

Министерство образования и науки Украины
Севастопольский национальный технический университет



МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к лабораторной работе
**«Анализ однокомпонентных систем
фотометрическим методом. Выбор оптимальных
условий для фотометрического определения»**
по дисциплине **«Физико-химический анализ в экологии»**
для студентов специальности 7.070801
«Экология и охрана окружающей среды»
очной и заочной форм обучения

Севастополь
2005

УДК 504.06(075.8)

Анализ однокомпонентных систем фотометрическим методом.
Выбор оптимальных условий для фотометрического определения: Методические указания к лабораторной работе по дисциплине «Физико-химический анализ в экологии»/ Сост. Г.А. Сигора, Е.В. Добровольская.
- Севастополь: Изд-во Сев НТУ, 2005. - 12 с.

Целью методических указаний является оказание помощи студентам в выполнении лабораторной работы по фотометрическому определению концентрации вещества в растворе на примере определения железа(III) сульфосалициловой кислотой. Приведены основные теоретические сведения, указан порядок выполнения лабораторной работы и требования к отчету.

Методические указания предназначены для студентов дневной и заочной форм обучения, обучающихся по специальности 7.070801 «Экология и охрана окружающей среды».

Методические указания рассмотрены и утверждены на заседании кафедры «Прикладная экология и охрана труда» СевНТУ (протокол №5 от 28 декабря 2004 г)

Допущено учебно-методическим центром СевНТУ в качестве методических указаний.

Рецензент: Е.А. Борисова, доцент кафедры ПЭОТ



СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
1. Краткие теоретические сведения	4
2. Описание лабораторной установки.....	8
2.1. Принцип действия фотометра КФК-3	8
2.2. Порядок работы с фотометром	9
3. Порядок выполнения экспериментальных исследований	10
4. Порядок выполнения работы	11
5. Содержание отчета о выполнении лабораторной работы	12
6. Контрольные вопросы	12
Библиографический список	12

Цель работы: ознакомление с одним из наиболее распространенных в экологии методов количественного определения вещества в исследуемом растворе.

ВВЕДЕНИЕ

Изменение состояния светового потока различного характера, вызванное его взаимодействием с физическим телом (с растворами или мутными взвесьями), называется фотоэффектом. В зависимости от характера возникающих изменений выделяется несколько видов фотометрии (колориметрия, нефелометрия, турбидиметрия, флуориметрия, рефрактометрия, поляриметрия и другие). Фотометрический метод получил самое широкое распространение среди физико-химических методов в экологии для количественного определения микроэлементов в природных и сточных водах, в биологических объектах.

1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Характеристика метода. Методы абсорбционной спектроскопии (фотометрические) имеют высокую чувствительность (низкий предел обнаружения), они избирательны и точны. Методы могут быть применены для анализа больших и малых содержаний, но особенно ценной их особенностью является возможность определения примесей (до 10^{-5} – 10^{-6} %). Важное значение имеет избирательность многих фотометрических методов, позволяющая проводить определения элементов в сложных пробах без химического разделения компонентов. Погрешность фотометрических методов обычно составляет 35%, уменьшаясь в благоприятных случаях до 1-2 % [1].

Принцип метода. В основе этого метода лежит закон Бугера-Ламберта-Бера, согласно которому существует прямо пропорциональная зависимость между концентрацией вещества в окрашенном растворе и степенью поглощения лучей света данным раствором. Интенсивность поглощения света зависит не только от количества и природы растворенного вещества, но и от толщины слоя раствора, длины волны падающего света, температуры раствора.

Основной закон светопоглощения:

$$\lg \frac{I}{I_0} = A = -\lg T = k \cdot l \cdot c, \quad (1)$$

где I_0 и I - мощности потоков монохроматического излучения, падающего на слой раствора и вышедшего из него, соответственно;

A - оптическая плотность;

T - пропускание;



k - коэффициент поглощения вещества;

l - толщина слоя;

c - концентрация поглощающего вещества в растворе.

Коэффициент k зависит от природы вещества, растворителя, длины волны (частоты) излучения и имеет размерность, обратную произведению размерностей l и c . Значение k при выбранной длине волны можно рассчитать по формуле (1), зная концентрацию вещества, толщину поглощающего слоя и значение оптической плотности или пропускания при выбранной длине волны. Абсолютная величина коэффициента поглощения характеризует чувствительность определения вещества S при $l=1$ м.

