца растворили в 250 мл воды. После обработки 5 мл раствора дитизоном было получено 50 мл окрашенного раствора. Окрашенное соединение экстрагировали 10 мл хлороформа, и оптическая плотность хлороформного слоя оказалась 0,35.

Навеску исследуемого сплава 1 г растворили в кислоте и разбавили раствор водой до 100 мл. После обработки 10 мл этого раствора дитизоном было получено 25 мл окрашенного раствора. Окрашенное соединение экстрагировали 10 мл хлороформа и оптическая плотность хлороформного слоя в той же кювете оказалась 0,14.

Определить содержание свинца в сплаве (в %).

10. Для построения калибровочного графика при определении марганца отобрали 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5 и 15,0 мл 0,0125 н. раствора KMnO_4 и разбавили водой до 100 мл. Отклонение по шкале гальванометра на однолучевом фотоколориметре для фона составило 80 делений, а -для указанных растворов 72,5; 64,5; 59,0; 62,5; 47,0 и 42,5 деления.

Навеску стали 0,5 г растворили и после окисления марганца разбавили раствор водой до 50 мл. Отклонение по шкале гальванометра для полученного окрашенного раствора при тех же условиях составило 55,5 деления.

Определить содержание марганца в стали (в /₀).

11. Отклонение гальванометра однолучевого фотоколориметра при исследовании раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ составляет 75 делений шкалы. После добавления в кювету 1 мл стандартного 0,015 н. раствора бихромата калия при постоянной толщине слоя отклонение составило 65 делений шкалы.

Определить концентрацию исследуемого раствора (в мг/мл), если отклонение по шкале гальванометра для фона равно 100 делениям.

12. При фотометрическом титровании на однолучевом фотоколориметре 10 мл раствора KMnO_4 раствором NaNO_2 , титр которого равен 0,0015 г/мл, получены следующие данные:

Объем раствора NaNO_2 , мл	0	0,5	1,0	1,25	1,5	1,75	2,0
Показания гальванометра	50	59,0	66,5	75,0	77,5	77,0	78,0

Отклонение для фона составило 80 делений шкалы.

Определить нормальность исследуемого раствора.

13. Для определения примеси алюминия в силикате магния навеску силиката магния 0,2 г сплавили с содой и после обработки кислотой довели объем раствора водой до 200 мл. Для приготовления колориметрируемого раствора аликвотную часть 20 мл после добавления алюминона довели до 50 мл. Оптические плотности этого раствора и раствора с добавкой 5 мл $5 \cdot 10^{-4}$ М раствора AlCl_3 , измеренные относительно дистиллированной воды в кювете с толщиной слоя 2 см, были соответственно равны 0,25 и 0,55.

14. Рассчитать содержание алюминия (в %) в безводном силикате магния, если известно, что силикат содержит 5% воды.

Для построения калибровочного графика при определении никеля на однолучевом фотоколориметре растворили 550 мг сульфата никеля, содержащего 15,5% кристаллизационной и гигроскопической воды, в 250 мл воды. Указанные ниже объемы этого раствора после добавления диметилглиоксима и других реактивов были доведены водой до 25 мл и трижды фотометрированы. При этом были получены следующие результаты:

Объем раствора, мл	0	2,5	5	7,5	10	12,5	15
Показания гальванометра							
1	100	89	80	71,5	63	56,5	49,5
2	98	90	78	70	63	55,5	50
3	100	89	79,5	72	64	56	49

Построить калибровочный график и вывести уравнение прямой.

Навеску анализируемого металла 0,75 г растворили в 25 мл кислоты; 5 мл полученного раствора после обработки реактивами разбавили водой до 50 мл. Отклонения гальванометра для полученного раствора были 65; 66,5; 66; 65; 65 делений шкалы.

Определить содержание никеля в металле (в %) и ошибку определения.

15. Для определения железа в сточных водах навеску 0,0586 г чистой окиси железа, содержащей 2,5% гигроскопической воды, растворили в кислоте и объем раствора довели до 250 мл. Для построения калибровочного графика к указанным ниже объемам полученного раствора добавили раствор роданида аммония, разбавили растворы водой до 100 мл и колориметрировали на фотоколориметре с диафрагмой. Были получены следующие показания по шкале диафрагмы:

Объем раствора, мл	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Показания фотоколориметра	17	31	42	51	58	64

Упарили 2,5 л сточной воды до 50 мл и 15 мл этого раствора после добавления раствора роданида аммония довели водой до 25 мл. Для полученного окрашенного раствора показание по шкале диафрагмы составило 25 делений.

Определить содержание железа в сточной воде (в г/м^3).

