

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«СЕВАСТОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Политехнический институт

**АНАЛИЗ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ
ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ
КОНЦЕНТРАЦИИ ВЕЩЕСТВА В РАСТВОРЕ С ПОМОЩЬЮ
ГРАДУИРОВОЧНОГО ГРАФИКА**

Методические указания
к выполнению лабораторной работы
по дисциплине «Физико-химические процессы в техносфере»
для студентов направления 20.03.01
«Техносферная безопасность»
очной и заочной форм обучения

Севастополь
СевГУ
2019

УДК 504.06(075.8)

А64

Рецензент:

С.М. Братан - доктор технических наук, профессор кафедры
«Технологии машиностроения».

Составители: Г.А. Сигора, Т.Ю. Хоменко

А64 Анализ однокомпонентных систем фотометрическим методом. Определение концентрации вещества в растворе с помощью градуировочного графика: метод. указания к выполнению лабораторной работы для студентов направления подготовки 20.03.01 «Техносферная безопасность» по дисциплине «Физико-химические процессы в техносфере» / Сост. Г.А. Сигора, Т.Ю. Хоменко. – Севастополь: СевГУ, 2019 г. – 11 с.

Целью методических указаний является оказание помощи студентам в выполнении лабораторной работы по фотометрическому определению концентрации вещества в растворе методом градуировочного графика на примере определения железа(III). 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 20.03.01 «Техносферная безопасность».

УДК 504.06(075.8)

Методические указания рассмотрены и утверждены на заседании кафедры «Техносферная безопасность», протокол № 6 от 30 января 2019 г.

СОДЕРЖАНИЕ

1.Краткие теоретические сведения	3
2. Оборудования и реактивы	8
3. Порядок выполнения экспериментальных исследований	8
4. Порядок выполнения работы	9
5. Содержание отчета о выполнении лабораторной работ	10
6.Контрольные вопросы	10
Библиографический список.....	11

Цель работы: применение теоретических знаний по молекулярной спектроскопии для освоения методик работы на спектрофотометре. Использование основного закона светопоглощения для экспериментального определения содержания металлов в воде.

ВВЕДЕНИЕ

В части первой методических указаний вы познакомились с принципом метода фотометрического определения концентрации вещества в растворе и экспериментально подобрали оптимальные длину волны и размеры кюветы для определения содержания вещества в растворе. Во второй части лабораторной работы будут рассмотрены основные приемы фотометрических измерений, а в результате выполнения работы экспериментально определено содержание железа(III) методом градуировочного графика.

1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

В фотометрическом анализе используется поглощение электромагнитного излучения в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра. Наибольшее распространение получили фотометрические методы анализа, основанные на поглощении в видимой области спектра, т.е. в интервале длин волн 400 - 780 нм. Это объясняется возможностью получения множества интенсивно окрашенных органических и неорганических соединений, пригодных для их фотометрического определения в видимой области спектра с помощью достаточно несложных и относительно недорогих приборов.

Химические реакции, используемые в фотометрическом анализе, несмотря на различие в их химизме, должны обязательно сопровождаться возникновением или ослаблением светопоглощения раствора. Как и каждая реакция, используемая в количественном анализе, цветная реакция должна протекать избирательно, быстро и полностью воспроизводимо. Кроме того, окраска образующейся аналитической формы, должна быть устойчивой во

времени и к действию света, а поглощение раствора, несущее информацию о концентрации поглощающего вещества, должно подчиняться физическим законам, связывающим поглощение и концентрацию, конкретно закону Бугера – Ламберта – Бера.

Основными приемами при проведении фотометрических измерений являются: метод градуировочного графика, метод молярного коэффициента поглощения, метод добавок, метод дифференциальной фотометрии.

Метод градуировочного графика основан на построении кривой на осях координат.

Правила построения графиков

Графики строятся на миллиметровой бумаге, на которую, прежде всего, наносятся координатные оси. На концах осей указываются откладываемые физические величины и их размерности. Затем на оси наносят масштабные деления так, чтобы расстояние между делениями составляло 1, 2, 5 единиц (или 0.1, 0.2, 0.5, или 10, 20, 50 и т.д.). Обычно порядок масштаба, т.е. $10^{\pm n}$ выносится на конец оси. Например, для пути, пройденного телом, вместо 1000, 1100, 1200 и т.д. метров около масштабных делений пишут 1.0, 1.1, 1.2, а в конце оси физическую величину обозначают как S, 10^3 м или $S \cdot 10^{-3}$, м. Точка пересечения осей не обязательно должна соответствовать нулю по каждой из осей. Начало отсчета по осям и масштабы следует выбирать так, чтобы график занял всю координатную плоскость. После построения осей на миллиметровку наносят экспериментальные точки. Их обозначают маленькими кружками, квадратиками и т.д. Если на одной координатной плоскости строится несколько графиков, то для точек выбираются разные обозначения. Затем от каждой точки вверх, вниз и вправо, влево откладывают отрезки, соответствующие погрешностям точек в масштабах осей. Если погрешность по одной из осей (или по обеим осям) оказывается слишком малой, то предполагается, что она отображается на графике размером самой точки.

