

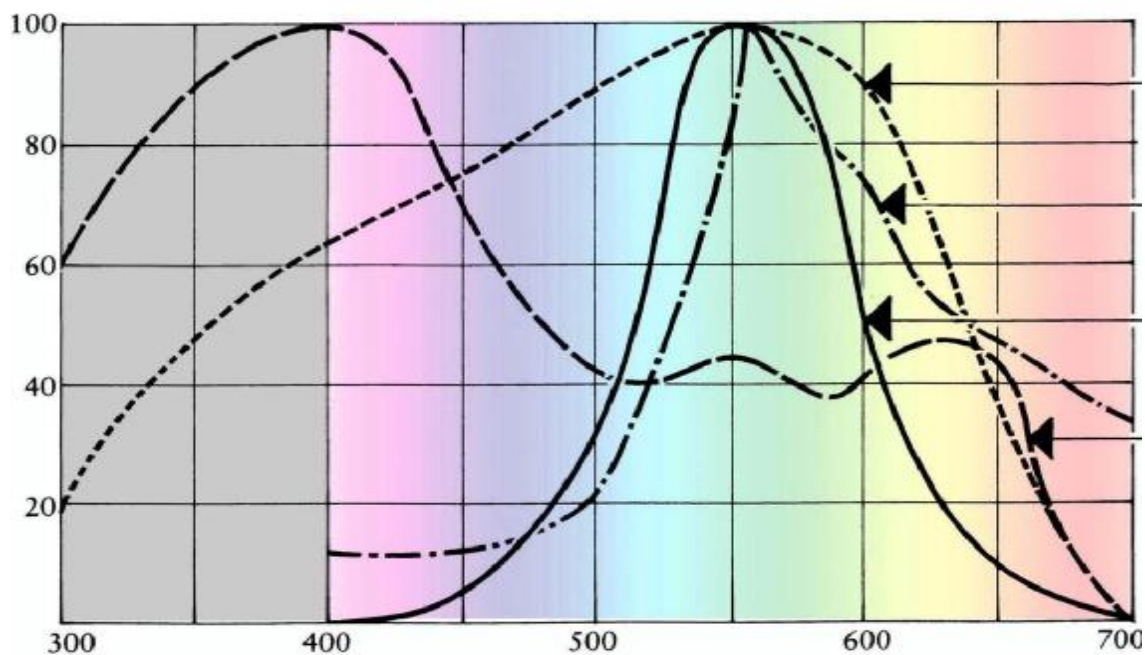
Державний вищий навчальний заклад  
«Запорізький національний університет»  
Міністерства освіти і науки України

Л.О. Омелянчик  
Н. П. Синяєва  
О. В. Луганська

## ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Навчально-методичний посібник  
для студентів спеціальності «Хімія» денної форми навчання

### Частина II



Запоріжжя  
2013

Державний вищий навчальний заклад  
«Запорізький національний університет»  
Міністерства освіти і науки України

Л.О. Омелянчик  
Н. П. Синяєва  
О. В. Луганська

## **ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ**

Навчально-методичний посібник  
для студентів спеціальності “Хімія” денної форми навчання

Частина II

Затверджено  
вченою радою ЗНУ  
Протокол № від

Запоріжжя  
2013

УДК:543.4 ( 075.8)

ББК:24.4я73

С389

Омельянчик Л.О. Синяєва Н. П., Луганська О. В. Оптичні методи аналізу: навчально-методичний посібник для студентів спеціальності “Хімія” денної форми навчання: у 2 ч. / Л.О. Омельянчик, Н.П. Синяєва, О.В. Луганська. – Запоріжжя: ЗНУ, 2013. – Ч.2. – 71 с.

У посібнику викладено теоретичні основи та актуальні питання курсу «Оптичні методи аналізу»; подано вказівки й завдання до лабораторних робіт. Значну увагу приділено методиці проведення експериментів. Наведено типові задачі (з прикладами розв’язання), вирішення яких сприятиме формуванню необхідних практичних умінь. Для більшої наочності зміст посібника доповнено різними видами ілюстрацій (рисунками, схемами, графіками), а для більш повного і глибокого засвоєння навчального матеріалу запропоновано список основної та додаткової літератури. Перевірити рівень засвоєних знань допоможуть тести і питання для самоперевірки.

Видання стане у пригоді студентам при підготовці до аудиторних занять і підсумкового контролю знань.

Рецензент **М.П. Завгородній**

Відповідальний за випуск **Л.О. Омельянчик**

## ЗМІСТ

Вступ.....	4
Тема 1. Основні величини, що характеризують світлопоглинання. Закон Бугера-Ламберта-Бера.....	6
<i>Питання для самоперевірки</i> .....	9
<i>Тести</i> .....	9
Тема 2. Вплив рН розчину на утворення забарвленої сполуки.....	11
<i>Питання для самоперевірки</i> .....	13
Тема 3. Чутливість і точність аналізу за світло поглинанням.....	14
<i>Питання для самоперевірки</i> .....	17
Тема 4. Основні методи аналізу за світло поглинанням.....	18
<i>Питання для самоперевірки</i> .....	22
Тема 5. Прилади фотоколориметрії та спектрофотометрії.....	23
<i>Питання для самоперевірки</i> .....	25
Тема 6. Спектрофотометричне визначення неорганічних іонів в ультрафіолетовій області.....	26
<i>Питання для самоперевірки</i> .....	27
Тема 7. Дослідження хімічних систем спектрофотометричним методом.....	28
<i>Питання для самоперевірки</i> .....	31
Лабораторна робота №1. Визначення феруму за допомогою реагенту ортофенантроліну.....	32
<i>Питання для самоперевірки</i> .....	34
<i>Тести</i> .....	34
Лабораторна робота №2. Визначення феруму (III) за допомогою реагенту сульфосаліцилової кислоти.....	36
<i>Питання для самоперевірки</i> .....	39
<i>Тести</i> .....	39
Лабораторна робота №3. Метод визначення хрому (VI) за кольором його іона.....	41
<i>Питання для самоперевірки</i> .....	43
<i>Тести</i> .....	43
Лабораторна робота №4. Визначення титану за допомогою перекису.....	45
<i>Питання для самоперевірки</i> .....	48
<i>Тести</i> .....	48
Лабораторна робота №5. Визначення нікелю за допомогою реагенту диметилгліоксиму.....	49
<i>Питання для самоперевірки</i> .....	51
<i>Тести</i> .....	52
Лабораторна робота №6. Визначення алюмінію за допомогою реагенту арсеназо I.....	53
<i>Питання для самоперевірки</i> .....	57
<i>Тести</i> .....	57
Розв'язання типових задач.....	59
Задачі для самостійного розв'язання.....	62
Глосарій.....	64
Рекомендована література.....	70

## ВСТУП

Будь-яка речовина поглинає електромагнітне випромінювання. В основі цього явища лежить взаємодія квантів випромінювання з електронними системами атомів або молекул, які при цьому збуджуються – переходять на більш високі енергетичні рівні. Перехід від збудженого до нормального стану може відбуватися двома шляхами: або поглинута енергія виділиться при стрибкоподібному переході електронів із вищих рівнів на основний, і тоді це явище супроводжуватиметься світінням (флуоресценція), або перехід до нормального стану відбудеться шляхом багатократного переходу через проміжні стани з тепловим розсіюванням поглинутої енергії. У більшості випадків має місце другий варіант.

Оскільки електрони, здатні до збудження, не можуть міститися в атомі (або в молекулі) в довільних енергетичних станах, то і поглинати вони можуть випромінювання не будь-якої енергії, а лише ті кванти, енергія яких дорівнює енергії збудження. При цьому спектр поглинання повинен був би носити лінійний характер, як це спостерігається в газах або конденсованих системах при температурах, близьких до абсолютного нуля. Однак у реальних розчинах і твердих тілах та при нормальній температурі кожний енергетичний рівень електрона має безліч близьких станів, що відрізняються один від одного за характером коливальних і обертальних станів усієї електронної системи молекули. В результаті цього речовина як статистична сукупність великої кількості молекул здатна поглинати кванти світла не будь-якої однієї енергії (довжини хвилі), а безліч довжин хвиль поблизу основного стану, причому чим більше такий стан відрізняється від основного, тим меншою є вірогідність існування молекули в цьому стані і тим менше поглинається випромінювання даної енергії.

Таким чином, із загального потоку монохроматичного випромінювання кожна речовина поглинає кванти більш або менш широкого інтервалу довжин хвиль (так звана **смуга поглинання**). Якщо зобразити графічно залежність поглинання світла від довжини хвилі випромінювання, то вона матиме вигляд дзвона, як це показано на рис. 1:

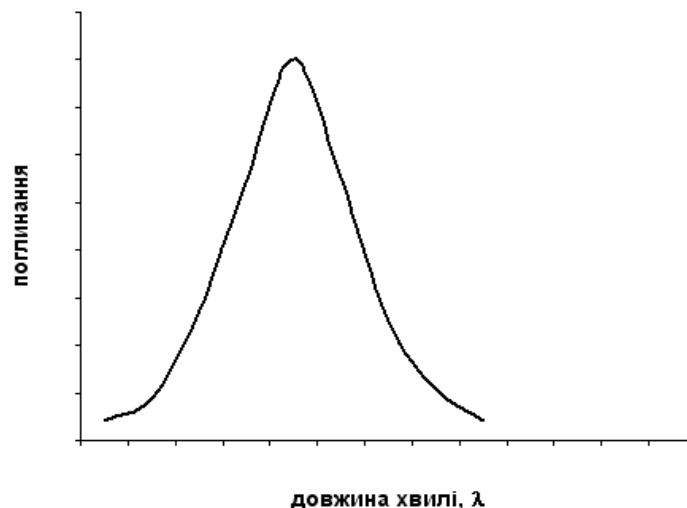


Рисунок 1. Схематичне зображення смуги поглинання

Ця залежність називається **спектром поглинання** і є характерною особливістю кожної речовини.