16. Для построения калибровочного графика при определении фосфора в виде фосформолибденового комплекса приготовили раствор, растворяя 0,25 г Na_2HPO_4 в 100 мл воды. Указанные ниже объемы этого раствора после соответствующей обработки разбавили водой до 25 мл. При фотометрировании их были получены следующие результаты:

Объем стандартного раствора, мл	0,1	0,25	0,50	1,0	1,5
Оптическая плотность	0,06	0,10	0,13	0,22	0,31

Навеску полупроводникового металла 0,50 г растворили и после обработки получили 100 мл слабо окрашенного раствора. Его окраску усилили, добавив 2 мл указанного выше стандартного раствора; при этом оптическая плотность оказалась равной 0,16.

Определить содержание фосфора в пробе (в %).

17. Навеску стали 0,0532 г растворили в кислоте, обработали диэтилдитиокарбаматом и довели объем раствора до 100 мл. Раствор фотометрировали при 328 и 368 нм в кювете с толщиной слоя 2 см. При этом были получены следующие результаты: при $\lambda=328$ нм $D=0,67$; при $\lambda=368$ нм $D=0,45$.

Определить содержание никеля и кобальта в стали (в %), если при 328 нм $\epsilon_{Ni}=35210$, $\epsilon_{Co}=3910$, а при 367 нм $\epsilon_{Ni}=21820$, $\epsilon_{Co}=14340$.

18. Для построения калибровочного графика при определении кремния в широком диапазоне концентраций использовали три стандартных образца стали с содержанием кремния: образец А - 0,03% Si, образец Б - 0,28% Si, образец В - 1,35% Si. Из них приготовили указанные ниже смеси, растворили их, получили окрашенные растворы, содержащие кремнемолибденовый комплекс, и разбавили водой до 100 мл. При фотометрировании этих растворов были получены следующие показания по шкале гальванометра однолучевого фотоколориметра:

Смесь	1	2	3	4	5	6	7	8
Состав смеси, г								
А	0,5	0,25	-	-	-	-	0,1	-
Б	-	0,25	0,5	0,4	0,3	0,2	-	-
В	-	-	-	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Показания гальванометра	95,5	76,0	60,5	42,5	27,5	22,5	15,0	9,5

Отсчет по шкале гальванометра для раствора-фона составил 100 делений.

Навеску исследуемой стали 0,4 г растворили и после указанной выше обработки довели объем раствора водой до 50 мл. При фотометрировании в тех же условиях отсчет по шкале гальванометра составил 52,5 деления.

Определить содержание кремния в стали (в %).

19. Приготовлено четыре стандартных раствора соли железа (II), содержащие 1,00; 1,05; 1,10; 1,15 мг железа. Оптическая плотность окрашенных растворов с *o*-фенантролином, измеренная от-

носителем первого раствора, была равна соответственно 0,24, 0,51 и 0,75. Оптическая плотность исследуемого окрашенного раствора, измеренная при тех же условиях, была равна 1,20.

Определить содержание железа в исследуемом растворе (в мг), если для приготовления окрашенного раствора использовалась $\frac{1}{5}$ часть раствора.

20. При определении висмута в сплаве, содержащем до 0,02% висмута, используют фотометрическую реакцию с тиомочевинной.

Рассчитать соотношение оптимальных величин навески (в мг) сплава и конечного объема (в мл) фотометрируемого раствора, если известно, что молярный коэффициент поглощения комплекса висмута с тиомочевинной $\text{Bi}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_3$ равен 35 000, толщина поглощающего слоя $l=5$ см, оптимальное значение оптической плотности $D=0,43$. Фотометрирование проводят при $\lambda=322$ нм; молярный коэффициент поглощения раствора тиомочевинины при 322 нм равен 3000.

Список использованных источников

1. *Алесковский, В.Б.* Физико-химические методы анализа [Текст]: учеб. / В.Б. Алесковский [и др.]; Химия. М., 1964. 298 с.
2. *Бабко, А.К.* Физико-химические методы анализа [Текст]: учеб. / А.К. Бабко [и др.]; Высшая школа. М., 1968. 357 с.
3. *Барковский В.Ф.* Практикум по физико-химическим методам анализа [Текст]: учеб. / В.Ф. Барковский [и др.]; Высшая школа. М., 1968. 458 с.
4. *Булатов, М.И.* Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа [Текст]: учеб. / М.И. Булатова, И.П. Калинин; Химия. М., 1968. 236 с.
5. *Краткий справочник физико-химических величин* [Текст]: учеб. / под ред. А.А.Равделя, А.М. Пономаревой, изд. 8-е, перераб.; Химия. Л., 1983. 372 с.
6. *Крешков, А.П.* Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ [Текст]: учеб. изд. 8-е, перераб. / А.П. Крешков; Химия. М., 1971. 456 с.
7. *Ляликов, Ю.С.* Задачник по физико-химическим методам анализа [Текст]: учеб. / Ю.С. Ляликов, М.И. Булатов, В.И. Бодю, С.В. Крачун; Химия. М., 1972. 268 с.
8. *Ляликов, Ю.С.* Физико-химические методы анализа [Текст]: учеб. / Ю.С. Ляликов, М.И. Булатов, В.И. Бодю, С.В. Крачун; Химия. М., 1964. 366 с.