Экспериментальные точки, как правило, не соединяются между собой ни отрезками прямой, ни произвольной кривой. Вместо этого строится теоретический график той функции (линейной, квадратичной, экспоненциальной, тригонометрической и т.д.), которая отражает проявляющуюся в данном опыте известную или предполагаемую физическую закономерность, выраженную в виде соответствующей формулы.

С собой у всех должна быть миллиметровая бумага.

При проведении графика "на глаз" рекомендуется пользоваться зрительным ощущением равенства нулю суммы положительных и отрицательных отклонений точек от проводимой кривой.

Если в расчетную формулу входит уже определенный (или заранее известный) экспериментальный параметр, то расчеты проводятся как со средним значением параметра, так и с его максимальным и минимальным (в пределах погрешности) значениями. На графике в этом случае изображается кривая, полученная со средним значением параметра, и полоса, ограниченная

двумя расчетными кривыми для максимального и минимального значений параметра.

Правила построения графиков рассмотрим на примере 1.

Пример 1.

Для спектрофотометрического определения железа в природной воде построена экспериментальная градуировочная зависимость оптической плотности A от концентрации железа и определена оптическая плотность в образце с неизвестной концентрацией железа. Определите содержание железа в пробе x с помощью градуировочного графика. Погрешность приготовления стандартных растворов 0,1 мкг/мл. Погрешность измерения оптической плотности 0,009.

x_{Fe} , мкг/мл	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	5,0	x
$y=A$	0,087	0,171	0,272	0,339	0,516	0,858	0,688

Последовательность операций. Строим оси координат и устанавливаем на них шкалы, исходя из интервалов изменения измеренных величин. Начало оси абсцисс (концентрация) берем при $c=0$ мкг/мл, также начало оси ординат (оптическая плотность) — при $A=0$. Размечаем ось абсцисс с шагом 0,5 мкг/мл, а ось ординат с шагом 0,05.

Наносим на координатную плоскость точки, представленные в примере 1. Для каждой точки откладываем влево и вправо погрешность Δc в масштабе оси абсцисс, а вверх и вниз — погрешность ΔA в масштабе оси ординат.

Исходя из предположения о линейной зависимости $A(c)=kc$, проводим прямую с таким расчетом, чтобы она наилучшим образом проходила через все измеренные точки. При проведении прямой учитываем, что в данном опыте при $c=0$ оптическая плотность $A=0$. Окончательный результат построений показан на рисунке 1.

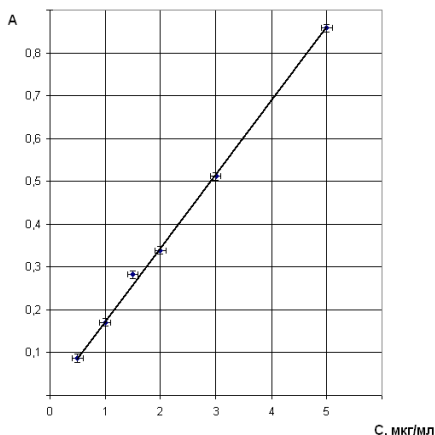


Рисунок 1— Градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации железа

Следует заметить, что графическая обработка опытных данных не столь строга, как аналитическая, зато она проста и наглядна.

В тех случаях, когда диапазон изменений измеряемой величины превышает порядок, при построении графика обычно применяют логарифмический масштаб. Для построения логарифмической шкалы по оси от начальной точки в некотором масштабе откладываются отрезки, равные десятичным логарифмам ряда чисел.

Вернемся к примеру 1. Требуется найти концентрацию в пробе, оптическая плотность которой 0,688. Найдем на оси ординат точку 0,688 и проведем от этой точки горизонтальную прямую до пересечения с построенным градуировочным графиком. Опустим из точки пересечения вертикальную прямую до пересечения с осью абсцисс. Полученное на оси абсцисс значение и будет искомой концентрацией. В нашем примере это 4,0 мкг/мл (см. рисунок 2) или 4,0 мл/дм³.