У молекулі речовини може міститися декілька електронів, здатних збуджуватися квантами близьких енергій. Тому в спектрі поглинання може спостерігатися не одна, а дві, три і більше смуг, які можуть знаходитися на значній відстані одна від одної або перекриватися, утворюючи систему смуг поглинання.

На рис. 2 для прикладу показано спектри поглинання розчинів (при  $l=1$  см) біхромату калію  $K_2Cr_2O_7$  (1), у якого смуги поглинання чітко відокремлені одна від одної, і перманганату калію  $KMnO_4$  (2), у якого п'ять вузьких смуг, які відповідають окремим електронним переходам і утворюють одну складну смугу поглинання.

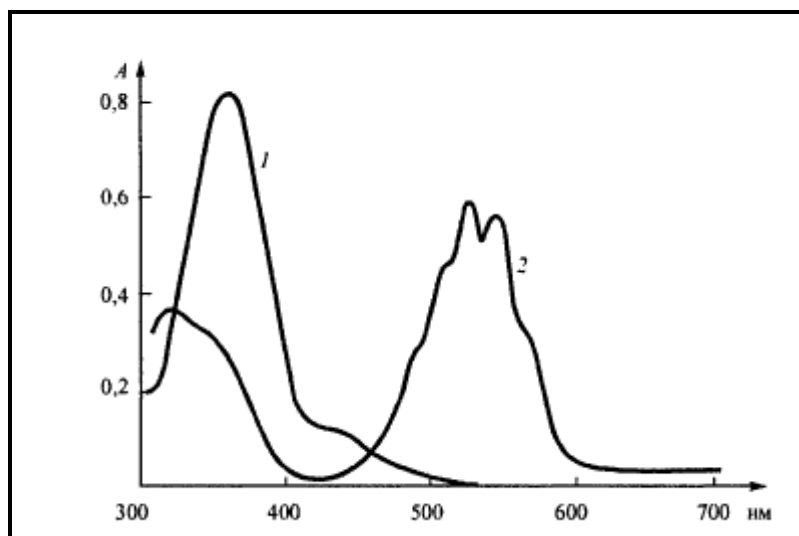


Рисунок 2. Спектри поглинання водних розчинів біхромату калію  $K_2Cr_2O_7$  (1) і перманганату калію  $KMnO_4$  (2) при  $l=1$  см

Якщо смуги знаходяться у видимій області (400–750 нм), то ми сприймаємо це як забарвлення речовини. Але смуги поглинання можуть знаходитися і в ультрафіолетовій (200–400 нм), і в інфрачервоній (>800 нм) областях спектра. Для реєстрації смуг поглинання в області 200–1000 нм слугують спеціальні прилади – **спектрофотометри**. Для роботи у видимій області використовують фотоелектроколориметри, оснащені набором світлофільтрів.

Для фотометричних визначень використовують забарвлення самого іона або сполуки, в яку переводять досліджуваний іон. З цією метою широко застосовують різноманітні органічні реагенти, що містять у своєму складі **хромофорні** («ті, що зумовлюють забарвлення») групи.

## & Тема 1. ОСНОВНІ ВЕЛИЧИНИ, ЩО ХАРАКТЕРИЗУЮТЬ СВІТЛОПОГЛИНАННЯ. ЗАКОН БУГЕРА–ЛАМБЕРТА–БЕРА

Ступенем випромінювання в оптиці прийнято вважати *інтенсивність* ( $I$ ), що за своїм фізичним змістом являє собою кількість енергії випромінювання, що припадає на одиницю поверхні за одиницю часу. Абсолютне вимірювання інтенсивності – досить складне завдання і для практичних цілей завжди застосовують відносні методи вимірювання. Адаже поглинання світла речовиною носить вірогідний характер. Це означає, що якою б не була інтенсивність падаючого світла, речовина за даних умов поглине завжди одну і ту саму частину енергії, тобто відношення інтенсивності падаючого випромінювання і випромінювання, яке пройшло крізь речовину, є постійною величиною за даних умов і не залежить від абсолютної інтенсивності.

При проходженні через розчин світловий потік з початковою інтенсивністю  $I_0$  частково поглинається речовиною ( $I_p$ ), а частина світла відбивається від меж поділу фаз і розсіюється ( $I_{\text{відб}}$ ). Решта світла проходить крізь розчин ( $I_t$ ). Таким чином:

$$I_0 = I_t + I_p + I_{\text{відб}} \quad (1)$$

Інтенсивність відбитого світлового потоку звичайно незначна і нею можна знехтувати.

Зв'язок між інтенсивністю падаючого світла і світла, що пройшло крізь шар забарвленої речовини, встановлюється за *законом Бугера–Ламберта*, згідно з яким однорідні шари однієї й тієї ж речовини з однаковою товщиною поглинають одну й ту саму частину падаючої на них світлової енергії (при постійній концентрації речовини). Математично це виражається так:

$$I_t = I_0 \cdot e^{-\alpha l}, \quad (2)$$

де  $e$  – основа натурального логарифма;

$\alpha$  – коефіцієнт поглинання, який залежить від природи поглинаючої речовини і довжини хвилі падаючого світла;

$l$  – товщина поглинаючого шару.

Величина  $\frac{I_t}{I_0} = T$  характеризує *пропускання* світла. Пропускання змінюється від 0 до 1. Звичайно цю величину виражають у процентах. Величина  $T$ , співвіднесена із товщиною шару розчину в 1 см, називається *коефіцієнтом пропускання*.

Поглинання світла характеризується величиною *абсорбції*  $A$ , котра дорівнює оберненому десятковому логарифму пропускання:

$$-\lg T = \lg \frac{I_0}{I_t} = A \quad (3)$$

Величина абсорбції змінюється від 0 до  $\infty$ . Сучасні прилади дозволяють вимірювати  $A \leq 2$ .

Зв'язок між абсорбцією і концентрацією поглинаючого розчину виражає *закон Бера*, згідно з яким абсорбція розчину прямо пропорційна концентрації розчиненої речовини при постійній товщині шару розчину:

$$A = \lg \frac{I_0}{I_t} = k_1 c, \quad (4)$$

де  $k_1$  – коефіцієнт пропорційності;

$c$  – концентрація речовини.

Об'єднаний закон Бугера–Ламберта–Бера встановлює залежність інтенсивності монохроматичного світлового потоку, який пройшов крізь шар забарвленого розчину, від інтенсивності падаючого потоку світла, концентрації забарвленої речовини й товщини шару розчину:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-kcl} \quad (5)$$

Після перетворень одержимо:

$$\lg \frac{I_t}{I_0} = -kcl \quad \text{або} \quad \lg \frac{I_0}{I_t} = kcl, \quad (6)$$

де  $k$  – коефіцієнт поглинання, який залежить від природи розчиненої речовини, температури, розчинника й довжини хвилі.

Формула (6) виражає основний закон світлопоглинання і лежить в основі більшості фотометричних визначень.

Якщо концентрація речовини виражена в моль/л, а товщина шару – у см, то коефіцієнт  $k$  називають *молярним коефіцієнтом поглинання* і позначають  $\epsilon_\lambda$ :

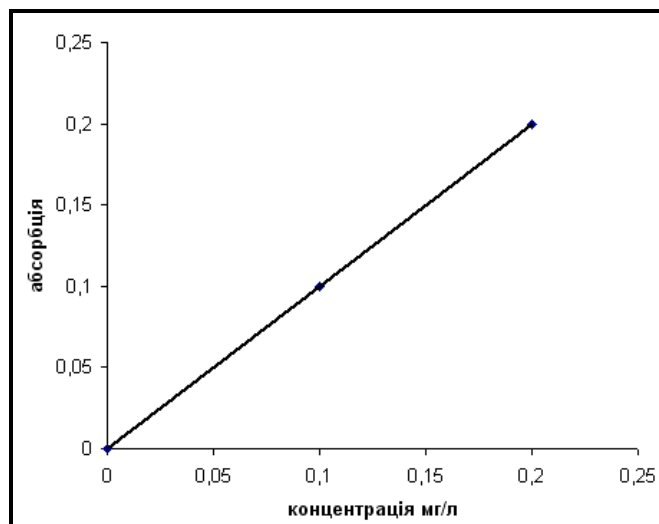
$$e = \frac{A}{I \cdot C} \quad (7)$$

Величина  $\epsilon_\lambda$  залежить від довжини хвилі світла, що проходить крізь розчин, температури розчину та природи розчиненої речовини і не залежить від товщини поглинаючого шару й концентрації речовини.

Молярний коефіцієнт поглинання відображає індивідуальні властивості забарвлених речовин. Величина цього коефіцієнта для різних сполук становить від 0 до 100000. За своїм фізичним змістом  $\epsilon_\lambda$  являє собою абсорбцію 1М розчину аналізованої речовини, виміряну при відповідній довжині хвилі з товщиною шару розчину в кюветі 1 см. Молярний коефіцієнт поглинання характеризує чутливість визначення концентрації за світлопоглинанням: чим більше  $\epsilon_\lambda$ , тим вище чутливість методу.

Виходячи з основного закону світлопоглинання абсорбція пропорційна концентрації забарвленої речовини. Графічна залежність абсорбції від концентрації – так званий калібрувальний графік, який має вигляд прямої лінії, що проходить через початок координат (рис. 3).





**Рисунок 3. Залежність абсорбції від концентрації аналізованої речовини**

Однак на практиці в більшості випадків проводять колориметричні визначення в умовах, що не дозволяють застосувати основний закон світлопоглинання в такій простій формі, як це було показано вище. Наприклад, у фотоелектроколориметрах використовують не монохроматичні світлові потоки, а більш або менш широкі області спектра за допомогою спеціальних світлофільтрів. У цьому випадку залежність абсорбції від концентрації забарвленої речовини виражається кривою лінією з нахилом, що поступово зменшується.

Для позначення цього явища в науковій та навчальній літературі вживається термін «*відхилення від закону Бера*». Однак цей термін не є вдалим, оскільки справедливість закону Бера не викликає сумнівів. Його значення полягає в тому, що за тих або інших умов не спостерігається лінійної залежності між концентрацією забарвленої речовини й абсорбції.