Приложение А

Таблица 1 - Условия для многовариантных задач №1

Вариант	Определяемый ион или вещество	Реакция образования окрашенного соединения	Длина волны, нм	ϵ	Толщина слоя, см	Ток, в делениях шкалы		Концентрация	Оптическая плотность
						начальный	после поглощения		
I	MnO_4^-	собственная окраска	546	2420	1,00	-	-	0,0150г/100 мл	x
II	Cu^{2+}	с дитизоном' CuR_2 в CCl_4	620	35000	1,00	100	75	x мг/мл	
III	Pb^{2+}	с дитизоном PbR_2 в $CHCl_3$	520	70000	5,00	80	x	1,05 мкг/мл	
IV	Fe^{3+}	с ортофенантралином FeR_3	490	x	2,00	150	95	0,52 мкг/мл	
V	Al^{3+}	с оксихинолином AlR_3	390	6700	x	-	-	$2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л	0,836
VI	Ge^{4+}	с фенилфлуороном GeR_2	510	10 000	5,00	200	165	x мкг/мл	
VII	хинолин	собственная окраска	275	4500	2,00	-	-	3 мг/л	x
VIII	Азобензол	собственная окраска	438	1100	5,00	-	-	x мг/мл	0,356

Приложение Б

Таблица 2 - Условия для многовариантных задач №2

вариант	Определяемый ион	Реакция образования окрашенного соединения	Начальный ток, мка	Стандартный раствор			Исследуемый раствор		
				концентрация	толщина слоя, см	ток, мка	концентрация	толщина слоя, см	ток, мка
I	Mg^{2+}	сэриохром черным	100	0,100 г $MgCl_2$ в 250 мл раствора	2,00	60	Mg (в %) в минерале при навеске 0,2 г в 50 мл раствора	3,00	90
II	$Cr_2C_7^{2-}$	собственная окраска	90	Раствор $K_2Cr_2O_7$ с титром по Fe^{II} 0,00150 г/мл	1,00	83,4	Cr (в мг/мл)	1,00	75,2
III	MoO_4^{2-}	сдитиолом	75	0,1 г CO_2 , содержащий 0,750 % Mo в 25 мл раствора	5,00	64,8	Mo (в %) в стали при навеске 0,2 г в 25 мл раствора	2,00	59,6
IV	Ni^{2+}	сдиметилглиоксимом	100	0,250 г $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ в 1 л раствора	1,00	53,2	Ni (в мг/мл)	5,00	73,4
V	Pb^{2+}	сдитизоном	100	2,5 мг CO_2 в 100 мл раствора	5,00	74,8	Pb (в мг/л)	5,00	92,6
VI	Sb^{3+}	с метиловым фиолетовым	100	2,56 мг Sb в 50 мл раствора	0,5	82,3	Sb_2O_3 (в %) в минерале при навеске 0,5 г в 100мл раствора	2,5	74,6
VII	Fe^{3+}	с KSCN	90	0,0086 раствор $FeCl_2$	1,0	54,6	Fe(в мкг/мл)	5,0	83,4
VIII	Cu^{2+}	с аммиаком	75	0,1 г сплава, содержащего 5,26 % Cu в 100 мл раствора	2,5	54,1	Cu (в %) в сплаве при навеске 0,2 г в 250 мл раствора	5,0	63,2

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

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

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе

_____ О.Г. Локтионова

« ____ » _____ 2016 г.

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Методические указания

по выполнению практических работ

для студентов направлений подготовки 18.03.01 Химическая
технология, 04.03.01 Химия и специальностей 04.05.01 Фундамен-
тальная и прикладная химия, 30.05.03 Медицинская кибернетика

Курск 2016

УДК 543.452

Составитель: А.В. Лысенко

Рецензент

Доктор химических наук, профессор *Л.М. Миронович*

Фотометрические методы анализа: методические указания по выполнению практических работ / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: А.В. Лысенко. Курск, 2016, 25 с.: 3 ил., 2 табл. Библиогр.: 22 с.

Содержат теоретические основы по фотометрическим методам анализа. Излагаются методические рекомендации к практическим работам по дисциплине «Физическая химия». Рассмотрены примеры решения типовых задач. Приведены многовариантные задачи и индивидуальные задания

Предназначены для студентов направлений подготовки 18.03.01 Химическая технология, 04.03.01 Химия и специальностей 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия, 30.05.03 Медицинская кибернетика

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать Форма 60x84 1/16.

Усл. печ. л. Уч.-изд.л. Тираж 100 экз. Заказ. Бесплатно

Юго-Западный государственный университет.

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