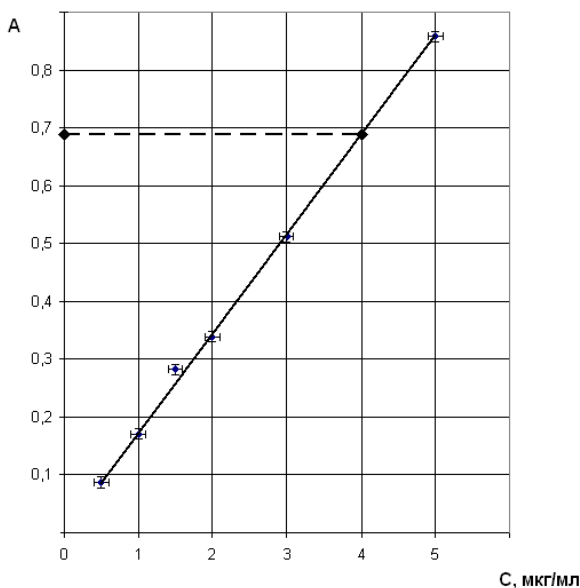


Рисунок 2 — Нахождение по градуировочному графику концентрации железа в пробе

При отклонениях от закона Бугера-Ламберта-Бера, т.е. при нарушении линейной зависимости A от C , число точек на графике должно быть увеличено.

Применение градуировочных графиков является наиболее распространенным и точным методом фотометрических измерений. Основные ограни-

чения метода связаны с трудностями приготовления эталонных растворов и учетом влияния так называемых третьих компонентов, т. е. компонентов, которые находятся в пробе, сами не определяются, но на результат влияют.

Метод молярного коэффициента поглощения. При работе по этому методу определяют оптическую плотность нескольких стандартных растворов ($A_{ст}$), для каждого раствора рассчитывают $\varepsilon = A_{ст}/(l c_{ст})$ и полученное значение ε усредняют. Затем измеряют оптическую плотность анализируемого раствора (A_x) и рассчитывают концентрацию по формуле

$$c_x = A_x / \varepsilon l$$

Ограничением метода является обязательное подчинение анализируемой системы закону Бугера - Ламберта - Бера, по крайней мере, в области исследуемых концентраций.

Метод добавок. Этот метод применяют при анализе растворов сложного состава, так как он позволяет автоматически учесть влияние «третьих» компонентов. Сущность его заключается в следующем. Сначала определяют оптическую плотность A_x анализируемого раствора, содержащего определяемый компонент неизвестной концентрации c_x , а затем в анализируемый раствор добавляют известное количество определяемого компонента ($c_{ст}$) и вновь измеряют оптическую плотность $A_{x+ст}$.

Оптическая плотность A_x анализируемого раствора равна

$$A_x = \varepsilon l c_x,$$

а оптическая плотность анализируемого раствора с добавкой стандартного

$$A_{x+ст} = \varepsilon l (c_x + c_{ст}).$$

Отсюда находим концентрацию анализируемого раствора:

$$c_x = c_{cm} \frac{A_x}{A_{x+cm} - A_x}.$$

Метод дифференциальной фотометрии. Фотометрирование интенсивно окрашенных растворов успешно осуществляется методом дифференциальной фотометрии. В обычной фотометрии сравнивается интенсивность света I_x , прошедшего через анализируемый раствор неизвестной концентрации, с интенсивностью света I_0 , прошедшего через растворитель.

В дифференциальной фотометрии второй луч света проходит не через растворитель, а через окрашенный раствор известной концентрации - так называемый раствор сравнения концентрации $c_{\text{ср}}$.

Таким образом, дифференциальная фотометрия существенно расширяет область концентраций, доступную для точных фотометрических измерений. Кроме того, точность некоторых методик дифференциальной фотометрии превышает точность методик обычной фотометрии.

2. ОБОРУДОВАНИЯ И РЕАКТИВЫ

2.1. Оборудование

В лабораторной работе используется следующее оборудование:

- фотокolorиметр КФК-3;
- колбы мерные вместимостью 50 мл, 100 мл, 500 мл, 1 л;
- цилиндры мерные вместимостью 50 мл.

2.2. Реактивы

Для выполнения лабораторной работы необходимы следующие реактивы:

- раствор $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$;
- 2 М раствор H_2SO_4 ;

сульфосалициловая кислота.

3. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Метод основан на реакции образования окрашенного комплекса Fe (III) с сульфосалициловой кислотой, смотрите часть 1 методических указаний «Анализ однокомпонентных систем фотометрическим методом».

3.1. Приготовление стандартных растворов.