Причиною викривлення калібрувального графіка найчастіше є використання немонохроматичного світла. В цьому випадку при зміні концентрації забарвленої речовини змінюється не тільки інтенсивність світлового потоку, що проходить крізь розчин, а і його спектральна характеристика. Це спричиняє появу відхилень від основного закону світлопоглинання. Використання вузькосмугових світлофільтрів або спектрофотометра дозволяє в цьому випадку досягти лінійності калібрувального графіка. В деяких випадках криволінійна залежність абсорбції від концентрації спостерігається і при використанні монохроматичного випромінювання. Ці ознаки вказують на те, що зміна концентрації забарвленої речовини зумовлює зміну її хімічного стану, а отже, і зміну молярного коефіцієнта поглинання.

Якщо коефіцієнт поглинання  $\epsilon$  змінюється, то це свідчить про невідповідність даного розчину закону Бера: коефіцієнт поглинання для розведених розчинів при постійних зовнішніх умовах (температура, розчинник тощо) залежить тільки від довжини хвилі.

Основні відхилення пов'язані з хімічними процесами, які відбуваються з поглинаючими частинками. При сильних розведеннях хімічна взаємодія між

частинками ослаблюється, і закон Бера майже завжди виконується. Відхилення від закону Бера можна розподілити на дві групи – дійсні та уявні.

До групи уявних відхилень належать ті, що виникають унаслідок часткової дисоціації забарвленої сполуки, недостатньої монохроматичності світлофільтра.

Зміна рН середовища часто призводить до зміщення рівноваги в розчинах, оскільки забарвленим речовинам найчастіше притаманні кислотні властивості.

Дійсні відхилення від закону Бера спостерігаються тоді, коли зі зростанням концентрації молекули поглинаючої речовини взаємодіють або з розчинником, або зі сторонніми речовинами, що містяться в розчині.

Іноді з підвищенням температури розчину смуги поглинання зміщуються в бік більш довгих хвиль. Крім того, з підвищенням концентрації змінюється показник заломлення розчину, а отже, і коефіцієнт поглинання. Для різних речовин область концентрацій, в якій спостерігається невідповідність закону Бера, також різна. Для деяких речовин закон Бера не справджується навіть при дуже сильних розведеннях. Іноді хімік сам зумовлює відхилення від закону (не дотримується належних пропорцій реактивів, не досягає максимуму розвитку забарвлення), через що не може отримати задовільної калібрувальної кривої.

Хімічною причиною таких змін можуть бути процеси асоціації, дисоціації, полімеризації, зміна ступеня гідратації, комплексоутворення тощо.

### **S Питання для самоперевірки**

1. Дайте визначення поняття «молярний коефіцієнт поглинання». Поясніть, від чого він залежить.
2. У чому полягає суть фотоколориметричного методу аналізу?
3. Сформулюйте і поясніть закон Бугера-Ламберта-Бера.
4. Назвіть причини відхилення від закону Бугера-Ламберта-Бера.
5. Дайте визначення поняття «пропускання світла». Яка розмірність цієї величини?
6. Що називається абсорбцією? Від чого залежить її значення?
7. Як називається графічна залежність поглинання світла від довжини хвилі випромінювання?
8. Дайте визначення поняття «смуга поглинання».

### **а Тести**

1. Який фактор не впливає на величину молярного коефіцієнта поглинання?
  - а) температура;
  - б) довжина хвилі світла, що проходить крізь розчин;
  - в) концентрація розчину;
  - г) природа речовини.
2. У яких одиницях виражається молярний коефіцієнт поглинання, якщо концентрація виражена у  $\text{мкг/см}^3$ ?

- а)  $\text{см}^2/\text{мкг}$ ;
- б)  $\text{см}^{-1}/\text{мкг}$ ;
- в)  $\text{мкг}/\text{см}^2$ ;
- г)  $\text{см}^3/\text{мкг}$ .

3. Видима область світла лежить у діапазоні:

- а) 200–400 нм;
- б) 400–760 нм;
- в) 200–760 нм;
- г) 760–1000 нм.

4. Око – це детектор у ...

- а) фотометрах;
- б) колориметрах;
- в) спектрофотометрах;
- г) відповіді а) і б).

5. Спектром поглинання називають:

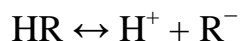
- а) розподіл за частотами значень молярного коефіцієнта поглинання;
- б) розподіл за довжинами хвиль молярного коефіцієнта поглинання;
- в) відповіді а) і б);
- г) правильної відповіді немає.

## & Тема 2. ВПЛИВ рН РОЗЧИНУ НА УТВОРЕННЯ ЗАБАРВЛЕНОЇ СПОЛУКИ

Забарвлені сполуки, що використовуються в колориметричному аналізі, в більшості випадків чутливі до зміни концентрації іонів гідрогену в розчині. Оптичні характеристики розчину – спектр поглинання та молярні коефіцієнти поглинання – можуть змінюватися внаслідок різної рівноваги в розчинах: кислотно-основної, гідролітичної тощо.

Найбільш важко вибрати оптимальні умови рН для колориметричного визначення в тому випадку, коли колориметричний реагент є кислотно-основним індикатором. У цьому випадку відзначається близькість або навіть збіг смуг поглинання комплексу реагенту з металом та іонізованої форми реагенту, тому при виборі умов виконання визначень необхідно враховувати не лише стійкість комплексної сполуки, що визначає нижню межу рН, а й кислотно-основні властивості реагенту, що визначають верхню межу інтервалу рН, в якому можливе колориметрування.

Розглянемо цей випадок докладніше на прикладі реагенту, що являє собою слабку одноосновну кислоту, дисоціація якої відбувається за схемою:



Описується константою дисоціації:

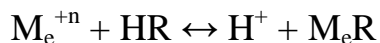
$$K_{HR} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{R}^-]}{[\text{HR}]} \quad (8)$$

Вважатимемо, що за умовами визначення допустима ступінь дисоціації реагенту рівна 1 %. Тоді  $\frac{[\text{R}^-]}{[\text{HR}]} = 0,01$  і верхня межа рН інтервалу буде дорівнювати:

$$\text{pH}_2 = \text{p}K_{HR} - 2 \quad (9)$$

Це означає, що при колориметричному визначенні з використанням цього реагенту рН розчину повинно бути, як мінімум, на 2 одиниці менше, ніж  $\text{p}K_{HR}$ .

З другого боку, утворення забарвленої сполуки металу з реагентом по схемі:



Описується константою рівноваги

$$K_{\text{рівн}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{M}_e\text{R}]}{[\text{HR}] \cdot [\text{M}_e]} = \frac{K_{HR}}{K_{\text{MeR}}}, \quad (10)$$

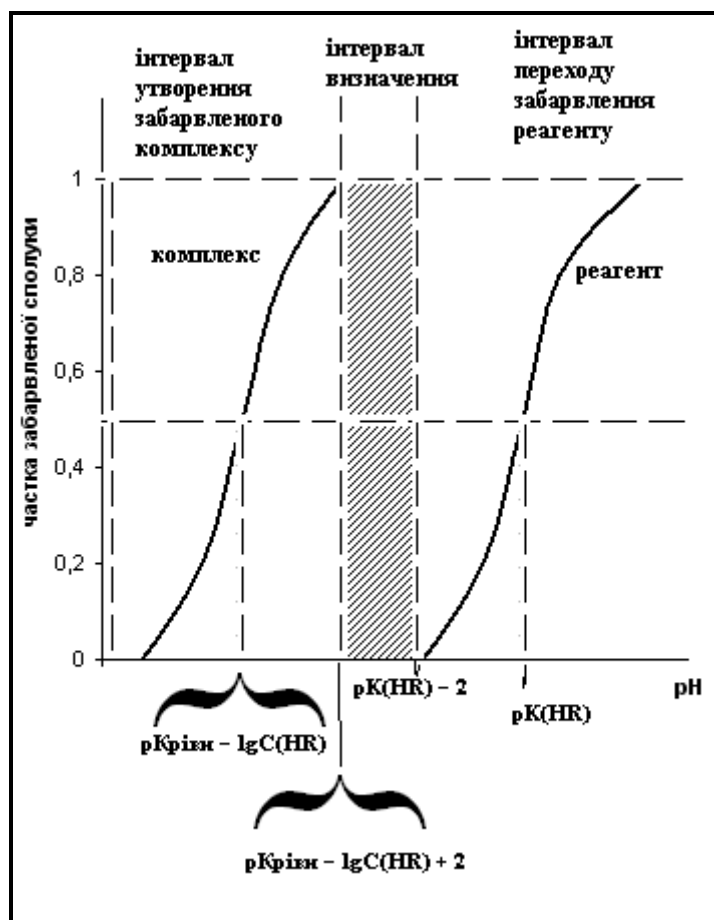
де  $K_{\text{MeR}}$  – константа нестійкості забарвленого комплексу. Припустимо, що і в цьому випадку ступінь дисоціації забарвленої сполуки становить 1 % і не вносить суттєвої похибки у визначення. Тоді  $\frac{[\text{M}_e\text{R}]}{[\text{M}_e]} = 100$  і нижня межа рН інтервалу визначення буде дорівнювати:

$$pH_1 = pK_{\text{рівн}} - \lg C_{\text{HR}} + 2 \quad (11)$$

Вважаючи, що  $C_{\text{HR}} \gg C_{\text{Ме}}$  і, відповідно,  $[\text{HR}] \approx C_{\text{HR}}$ , тоді нижня межа рН інтервалу визначення залежатиме не тільки від величини константи рівноваги, а й від концентрації використаного реагенту. Якщо потрібно, щоб інтервал визначення був не менше 1 одиниці рН ( $pH_2 - pH_1 \geq 1$ ;  $pH_1 \leq pK_{\text{HR}} - 3$ ), має виконуватися умова:

$$pK_{\text{рівн}} - \lg C_{\text{HR}} \leq pK_{\text{HR}} - 5 \quad (12)$$

ліва частина нерівності визначає значення рН, при якому частка забарвленого комплексу становить 0,5 – значення рН повинно бути на 5 одиниць менше, ніж  $pK_{\text{HR}}$ . На рис. 4 показано графічну схему описаного процесу.