Если концентрация вещества в растворе выражена в моль $\cdot$ л $^{-1}$, а толщина поглощающего слоя в м, то коэффициент поглощения обозначают символом ϵ и называют молярным коэффициентом поглощения. Его размерность — л $\cdot$ моль $^{-1} \cdot$ м $^{-1}$, а численное значение равно оптической плотности раствора с концентрацией 1 моль $\cdot$ л $^{-1}$ при толщине поглощающего слоя 1 м. Для полос, соответствующих разрешенным электронным переходам, ϵ принимает значения от 10^3 до 10^5 .

Для серии растворов с переменной концентрацией поглощающего вещества и $l = \text{const}$ зависимость $A = f(c)$ линейна, при условии выполнения основного закона светопоглощения, смотрите рисунок 1. Критерием его выполнения является постоянство k . Непостоянство k свидетельствует о том, что основной закон светопоглощения не выполняется. В этом случае зависимость $A = f(c)$ искривляется (рисунок 1).

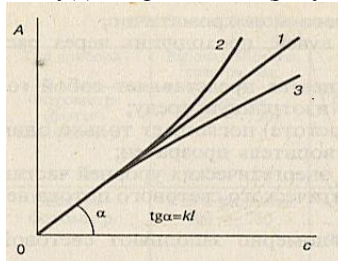


Рисунок 1- Зависимость A от c при $l = \text{const}$ в случае соблюдения основного закона светопоглощения (1), положительных (2) и отрицательных (3) отклонениях от него

Причины, вызывающие отклонения от основного закона светопоглощения, можно разделить на *инструментальные* и *химические*.

Инструментальные связаны с тем, что при измерениях практически всегда имеют дело с потоками излучения, охватывающими некоторый конечный интервал длин волн $\Delta\lambda$ (частот $\Delta\nu$), а не с идеально монохроматической волной λ (частотой ν). Работа с немонахроматическими пуч-

ками приводит к отрицательным отклонениям от основного закона светопоглощения. Наиболее часто инструментальные причины проявляются при работе на фотометрах.

Химические причины обусловлены изменением числа поглощающих частиц вещества, вследствие протекающих в растворе реакций протолиза, комплексообразования, окисления - восстановления и осадкообразования. Вызванные ими отклонения от основного закона светопоглощения могут быть как положительными, так и отрицательными и служат основой для изучения состояния веществ и равновесия в растворах.

При соблюдении основного закона светопоглощения в широком интервале длин волн спектры поглощения вещества в координатах $A - \lambda$ ($A - \nu$) имеют одинаковую форму независимо от толщины поглощающего слоя или концентрации вещества в растворе и характеризуются сохранением положения максимумов полос поглощения при одних и тех же длинах волн (частотах).

Анализ однокомпонентных систем методом фотометрии.

Основными операциями количественных методик являются следующие:

1. Растворение пробы и перевод определяемого компонента в окрашенное (светопоглощающее) соединение.
2. Разложение монохроматором света от источника освещения на отдельные спектральные компоненты, направляемые на кювету с определяемым веществом или раствором сравнения. Выбор оптимальных условий фотометрического определения.

Условия проведения реакции должны обеспечивать полноту образования светопоглощающего соединения и выполнение основного закона светопоглощения в широком диапазоне концентраций. Для получения воспроизводимых и надежных результатов при выполнении фотометрических определений следует также оптимизировать условия измерения светопоглощения образующегося соединения. Оптимизация условий фотометрических измерений предполагает:

- выбор длины волны (спектрального диапазона);
- выбор толщины кюветы;
- нахождение области линейности определяемых концентраций.

3. Определение оптической плотности анализируемого и стандартных растворов. Построение градуировочного графика и использование других приемов для определения интересующего компонента.

В данной лабораторной работе выполняются пункты 1 и 2: перевод определяемого компонента в окрашенное состояние и подбор оптимальных условий для фотометрии.



Рассмотрим операцию 1 на примере определения железа(III) сульфосалициловой кислотой.