Готовят пять стандартных растворов, содержащих 2, 4, 6, 8, 10 мкг/см^3 железа. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 мл переносят 1,0 мл, 2,0 мл, 3,0 мл, 4,0 мл, 5,0 мл рабочего раствора соли железа (III), добавляют до 30 мл 0,01 М раствора сульфосалициловой кислоты. Объем каждого раствора доводят до 50 мл дистиллированной водой и через 10 минут приступают к измерениям. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду.

3.2. Выбор длины волны и размер кюветы проводят по методикам, описанным в части 1 методических указаний

3.3. Построение градуировочного графика. На выбранной длине волны фотометрируют все стандартные растворы относительно раствора сравнения.

Каждое измерение повторяют три раза. Результаты измерений по средним величинам сводят в таблицу 1. По этим данным строят график зависимости

$$A_{cp} = f(c),$$

где A_{cp} – оптическая плотность;

c – концентрация железа в растворе, мкг/см^3

Таблица 1 – Результаты измерений оптической плотности

Оптическая плотность	Концентрация железа (с), мкг/см^3					проба
	2	4	6	8	10	
A_1						
A_2						
A_3						
A_{cp}						

3.4. Контрольная задача. Получают у преподавателя раствор железа неизвестной концентрации. К анализируемому раствору, содержащему соль $Fe(III)$, приливают 30 мл раствора сульфосалициловой кислоты. Потом доводят объем раствора до 50 мл дисциллированной водой. Приготовленный раствор фотометрируют на выбранной длине волны через 10 минут относительно раствора сравнения. Измерение повторяют три раза и по среднему значению оптической плотности, пользуясь графиком зависимости $A_{cp} = f(c)$, находят концентрацию $Fe(III)$ в анализируемом растворе.

4. ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

4.1. Изучить теоретические сведения, представленные в 1 и 2-ой части методических указаний и лекциях.

4.2. Начертить таблицу 1 в лабораторном журнале.

4.3. Выполнить экспериментальные исследования (см. пункт 3).

4.4. Занести результаты измерений в таблицу 1.

4.5. Вычислить средние значения оптической плотности A_{cp} .

4.6. Построить график зависимости $A_{cp} = f(c)$.

4.7. Выполнить контрольную задачу (см. пункт 3.4.). Вычислить среднее значение оптической плотности A_{cp} для анализируемого раствора.

4.8. Зная значение A_{cp} для анализируемого раствора по графику зависимости $A_{cp} = f(c)$ найти значение концентрации $Fe(III)$ в растворе.

4.9. Сделать выводы по лабораторной работе о полученном значении концентрации $Fe(III)$ в растворе.

5. СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА О ВЫПОЛНЕНИИ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

5.1. Название и цель лабораторной работы.

5.2. Краткая характеристика метода анализа.

5.3. Таблица 1 с результатами измерений оптической плотности.

5.4. График зависимости $A_{cp} = f(c)$

5.5. Вывод по лабораторной работе о полученном значении концентрации $Fe(III)$ в анализируемом растворе.

6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

6.1. В чем сущность фотометрического метода анализа?

6.2. В чем сущность метода градуировочного графика и каковы его особенности?

6.3. В чем сущность метода молярного коэффициента поглощения?

6.4. В чем сущность метода добавок?

6.5. В чем сущность метода дифференциальной фотометрии?

6.6. В каком случае вода не может быть использована в качестве раствора сравнения при измерении светопропускания?

6.7. Каков физический смысл молярного коэффициента поглощения?

6.8. Какие факторы влияют на молярный коэффициент поглощения:

- длина проходящего света;
- температура;
- концентрация раствора;
- природа вещества?

6.9. На чем основан метод определения концентрации $Fe(III)$ в растворе?

6.10. Какой из вариантов фотометрического метода следует выбрать, если главным требованием к анализу элемента является:

- быстрота выполнения анализа;
- высокая точность при оптимальном содержании элемента;
- учет влияния фона (третьих компонентов)?

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.
4. Сигора Г.А. Физико-химические методы анализа в экологии: учеб. пособие / Г.А. Сигора. – Севастополь: Изд-во СевНТУ. 2008. – 336 с.

**АНАЛИЗ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ
ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ
КОНЦЕНТРАЦИИ ВЕЩЕСТВА В РАСТВОРЕ С ПОМОЩЬЮ
ГРАДУИРОВОЧНОГО ГРАФИКА**

Методические указания

Составители: **Сигора** Галина Анатольевна,
Хоменко Тамара Юрьевна

В авторской редакции

Изд. № 62/19. Объем 0,75 п.л.
РИИЦМ ФГАОУ ВО «Севастопольский государственный университет»