**Рисунок 4.** Криві переходу забарвлення реагенту (1) і утворення комплексу (2) залежно від рН розчину

У реальних умовах форма і положення кривих переходу забарвлення реагенту і утворення комплексу залежать не лише від величин констант дисоціації та нестійкості, а й від числа іонів гідрогену, що виділяються під час реакції, а також від числа реагуючих молекул реагенту. Тому оптимальний інтервал рН для колориметрування може визначатися дещо іншим співвідношенням, однак оцінка цього інтервалу або його експериментальна перевірка є важливим елементом при засвоєнні чи розробці колориметричної методики визначення.

Гідролітична рівновага також може впливати на колориметричні визначення. Наприклад, йодидні комплекси бісмуту чи хлоридні комплекси феруму при зменшенні кислотності розчину можуть утворювати або важкорозчинні продукти, або забарвлені в інший колір сполуки (змішані гідроксохлоридні комплекси феруму).

Ще однією причиною може бути ступінчаста рівновага утворення комплексів з різною кількістю лігандів – аніонів слабких кислот. У цьому випадку зміна концентрації іонів гідрогену призводить до зміни рівноважної концентрації аніона ліганду в розчині, а отже, і до зміни розподілу катіона металу між співіснуючими комплексними формами. Прикладом може бути утворення комплексів феруму із сульфосаліциловою кислотою. У слабокислому середовищі утворюється фіолетовий комплекс, в якому співвідношення метал – ліганд дорівнює 1:1. У нейтральних розчинах комплекс забарвлений в червоно-бурий колір, що пов'язано з координацією другого аніона ліганду. В слаболужному середовищі комплекс координує третій залишок сульфосаліцилової кислоти і при цьому набуває жовтого забарвлення.

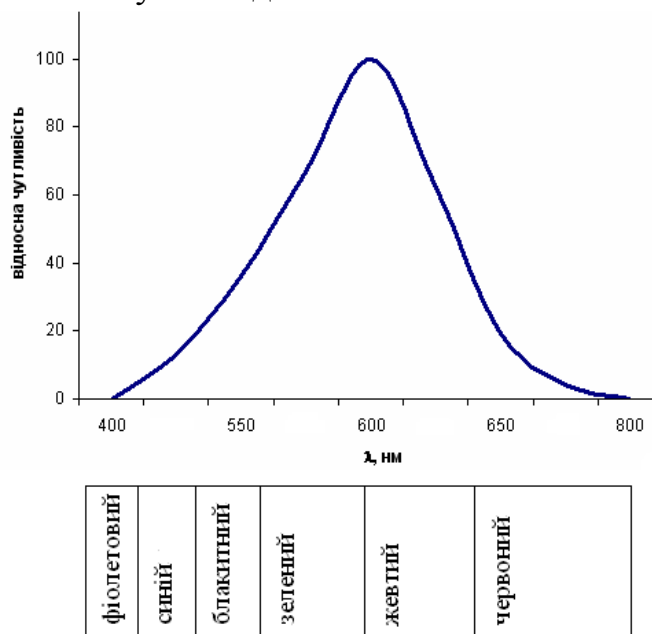
### **S Питання для самоперевірки**

1. Які величини називаються оптичними показниками розчину?
2. Унаслідок чого можуть змінюватися оптичні показники розчину?
3. Як впливає значення рН на утворення забарвлених розчинів?
4. Яким має бути значення рН при використанні як реагенту слабкої одноосновної кислоти?
5. Яким має бути значення рН при утворенні забарвленого комплексу металу з реагентом?
6. Від чого залежить форма та положення кривих переходу забарвлення реагенту й утворення комплексу?
7. Поясніть, як впливає концентрація іонів  $H^+$  на забарвлення комплексів.

### & Тема 3. ЧУТЛИВІСТЬ І ТОЧНІСТЬ АНАЛІЗУ ЗА СВІТЛОПОГЛИНАННЯМ

Чутливість аналізу визначається тією мінімальною кількістю речовини, що можна виявити за допомогою будь-якої хімічної реакції в обраних умовах.

Чутливість візуальних методів визначається чутливістю ока людини. Як правило, око неоднаковою мірою чутливе до різних кольорів. З рис. 5 видно, що людське око найбільш чутливе до зеленого та жовтого кольорів.



**Рисунок 5. Крива чутливості людського ока**

Чутливість залежить від того, наскільки око розрізняє відтінки при зміні забарвлення. При нормальному зорі око людини розрізняє кольори, що відрізняються один від одного на 7 %.

Чутливість фотоколориметричних методів визначається мінімальною концентрацією речовини, яку можна визначити за допомогою обраного приладу. Згідно з основним законом світлопоглинання  $C_{\min} = \frac{A_{\min}}{\epsilon \cdot l}$ , де  $A$  – мінімальна абсорбція, яку можна виміряти на даному приладі;  $\epsilon$  – молярний коефіцієнт поглинання;  $l$  – товщина кювети.

У фотометрії мінімальною абсорбцією вважають величину 0,01. Молярний коефіцієнт поглинання становить 1000–20000. Товщину кювети можна збільшити до 5–10 см.

Найчастіше нижня межа концентрацій, яку можна виміряти на даному приладі, становить  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  М.

Чутливість фотоколориметричних методів можна також визначити за нахилом калібрувальної кривої як  $\frac{\partial A}{\partial C} = \epsilon l$ . Таким чином, чутливість фотоколориметричних методів можна підвищити, збільшуючи товщину кювети і обираючи реакції, для яких молярний коефіцієнт поглинання найбільший. Для чутливих методів  $\epsilon$  звичайно більше  $10^4$ , малочутливі методи мають  $\epsilon < 10^3$ . Точність візуальних методів визначається похибкою, яка вноситься

недостатньою чутливістю ока людини до зміни забарвлення розчину. Відносна похибка візуальних методів звичайно становить 5–10%.

Точність фотокolorиметричних методів визначається точністю вимірювання абсорбції, що залежить від використовуваних приладів, від умов протікання хімічних реакцій (рН середовища, концентрацій реагуючих компонентів, впливу сторонніх домішок), від точності взятої наважки та виміру об'ємів при роботі з розчинами. Звичайно похибка фотокolorиметричних методів становить 3–5 %.

## ВИБІР РОБОЧОЇ ДОВЖИНИ ХВИЛІ

Як уже зазначалося, повну характеристику розчину забарвленої сполуки дає спектр поглинання. Для його побудови звичайно вимірюють абсорбцію розчину певної концентрації при різних довжинах хвиль і будують залежність у координатах  $A(\epsilon_\lambda)$  – довжина хвилі (нм). На отриманій кривій відзначають область максимального поглинання світла розчином забарвленої речовини й обирають довжину хвилі, що відповідає максимальному поглинанню. Іноді в системі, де і комплекс, і реагент забарвлені, вимірювання абсорбції проводять не при  $\lambda_{\text{макс}}$  комплексу, а при такій довжині хвилі, при якій різниця між сумарним поглинанням комплексу й реагенту та поглинанням самого реагенту є максимальною.

Звичайно спектри поглинання знімають за допомогою спектрофотометрів, які дозволяють виміряти абсорбцію в широкому діапазоні довжин хвиль з інтервалом у 5–10 нм. Менш якісно спектри поглинання можна зняти за допомогою фотоелекторкolorиметра, оснащеного набором вузькосмугових світлофільтрів. Світлофільтри пропускають промені лише в певному інтервалі довжин хвиль, повністю поглинаючи промені інших довжин хвиль. У деяких випадках розчини забарвлених сполук мають широкі смуги поглинання і тоді при роботі з світлофільтрами отримуються дуже точні результати.

Як світлофільтри використовують кольорові скляні пластинки та плівки, забарвлені рідини. Світлофільтр обирають так, щоб в області максимального поглинання світла розчином забарвленої сполуки він відзначався максимальним пропусканням променів даної довжини хвилі (рис.6).

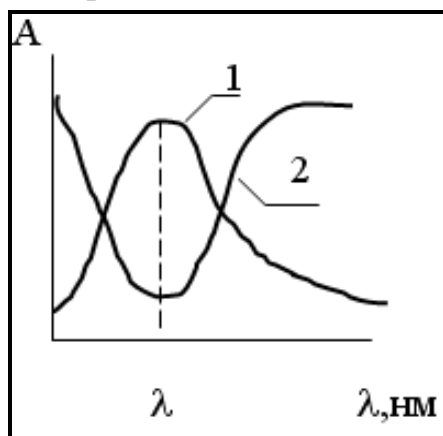


Рисунок 6. Спектри поглинання забарвленого розчину (1) і вибраного світлофільтру (2)



Іноді при виборі світлофільтра використовують менш точний, але більш швидкий спосіб – обирають світлофільтр за кольором досліджуваного розчину (табл.1).

Таблиця 1

Забарвлення розчину та відповідного йому світлофільтра

Забарвлення розчину	Область максимального поглинання променів розчином, нм	Колір світлофільтра
жовто-зелений	400–450	фіолетовий
жовтий	450–480	синій
жовтогарячий	480–490	зелено-синій
червоний	490–500	синьо-зелений
пурпуровий	500–560	зелений
фіолетовий	560–575	жовто-зелений
синій	575–590	жовтий
зелено-синій	590–625	жовтогарячий
синьо-зелений	625–700	червоний

### ВИБІР КОНЦЕНТРАЦІЇ

Концентрація досліджуваної речовини повинна бути такою, щоб абсорбція розчину знаходилася в межах 0,2–1,0 (оптимальне значення 0,44). У цьому випадку відносна похибка визначення концентрації на всіх різновидах приладів буде мінімальною. Значення оптимальної концентрації знаходиться за рівнянням:  $C_{\min} = \frac{0,44}{\epsilon \cdot l}$ . Наприклад, для роданідного комплексу феруму  $\epsilon=1000$  і при  $l=1$  см:

$$C_{\min} = \frac{0,44}{1000 \cdot 1} = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)} \quad (13)$$

Таким чином, концентрація, яку можна визначити, залежить від молярного коефіцієнта поглинання і товщини поглинаючого шару.