Железо (III) образует с сульфосалициловой кислотой, в зависимости от кислотности раствора, ряд окрашенных комплексов. При pH 1,8 – 2,5 образуется красно-фиолетовый катионовый комплекс, имеющий полюсу поглощения с $\lambda_{\max} = 510 \cdot 10^9$ м и $\varepsilon_{\max} = 1,8 \cdot 10^9$.

При увеличении pH до 4 – 8 раствор приобретает красно-бурую окраску.

В щелочных средах ($9 < \text{pH} < 11,5$) образуется комплекс желтого цвета с полосой поглощения $\lambda_{\max} = 416 \cdot 10^9$ м и $\varepsilon_{\max} = 5,8 \cdot 10^3$. При pH > 12 происходит его разложение с выпадением в осадок гидроксида железа.

В практике молекулярного абсорбционного анализа применяют лишь комплексы, образующиеся в кислой и щелочной средах. Моносульфосалицилатный комплекс используют для определения Fe(III) в присутствии Fe(II), магния, марганца, меди, алюминия, редкоземельных элементов. Фториды мешают определению Fe(III).

В щелочной среде вследствие легкой окисляемости Fe(II) в Fe(III) с помощью сульфосалициловой кислоты можно определить сумму Fe(II) и Fe(III). Фторид-ионы не мешают определению железа сульфосалициловой кислотой в щелочной среде.

Длина волны. При определении в растворе одного светопоглощающего вещества аналитическую длину волны, как правило, выбирают на максимуме полосы поглощения. Если в спектре имеется несколько полос, выбор обычно останавливают на наиболее интенсивной, так как работа в области максимума светопоглощения обеспечивает наиболее высокую чувствительность определения. Плоские максимумы более предпочтительны, так как при этом меньше сказывается погрешность в установлении длины волны, чем в случае острых максимумов или крутоспадающих участков кривой. Желательно также, чтобы чувствительность приемника излучения в области аналитической длины волны была максимальна. Однако практическая реализация этого условия затруднена, так как конструкция обычных фотометрических приборов предусматривает не более двух фотоэлементов.

Светопропускание (оптическая плотность). Измерительное устройство фотометрического прибора обычно имеет постоянную ошибку ΔT в величине коэффициента пропускания T во всем интервале его значений. Ошибка в единицах оптической плотности ΔA в связи с этим во всем интервале не будет одинакова. Поэтому при решении некоторых задач удобнее оперировать с коэффициентом пропускания, а не с оптической плотностью.

Толщина светопоглощающего слоя. Уравнение закона Бугера-Ламберта-Бера показывает, что чем больше толщина слоя, тем больше оптическая плотность и, следовательно, тем более чувствительным будет определение при прочих равных условиях. Однако с увеличением толщины слоя (длины оптического пути) возрастают потери на рассеяние света, особенно при работе с растворами. Кюветы с толщиной слоя большей, чем $5 \cdot 10^{-2}$ м для фотометрии растворов обычно не применяются.

Чувствительность и точность метода. Минимальную концентрацию, которую можно определить фотометрическим методом, обычно рассчитывают по соотношению

$$c_{\min} = \frac{A_{\min}}{\varepsilon \cdot l}.$$

Точность фотометрических методов зависит от индивидуальных особенностей фотометрической реакции, характеристик применяемого прибора и других факторов и изменяется в довольно широких пределах.

2. ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ

2.1. Принцип действия фотометра КФК-3

Принцип действия фотометра основан на сравнении светового потока I_o , прошедшего через растворитель или контрольный раствор, по отношению к которому производится измерение, и светового потока I , прошедшего через исследуемую среду.

Световые потоки I_o и I фотоприемником преобразуются в электрические сигналы U_o , U и U_t (U_t - сигнал при неосвещенном приемнике), которые обрабатываются микро-ЭВМ фотометра и представляются на цифровом табло в виде коэффициента пропускания, оптической плотности, скорости изменения оптической плотности, концентрации.