### КЮВЕТИ

Кювети, що використовуються в фотоколориметрії, повинні задовольняти такі вимоги:

- 1) бути безбарвними, тобто однаково добре пропускати всі довжини хвиль видимого світла;
- 2) мати чітко паралельні оптичні поверхні;
- 3) характеризуватися стійкістю до хімічних реагентів.

Кювети повинні бути ідеально чистими. До зовнішніх граней кювет, через які проходить світло, не треба торкатися руками. Для того щоб переконатися у чистоті кювети, її просвічують збоку, помістивши на чорний фон. Чисто вимиті кювети протирають ззовні м'якою тканиною або фільтрувальним папером. Із внутрішньої сторони кювети не сушать. Розчин наливають до рівня 0,5–1 см від краю кювети. Перед заповненням кювети

розчином її спочатку промивають цим розчином. Визначення починають із менш концентрованих розчинів, збільшуючи концентрацію поступово.

Деякі сполуки адсорбуються склом кювети, тому не варто залишати в них розчини надовго. Адсорбованих речовин можна позбутися, промиваючи кювети органічними розчинниками, розбавленою нітратною кислотою, розчином аміаку. Хромовою сумішшю мити кювети **не можна**, оскільки Cr (VI) адсорбується склом.

Окрім того, не можна наливати в кювети концентровані кислоти й луги, так як кювети можуть розклеїтися. З цієї ж самої причини не можна мити кювети в гарячій воді.

Положення кювети в кюветотримачі при всіх визначеннях має залишатися незмінним.

Після визначень кювети необхідно відразу промити, витерти зовнішні грані та зберігати в захищеному від пилу місці.

### НУЛЬОВІ РОЗЧИНИ (ХОЛОСТА ПРОБА)

Абсорбція – величина адитивна. Якщо в кювету помістити розчин забарвленої речовини, а в кювету порівняння – воду, то сумарна абсорбція буде сумою абсорбції всіх компонентів, що містяться в розчині, за винятком води.

$$A = (\epsilon_C C_C + \epsilon_B C_B + \dots) \cdot l \quad (14)$$

Якщо ж в кювету порівняння помістити розчин, який містить усі компоненти в тих самих концентраціях, що і досліджуваний розчин, за винятком визначуваного компонента (C), то буде виміряна абсорбція необхідної речовини C:

$$A = \epsilon_C C_C l \quad (15)$$

Такий розчин порівняння називають *нульовим*. Якщо в розчині наявна забарвлена домішка або для визначення додають завжди один і той самий надлишок забарвленого реагенту, то можна також визначити відносну абсорбцію, помістивши в кювету порівняння в першому випадку вихідний розчин без реагенту, а в другому – воду з надлишком реагенту.

### S Питання для самоперевірки

1. Який розчин називається нульовим?
2. Поясніть, з якою метою використовують розчини порівняння.
3. Які вимоги повинні задовольняти кювети у фотометричних методах аналізу?
4. Назвіть правила поводження з кюветами до, під час і після аналізу.
5. Дайте визначення поняття «чутливість».
6. Що таке точність аналізу?
7. Охарактеризуйте залежність забарвлення розчину і відповідного йому світлофільтра.
8. Від чого залежить чутливість і точність фотометричних методів аналізу?

## **& Тема 4. ОСНОВНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ ЗА СВІТЛОПОГЛИНАННЯМ**

Згідно з основним законом світлопоглинання для визначення концентрації забарвленої сполуки необхідно виміряти інтенсивність світлових потоків. Однак, як уже зазначалося, абсолютне вимірювання інтенсивності є складним завданням, тому в колориметричному аналізі використовують відносні визначення, переважно шляхом порівняння та прирівнювання інтенсивності двох світлових потоків.

Колориметричні методи можуть бути візуальними, якщо приймачем випромінювання є людське око, чи фотометричними, якщо інтенсивність випромінювання реєструється за допомогою фотоелемента чи фотопомножувача.

Візуальні методи колориметрії ґрунтуються на порівнянні або прирівнюванні інтенсивності світлових потоків, які пройшли крізь досліджуваній і стандартній розчині. Якщо початкова інтенсивність світлових потоків, що падають на обидва розчини, однакові, то абсорбція порівнюваних розчинів однакова. Тоді згідно із законом Бугера має виконуватися рівність  $Cl = C_0l_0$ , де  $C_0$  і  $l_0$  – концентрація і товщина стандартного розчину,  $C$  і  $l$  – відповідні величини досліджуваного розчину.

До групи візуальних методів колориметрії належать: метод стандартних серій, метод розбавлення, метод колориметричного титрування і метод прирівнювання.

### **МЕТОДИ ФОТОКОЛОРИМЕТРІЇ**

На відміну від візуальних методів колориметрії, які використовують біле світло, в фотоколориметрії використовують світло, наближене до монохроматичного. Це досягається за рахунок використання світлофільтрів. Приймачем випромінювання в фотоколориметрії слугує фотоелемент. Величина фотоструму пропорційна інтенсивності світла, що проходить крізь забарвлений розчин і попадає на фотоелемент. Тому в фотоколориметрії порівнюють не інтенсивність світлових потоків, а величини фотострумів.

Широке розповсюдження отримали такі методи фотоколориметрії:

- 1) метод порівняння абсорбції досліджуваного та стандартного розчинів (метод одного еталона);
- 2) метод калібрувальної кривої;
- 3) метод домішок;
- 4) метод диференційної спектрофотометрії.

### **МЕТОД ОДНОГО ЕТАЛОНА**

При застосуванні цього методу вимірюють абсорбції досліджуваного та стандартного розчинів при  $l_0 = l_x$  (в однакових кюветах з однаковою товщиною шару розчину) та обраному світлофільтрі. Тоді з основного закону світлопоглинання випливає, що:

$$\frac{A_{CT}}{A_x} = \frac{C_{CT}}{C_x} \Rightarrow C_x = \frac{A_x \cdot C_{CT}}{A_{CT}} \quad (16)$$

Цей метод застосовують тоді, коли треба швидко отримати результат.

### МЕТОД КАЛІБРУВАЛЬНОЇ (ГРАДУЙОВАНОЇ) КРИВОЇ

Для побудови калібрувальної кривої в 5–10 мірних колб однакової місткості доливають послідовно стандартний розчин досліджуваної речовини, кількість якого поступово збільшується разом із черговим номером колби. У всі колби вводять однакові кількості необхідних реагентів, встановлюють необхідне значення рН, доводять до мітки обраним розчинником, перемішують і через необхідний для появи забарвлення час вимірюють абсорбцію кожного розчину на фотоколориметрі (при обраному світлофільтрі) відносно розчину порівняння. Будують графік, відкладаючи по осі ординат абсорбцію, а по осі абсцис – концентрацію. Потім у мірну колбу вливають досліджуваний розчин, додають необхідні реагенти для отримання забарвленої сполуки і вимірюють його абсорбцію. Концентрацію досліджуваної речовини знаходять за допомогою калібрувальної (градуйованої) кривої (рис. 7).

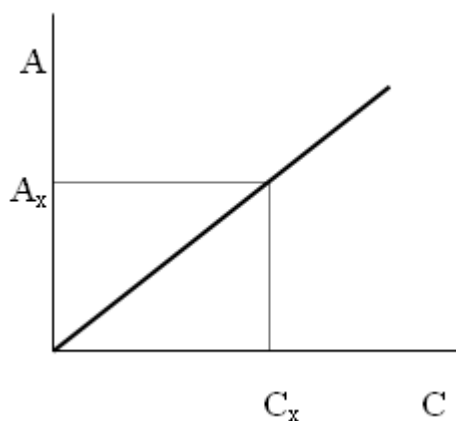


Рисунок 7. Калібрувальна (градуйована) крива

Як уже зазначалося вище, калібрувальна крива може бути прямолінійною і може відхилитися від прямолінійності. Зазвичай до уваги беруть прямолінійну ділянку калібрувальної кривої. Однак якщо точки непрямолінійної кривої добре відтворюються, то нею можна користуватися. Метод калібрувальної кривої застосовують для серійних визначень однієї і тієї ж речовини.

### МЕТОД ДОМШОК

При застосуванні цього методу в мірну колбу вносять чітко визначений об'єм досліджуваного розчину, додають необхідні реагенти, доводять об'єм до мітки розчинником, перемішують і вимірюють абсорбцію при обраному світлофільтрі. В іншу мірну колбу вносять такий самий об'єм досліджуваного розчину й певну кількість стандартного розчину досліджуваної речовини, додають необхідні реагенти, доводять об'єм до мітки розчинником, перемішують і вимірюють абсорбцію при обраному світлофільтрі. Невідому

концентрацію досліджуваної речовини знаходять шляхом порівняння абсорбції досліджуваного розчину  $A_x = \epsilon C_x l$  і досліджуваного розчину з додаванням стандартного розчину досліджуваної речовини  $A_{x+ст} = \epsilon (C_x + C_{ст}) l$ .

Оскільки товщина шарів обох розчинів однакова (однакові кювети) і молярні показники поглинання однакові (одна і та ж речовина в обох розчинах), то:

$$\frac{A_x}{C_x} = \frac{A \cdot (x+ст)}{(C_x + C_{ст})} \quad (17)$$

Звідси

$$C_x \cdot A \cdot (x+ст) = A_x C_x + A_x \cdot C_{ст}; \quad C_x \cdot (A \cdot (x+ст) - A_x) = A_x \cdot C_{ст}$$

Після проведених перетворень маємо:

$$C_x = \frac{A_x C_{ст}}{A_{x+ст} - A_x} \quad (18)$$

Якщо приготувати декілька розчинів з однаковими домішками й виміряти їх абсорбцію, то невідому концентрацію досліджуваної речовини можна знайти графічно (рис. 8).

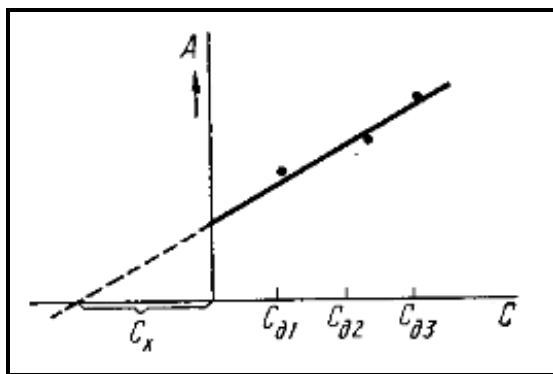


Рисунок 8. Калібрувальна крива для визначення концентрації методом домішок

Для цього будують графік, по осі абсцис якого відкладають концентрацію стандартної речовини (домішки), а по осі ординат – абсорбцію. Через отримані точки проводять пряму. Відстань на осі абсцис від нуля до точки перетину цієї прямої з віссю абсцис визначає невідому концентрацію. Цей метод часто застосовується при аналізі складних об'єктів, коли визначенню забарвленої сполуки заважає велика кількість компонентів розчину і їх неможливо врахувати при побудові калібрувальної кривої. Метод домішок застосовують також у разі, якщо молярний коефіцієнт поглинання залежить від складу розчину.

## МЕТОД ДИФЕРЕНЦІЙНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

Цей метод застосовується для визначення великих концентрацій забарвленої речовини, коли значення абсорбції виходять за межі шкали приладу або коли відбуваються процеси асоціації, полімеризації тощо. При цьому порушується лінійна залежність абсорбції від концентрації. Теоретично доведено, що метод диференційної спектрофотометрії дає можливість підвищити точність визначення великих кількостей речовини.

Суть цього методу полягає в тому, що абсорбцію досліджуваної речовини вимірюють не відносно нульового розчину, а відносно забарвленого розчину досліджуваного елемента з концентрацією  $C_0$ , близькою до концентрації досліджуваного розчину ( $C_0 < C_x$ ).

Концентрацію досліджуваного розчину визначають або за допомогою калібрувальної кривої або розрахунковим методом.

Для побудови калібрувальної кривої готують серію стандартних розчинів в інтервалі можливих концентрацій досліджуваного розчину і вимірюють їх абсорбції відносно розчину порівняння з концентрацією  $C_0$ . За отриманими даними будують криву в координатах «абсорбція – концентрація речовини», приймаючи за початок відліку концентрацію розчину порівняння  $C_0$ . Концентрацію досліджуваного розчину  $C_x$  знаходять за цією калібрувальною кривою та абсорбцією досліджуваного розчину (рис. 9).

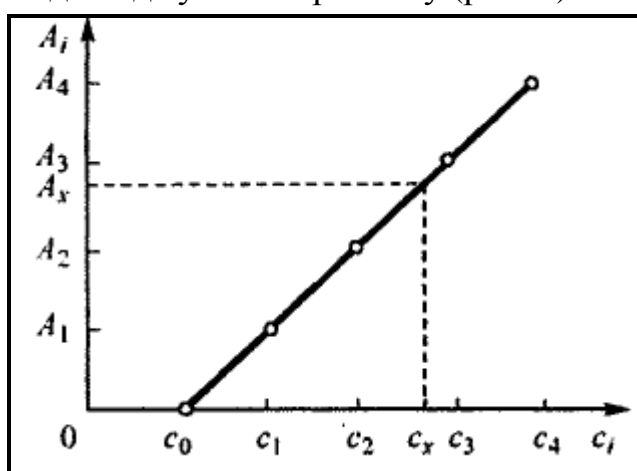


Рисунок 9. Калібрувальний графік у методі диференційної спектрофотометрії

Для розрахункового методу вимірюють абсорбцію досліджуваного ( $C_x$ ) і стандартного ( $C_{cm}$ ) розчинів відносно розчину порівняння ( $C_0$ ). Абсорбцію цих розчинів можна подати так:

$$A'_x = A_x - A_0 = e \cdot l \cdot (C_x - C_0) \quad (19)$$

$$A'_{cm} = A_{cm} - A_0 = e \cdot l \cdot (C_{cm} - C_0) \quad (20)$$

Якщо для обох розчинів  $\epsilon$  і  $l$  однакові, то:

$$\frac{A'_x}{A'_{cm}} = \frac{(C_x - C_0)}{(C_{cm} - C_0)} \quad (21)$$

Звідси

$$A'_{cm} \cdot C_x = A'_x \cdot C_{cm} - A'_x \cdot C_0 + A'_{cm} \cdot C_0 \quad (22)$$

$$C_x = C_0 + \frac{A'_x}{A'_{cm}} \cdot (C_{cm} - C_0) \quad (23)$$

Величина  $\frac{(C_{cm} - C_0)}{A'_{cm}} = F$  є постійною величиною для даної серії вимірів і

називається **фактором перерахунку F**.

Тоді

$$C_x = C_0 + A'_x \cdot F \quad (24)$$

Фактор перерахунку знаходять за результатами виміру абсорбцій стандартних (еталонних) розчинів відносно розчину порівняння з концентрацією  $C_0$ .

$$\frac{(C_{cm} - C_0)}{A'_{cm}} = F = \frac{1}{e \cdot l} \quad (25)$$

Розраховують середнє значення фактора перерахунку:

$$F_{сер} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} \frac{C_i - C_0}{A'_i}, \quad (26)$$

де  $n$  – число стандартних розчинів досліджуваної речовини.

### **S Питання для самоперевірки**

1. Назвіть методи фотоколориметрії.
2. У чому полягає суть методу одного еталона (стандарту)?
3. З якою метою застосовують метод одного еталона?
4. Охарактеризуйте метод калібрувальної кривої.
5. З якою метою застосовують метод калібрувальної кривої?
6. Охарактеризуйте метод домішок.
7. З якою метою застосовують метод домішок?
8. Охарактеризуйте метод диференційної спектрофотометрії.
9. З якою метою застосовують метод диференційної спектрофотометрії?
10. Назвіть переваги та недоліки кожного з фотометричних методів.

## & Тема 5. ПРИЛАДИ ФОТОКОЛОРИМЕТРІЙ ТА СПЕКТРОФОТОМЕТРІЙ

Принцип дії фотоелектричних колориметрів ґрунтується на здатності фотоелемента перетворювати світлову енергію на енергію електричну. Зміна величини світлового потоку, що пройшов через кювету із забарвленою речовиною, контролюється за зміною електричної енергії.

Існує ряд конструкцій фотоколориметрів. Усі вони мають освітлювач, кювету, фотоелементи й гальванометр.

КФК-2 призначений для вимірювання в окремих ділянках діапазону довжин хвиль 315-980 нм, що виділяються світлофільтрами, коефіцієнтів пропускання і абсорбції рідинних розчинів і твердих тіл (плівок), а також визначення концентрації речовин у розчинах методом побудови градуйованих графіків.

Колориметр дозволяє також проводити вимірювання коефіцієнтів пропускання розсіювальних суспензій, емульсій та колоїдних розчинів у світлі, що проходить.

Межі вимірювання на колориметрі коефіцієнтів пропускання становлять від 100 до 1 % (абсорбція від 0 до 2).

Межа значення основної абсолютної похибки колориметра, що допускається при вимірюванні коефіцієнтів пропускання, становить  $\pm 1\%$  і допустимого значення середньоквадратичної похибки окремого спостереження – 0,3%.

Оптичну схему колориметра КФК-2 представлено на рис.10.

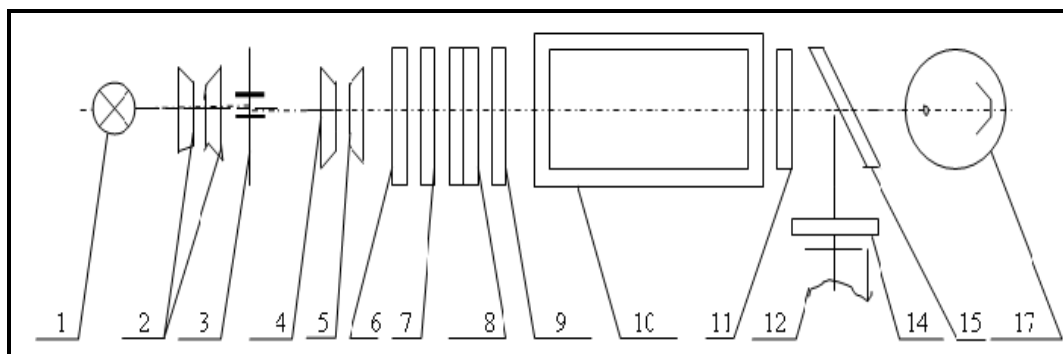


Рисунок 10. Оптична схема колориметра КФК-2

Нитка лампи 1 конденсатором 2 зображується в площині діафрагми 3  $\varnothing$  2 мм. Це зображення об'єктивом 4,5 переноситься в площину, що знаходиться від об'єктива на відстані 300 мм зі збільшенням 10х. Кювета 10 з досліджуванним розчином (плівкою) вводиться в світловий пучок між захисними скельцями 9, 11. Для виділення вузьких ділянок спектра із суцільного спектра випромінювання лампи в колориметрі передбачені кольорові світлофільтри 8.

Теплозахисний світлофільтр 6 уведено у світловий пучок для роботи у видимій області спектра (400-590 нм). Для ослаблення світлового потоку при



роботі в спектральному діапазоні 400-540 нм встановлено нейтральні світлофільтри 7.

Пластина 15 розділяє світловий потік на два: ~ 10% світлового потоку спрямовується на фотодіод ФД-24К і ~ 90% – на фотоелемент Ф-26.

Для зрівнювання фотострумів, що знімаються з приймача ФД-24К при роботі з різними кольоровими світлофільтрами, перед ним встановлено світлофільтр 14 з кольорового скла СЗС-16. При роботі з кюветами 19 малої місткості в кюветне відділення встановлюється приставка 21 для мікроаналізу. Лінзи 20 зменшують світловий пучок у місці установки мікрокювети або пробірки. Лінзи 18 відновлюють світловий пучок до початкового діаметра (рис. 11).