Коэффициент пропускания (T) исследуемого раствора определяется как отношение потоков или сигналов

$$T = \frac{I}{I_o} \cdot 100\% = \frac{U - U_t}{U_o - U_t} \cdot 100\%.$$

Оптическая плотность (A)

$$A = \lg \frac{1}{T} = \lg \frac{U_o - U_t}{U - U_t}.$$



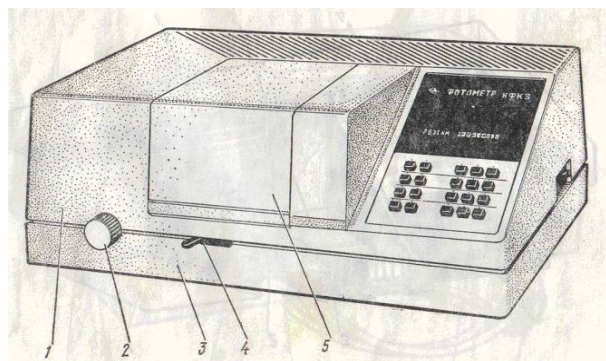


Рисунок 2 – Общий вид фотометра КФК-3

На рисунке 2 изображен общий вид фотометра, где:

- 1 – кожух;
 - 2 – ручка, служит для поворота дифракционной решетки через синусный механизм и установки требуемой длины волны в нанометрах;
 - 3 – металлическое основание;
 - 4 – рукоятка, служит для введения в световой пучок одной или другой кюветы поворотом до упора влево или вправо;
 - 5 – крышка, служит для закрытия кюветного отделения.
- На панели фотометра имеются следующие клавиши:
- НУЛЬ - измерение и учет сигналов при неосвещаемом фотоприемнике;
 - Г - градуировка фотометра;
 - Е - измерение оптической плотности;
 - П - измерение коэффициента пропускания;
 - С - измерение концентрации.

2.2. Порядок работы с фотометром

- 2.2.1. Подсоединить фотометр к сети 220 В и включить тумблер «СЕТЬ».
- 2.2.2. Нажать клавишу «ПУСК» – на цифровом табло появится символ «Г», соответствующее ему значение и значение длины волны.
- 2.2.3. Прогреть прибор в течение 900 секунд.
- 2.2.4. Установить в кюветное отделение кюветы с растворителем или контрольным раствором, по отношению к которому производится измерение, и исследуемым раствором. Кювету с растворителем или контрольным раствором установить в дальнее гнездо кюветосодержателя, а

кювету с исследуемым раствором – в ближнее гнездо кюветосодержателя. О выборе рабочей длины кюветы см. пункт 3.1.2.

2.2.5. В световой пучок установить кювету с растворителем (рукоятка 4 (см. рисунок 2) – влево до упора). Если измерение проводится относительно воздуха, например, для образца из стекла или другого прозрачного материала, то в этом случае дальнее гнездо кюветосодержателя должно быть свободным.

2.2.6. Установить ручкой 2 (см. рисунок 2) длину волны, на которой проводятся измерения раствора. Длина волны высветится на верхнем цифровом табло.

2.2.7. При закрытой крышке кюветного отделения нажать клавишу «Г». На нижнем цифровом табло слева от мигающей запятой высветится символ «Г». Нажать клавишу «Е». Слева от мигающей запятой высветится символ «Е», справа от мигающей запятой – значение « $0,000 \pm 0,002$ », означающее, что начальный отсчет оптической плотности (0,000) установлен на фотометре правильно. Если отсчет « $0,000 \pm 0,002$ » установился с большим отклонением, нажать на клавиши «Г», «Е» повторно, соблюдая небольшую паузу (3 – 5 секунд). Открыть крышку кюветного отделения и нажать клавишу «НУЛЬ», закрыть крышку, нажать клавишу «Е».

2.2.8. Затем рукоятку 4 (см. рисунок 2) установить вправо до упора, при этом в световой пучок вводится кювета с исследуемым раствором. Отсчет на световом табло справа от мигающей запятой соответствует оптической плотности исследуемого раствора.

2.2.9. Повторить операции по пунктам 2.2.5. – 2.2.8. три раза, вычислить среднее арифметическое значение измеряемой величины.

2.2.10. Для построения спектральной кривой оптической плотности образца, измерения провести по методике, изложенной в пунктах 2.2.4.-2.2.8.

2.2.11. Построить спектральную кривую оптической плотности исследуемого раствора, откладывая по горизонтальной оси длины волн в нанометрах, а по вертикальной – оптическую плотность.

3. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

3.1. Анализ вещества в растворе

Для анализа вещества в растворе необходимо предварительно выполнить ряд подготовительных операций в следующей последовательности: подготовка пробы к анализу; выбор кюветы; выбор длины волны.

3.1.1. В соответствии с вариантом, готовят стандартный раствор:

- I вариант – раствор, содержащий $100 \cdot 10^{-9}$ кг железа в 25 мл;



- II вариант – раствор, содержащий $150 \cdot 10^{-9}$ кг железа в 25 мл;
- III вариант – раствор, содержащий $300 \cdot 10^{-9}$ кг железа в 25 мл.

Для этого в мерные колбы вместимостью 50 мл, в соответствии с вариантом, переносят:

- I вариант – 1 мл рабочего раствора соли железа (III) и добавляют 15 мл 0,01 М раствора сульфосалициловой кислоты;
- II вариант – 1,5 мл рабочего раствора соли железа (III) и добавляют 15 мл 0,01 М раствора сульфосалициловой кислоты;
- III вариант – 2 мл рабочего раствора соли железа (III) и добавляют 15 мл 0,01 М раствора сульфосалициловой кислоты.

Объем каждого раствора доводят до 25 мл дистиллированной водой и через 600 секунд приступают к измерениям. Раствор сравнения содержит дистиллированную воду.

3.2. Выбор кюветы. Выбор кюветы производится визуально, соответственно интенсивности окраски раствора. Если раствор окрашен интенсивно, то следует пользоваться кюветами $l = 10 \dots 30$ мм. В случае слабой окраски растворов следует пользоваться кюветами $l = 10 \dots 50$ мм.

3.3. Выбор длины волны. Раствор фотометрируют относительно раствора сравнения в кювете $l = 20$ мм при разных длинах волн поочередно, записывая результаты всех измерений в виде таблицы 1. Для работы выбирают длину волны, соответствующей наибольшей оптической плотности исследуемого раствора.

Таблица 1 – Результаты измерений оптической плотности

Оптическая плотность	Длина волны							
	400	440	490	500	510	520	530	540
A_1								
A_2								
A_3								
A_{cp}								

4. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

- 4.1. Изучить теоретические сведения, представленные в данных методических указаниях и лекциях.
- 4.2. Ознакомиться с порядком работы фотометра КФК – 3.
- 4.3. Начертить таблицу 1 в лабораторном журнале.
- 4.4. Выполнить экспериментальные исследования.
- 4.5. Занести результаты измерений в таблицу 1.
- 4.6. Вычислить средние арифметические значения оптической

плотности.

4.7. Построить спектральный график оптической плотности исследуемого раствора ($A=F(\lambda)$).

4.8. Сделать выводы по лабораторной работе.

4.9. При сдаче лабораторной работы знать ответы на все контрольные вопросы.

5. СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА О ВЫПОЛНЕНИИ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

- 5.1. Название и цель работы.
- 5.2. Краткая характеристика метода анализа.
- 5.3. Таблица 1 с результатами измерений оптической плотности.
- 5.4. Спектральный график оптической плотности.
- 5.5. В выводах указывается выбранная длина волны и размер кюветы.

6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 6.1. Что называется коэффициентом пропускания и оптической плотностью? В каких пределах изменяются эти величины?
- 6.2. Каким уравнением выражается основной закон светопоглощения Бугера – Ламберта – Бера?
- 6.3. Какие факторы могут привести к нарушению линейной зависимости оптической плотности от концентрации раствора?
- 6.4. Какие факторы необходимо учитывать при выборе толщины светопоглощающего слоя (кюветы)?
- 6.5. Как определяют концентрацию вещества фотометрическим методом, используя среднее значение молярного коэффициента поглощения?
- 6.6. Как выбрать длину волны (светофильтр) для фотометрических определений?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн.: Кн.2:Физико-химические методы анализа.-М.:Дрофа, 2003.-384 с.
2. Основы аналитической химии/Под ред. Ю.А.Золотова. В 2-х т.– М.: Высш.шк.,2002.
3. Основы аналитической химии. Практическое руководство/В.И.Фадеева, Т.Н.Шеховцева, В.М.Иванов и др. - М.: Высш.шк., 2003. – 463 с.