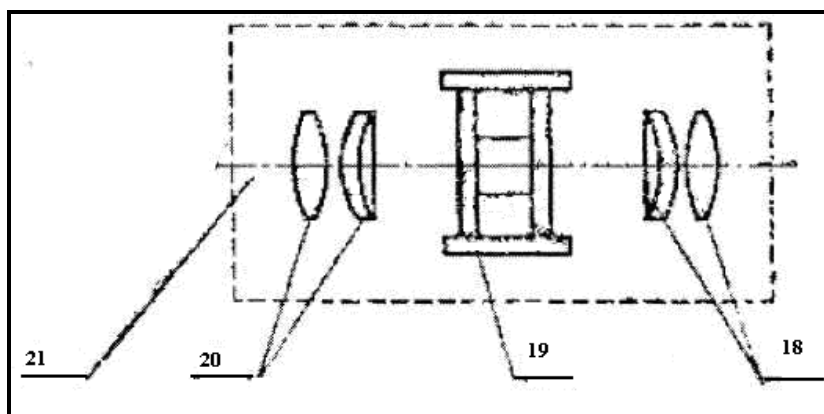


Рисунок 11. Мікрокювета

### Спектрофотометр СФ-46.

Оптичну схему спектрофотометра СФ-46 представлено на рис. 12.

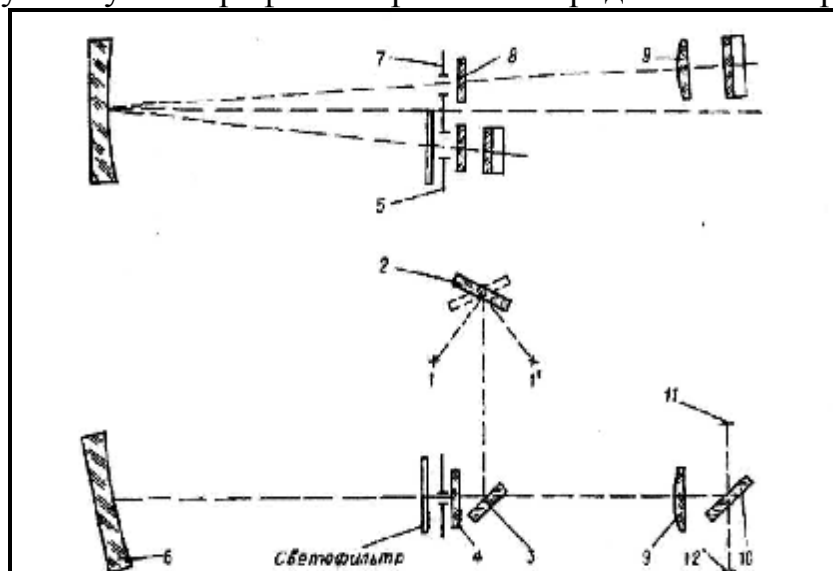


Рисунок 12. Оптична схема СФ-46

Випромінювання від джерела 1 або 1' падає на дзеркальний конденсатор 2, який направляє його на плоске поворотне дзеркальце 3 та дає зображення у площині лінзи 4, що розташована поблизу щілини монохроматора.

Випромінювання, яке пройшло через вхідну щілину падає на ввігнуту дифракційну решітку 6 зі змінним кроком і криволінійним штрихом. Решітка

виготовляється на сферичній поверхні, тому поряд з дисперсійними властивостями їй притаманна властивість фокусувати спектр. Застосування змінного кроку та криволінійного штриха значно зменшує абераційні відхилення ввігнутої дифракційної решітки та дозволяє отримати високу якість спектра в усьому робочому спектральному діапазоні.

Дифракційний пучок фокусується в площині вихідної щілини 7 монохроматора, яка розташована над вхідною щілиною 5.

Сканування здійснюється поворотом дифракційної решітки, при цьому монохроматичне випромінювання різних довжин хвиль проходить через вихідну щілину 7, лінзу 8, контрольний або вимірюваний зразок, лінзу 9 та за допомогою поворотного дзеркала 10 потрапляє на світлочутливий шар фотоелемента 11 або 12.

### **S Питання для самоперевірки**

1. Які елементи входять до оптичної схеми колориметра КФК-2?
2. Поясніть принцип роботи колориметра КФК-2.
3. Охарактеризуйте порядок дій при роботі на колориметрі КФК-2.
4. Які елементи входять до оптичної схеми спектрофотометра СФ-46?
5. Поясніть принцип роботи спектрофотометра СФ-46.

## **& Тема 6. СПЕКТОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ НЕОГРАНІЧНИХ ІОНІВ В УЛЬТРАФІОЛЕТОВІЙ ОБЛАСТІ**

Визначення неорганічних іонів у видимій області спектра дуже обмежене через недостатню кольоровість хімічних сполук.

Ультрафіолетова область спектра характеризується найбільш сильними смугами поглинання хімічних речовин, яким притаманна абсолютно строга індивідуальність спектрів, що створюють умови для селективного і високочутливого визначення неорганічних іонів.

Об'єктивні дані базуються на використанні спектрофотометрів, які оснащені кварцовою оптикою.

### **Визначення ванадію.**

У видимій області спектра визначення ванадію при концентрації 5–200 мг у 25 см<sup>3</sup> в присутності великої кількості хрому ускладнено через близькі значення їх окисних потенціалів і жовте забарвлення, яке притаманне іонам, що знаходяться у вищому ступені окислення. В ультрафіолетовій області фактори, які заважають визначенню ванадію, можна усунути поглинанням комплексної сполуки V(IV) з KSCN при довжині хвилі 313 нм.

Абсорбція досліджуваного розчину не залежить від вмісту KSCN. Комплекс, що утворився, є стійким протягом 24 годин. Відновлення V(V) до V(IV) проводять аскорбіновою кислотою. Загальний об'єм розчину становить 25 см<sup>3</sup>. В інтервалі концентрацій ванадію 5–200 мг у 25 см<sup>3</sup> спостерігається пряма залежність між вмістом ванадію та абсорбцією. Похибка визначення 1–5%. Визначення ванадію проводять у кварцовій кюветі з товщиною поглинаючого шару 2,0–3,0 см. Визначення ванадію можливе при вмісті Cr<sup>3+</sup> до 5 мг у 25 см<sup>3</sup> (розчин порівнюють з водою).

При більшому вмісті Cr<sup>3+</sup> (200–300 мг) як розчин порівняння використовують досліджуваний розчин, в який замість KSCN додають такий самий об'єм води. Окрім Cr<sup>3+</sup> у розчині може міститися до 25 мг Mn<sup>2+</sup>, 1 мг Cu<sup>2+</sup>, 3 мг Ni<sup>2+</sup>, 0,05 мг Co<sup>2+</sup>. Присутність сульфатної, хлоридної, фосфатної кислот визначенню ванадію не заважають.

### **Визначення хрому.**

Метод ґрунтується на утворенні й вимірюванні CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> при довжині хвилі 365 нм. Чутливість методу становить 0,04 мкг хрому в 25 см<sup>3</sup> розчину. Закон Бугера-Ламберта-Бера виконується для вмісту від 9 до 20 мкг у 25 см<sup>3</sup> розчину.

Методика визначення хрому у високочистому олові така.

Наважку олова розчиняють у хлоридній кислоті, обробляють бромною водою до повного окислення олова та випарюють насухо. Залишок, який містить хром і сліди олова, розчиняють у 1 н сульфатної кислоти, додають NaOH і випарюють до припинення виділення парів сірчаного ангідриду. Залишок розчиняють у 0,4 см<sup>3</sup> 2,5 н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, додають 5 мг (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 0,5 г AgNO<sub>3</sub> і кип'ятять до припинення виділення кисню. Отриманий розчин переносять у ділильну лійку, додають 5 см<sup>3</sup> 1 н HCl і екстрагують

метилбутилкетон. Після розшарування відокремлюють органічний шар. До водного залишку додають 2 см<sup>3</sup> метилбутилкетону й екстракцію повторюють. Отримані екстракти об'єднують, переносять у ділильну лійку, додають 3 см<sup>3</sup> 5% розчину КОН, енергійно збовтують протягом однієї хвилини. Водний розчин переносять у мірну колбу місткістю 25 см<sup>3</sup>. Об'єм отриманого розчину доводять водою до мітки та проводять вимірювання.

### **Визначення церію.**

В основі методу лежить персульфатноаргентометричний метод. У видимій області спектра метод малочутливий, оскільки передбачає використання синього та фіолетового світлофільтрів.

Визначення церію в області довжини хвилі 365 нм проводиться в розчині 1–2 н сульфатної кислоти. Окислення церію (III) до церію (IV) проводиться з додаванням 0,2 г (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> і 0,5 г AgNO<sub>3</sub>, після чого розчин кип'ятять протягом 5 хвилин. Присутність у розчині великих кількостей HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> зумовлює отримання занижених результатів при визначенні церію. Вимірювання абсорбції церію необхідно виконувати досить швидко, аби не допустити відновлення Ce (III) до Ce (IV). Закон Бугера-Ламберта-Бера виконується в інтервалі концентрацій від 20 до 200 мкл у 50 см<sup>3</sup> і товщині кювети 3 см.

### **S Питання для самоперевірки**

1. Назвіть недоліки фотоколориметричного методу при застосуванні його у видимій області спектра.
2. Назвіть особливості фотоколориметрії в УФ-області спектра.
3. Як забезпечується вибірковість визначення ванадію в УФ-області спектра?
4. Які іони не заважають визначенню ванадію в УФ-області спектра?
5. Який допустимий вміст Mn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> у присутності ванадію?
6. При якій довжині хвилі можна визначити CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>?
7. У присутності великих кількостей яких кислот при визначенні церію можна отримати занижені результати?
8. Які прийоми аналізу застосовують для недопущення відновлення Ce (III) до Ce (IV)?
9. За яких умов справджується закон Бугера-Ламберта-Бера при визначенні церію?

## & Тема 7. ДОСЛІДЖЕННЯ ХІМІЧНИХ СИСТЕМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНИМ МЕТОДОМ

Спектрофотометричний метод дослідження хімічних систем ґрунтується на зміщенні хімічної рівноваги під впливом різних факторів і зміні внаслідок цього оптичних характеристик розчинів. Спектрофотометричні вимірювання дозволяють визначати: число поглинаючих компонентів суміші; склад утворених у розчинах сполук; константи хімічної рівноваги, в тому числі константи дисоціації та константи стійкості комплексних сполук.

**1. Визначення числа компонентів.** Знати число поглинаючих частинок необхідно при вивченні хімічної рівноваги та при виборі методу аналізу об'єкта. Є ціла низка простих тестів на однокомпонентні системи. Якщо система однокомпонентна, то повинні виконуватися такі умови.

1. Відношення абсорбції одного і того ж розчину при будь-яких двох довжинах хвиль постійне для всіх інших розчинів досліджуваної системи:

$$A_{\lambda 1}/A_{\lambda 2} = \epsilon_{\lambda 1}/\epsilon_{\lambda 2} = \text{const} \quad (1)$$

Співвідношення абсорбції двох розчинів при будь-якій довжині хвилі постійне:

$$A_{1,\lambda}/A_{2,\lambda} = C_1/C_2 = \text{const} \quad (2)$$

2. У координатах  $\lg A - \lambda$  спектри будь-яких двох розчинів зміщені відносно один одного по осі ординат на постійну величину:

$$\lg A_{1,\lambda} - \lg A_{2,\lambda} = \lg C_1 - \lg C_2 \quad (3)$$

Отже, ці криві повинні співпадати при накладанні.

Розроблено тести для дво-, три- і чотирикомпонентної систем. Для визначення іншого числа компонентів у спектрофотометричній системі застосовують методи матричної алгебри.

**2. Дослідження кислотно-основної рівноваги.** Визначення константи хімічної і зокрема кислотно-основної рівноваги методом молекулярної абсорбційної спектроскопії ґрунтується на використанні адитивності абсорбції. Для отримання надійних результатів абсорбцію необхідно вимірювати в широкому діапазоні довжин хвиль, оскільки смуги поглинання молекулярної та іонізованої форми знаходяться в різних областях спектра (рис.1).

Зі збільшенням рН розчину інтенсивність смуги поглинання молекулярної форми (НА) зменшується, а інтенсивність смуги іонізованої форми (А) зростає. Спектри поглинання еквімолярних розчинів із різним відношенням НА і А зазвичай перетинаються в ізобестичній точці. У цій точці коефіцієнти поглинання молекулярної та іонізованої форм однакові.

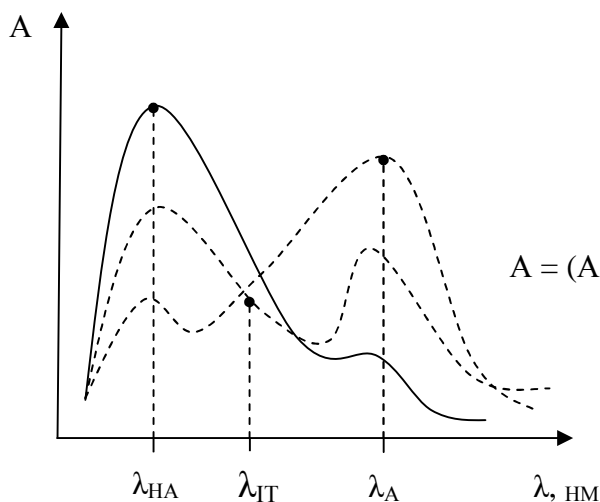


Рис.1 Спектри поглинання  
еквімолярних розчинів

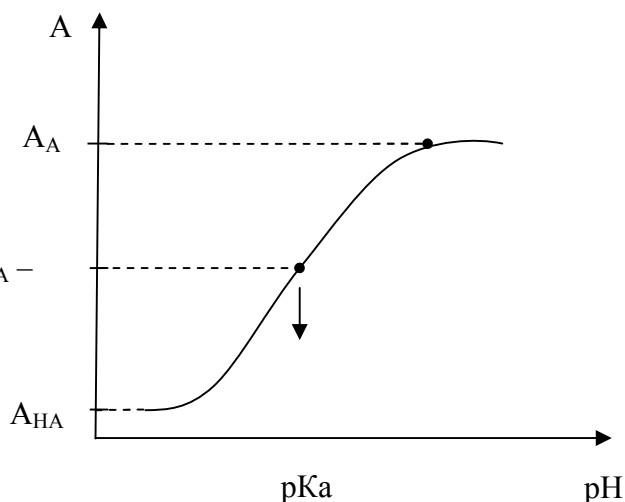


Рис.2 Залежність абсорбції  
від рН

Використовуючи результати абсорбційних і рН-метричних вимірювань, константу дисоціації кислоти НА обчислюють за формулою:

$$k_a = (A - A_{НА}) * 10^{-pH} / (A_A - A) \quad (4)$$

де  $A_{НА}$ ,  $A_A$  – абсорбція розчинів, що містять форми НА і А;

$A$  – абсорбція розчину, що містить молекулярну та іонізовану форми.

Константу дисоціації можна визначити графічним методом на основі вивчення залежності абсорбції розчинів при обраній довжині хвилі від величини їх рН. З рівняння константи дисоціації в результаті перетворень отримаємо:

$$A = (A_{НА} * 10^{-pH} + A_A * 10^{-pK_a}) / (10^{-pH} + 10^{-pK_a}) \quad (5)$$

Функція (4) монотонна, безперервна й має точку перегину при  $A = (A_{НА} + A_A) / 2$  і дві асимптоти  $A = A_{НА}$  і  $A = A_A$  (рис.2). В точці перегину  $[НА] = [А]$  і  $pH = pK_a$ .

Таким чином, опустивши перпендикуляр з точки перегину кривої  $A = f(pH)$  на вісь абсцис можна знайти значення  $pK_a$ .

**3. Дослідження комплексних сполук.** Метод молекулярної абсорбційної спектроскопії широко застосовується для дослідження комплексних сполук: визначення складу комплексів і констант їх стійкості. Найбільш поширені такі методи:

1. *Метод ізомолярних серій* полягає в приготуванні серії розчинів зі змінними концентраціями металу  $C_M$  і ліганду  $C_L$ , при цьому їх сумарна концентрація в розчині залишається однією і тією ж, тобто  $C_M + C_L = \text{const}$ .

Вимірюють абсорбцію приготовлених розчинів і будують графік залежності абсорбції від молекулярної частки ліганду  $a_L$  в розчині (рис.4).

Максимальне поглинання притаманне тому розчину, в якому співвідношення концентрації компонентів відповідає їх стехіометричному співвідношенню в комплексі. Чим менш стійкий комплекс, тим більш згладжений максимум на кривій.

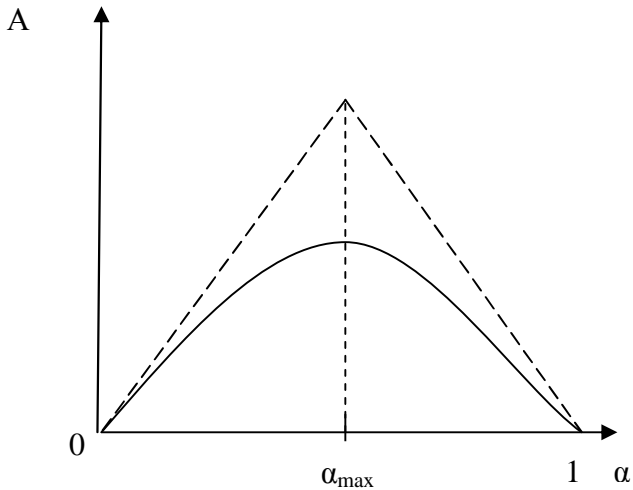


Рис.3. Залежність абсорбції від складу ізомольного розчину

2. *Метод молярних відношень.* При застосуванні цього методу готують серію розчинів з постійним вмістом одного з компонентів (зазвичай іона металу) і змінною концентрацією іншого. Вимірявши поглинання приготовлених розчинів, будують графік залежності абсорбції від молярного співвідношення компонентів у розчині. Криву називають кривою насичення. Абсциса точки перетину двох дотичних відповідає молярному співвідношенню компонентів у комплексі. Горизонтальна ділянка кривої дозволяє визначити коефіцієнт молярного поглинання.

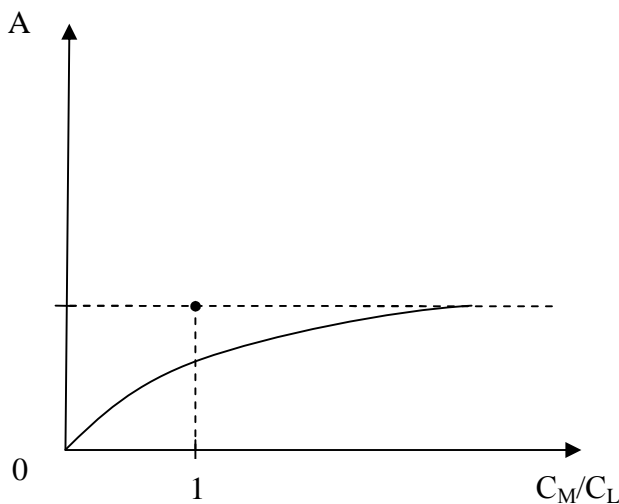


Рис.4. Дослідження комплексоутворення методом молярних відношень

Константу стійкості комплексу розраховують за відхиленнями експериментальної кривої від дотичних.

3. *Метод відношення нахилів.* Цей метод застосовується для визначення складу малостійких комплексів. Він базується на припущенні, що в присутності великого надлишку одного компонента другий компонент повністю зв'язаний у

комплексі. Якщо в надлишку знаходиться ліганд L, то для реакції комплексоутворення:



можна записати, що

$$A = \varepsilon/[M_mL_n] = \varepsilon l C_M/m$$

Тобто A лінійно залежить від  $C_M$ .

У надлишку металу абсорбція лінійно залежить від  $C_L$

$$A = \varepsilon/[M_mL_n] = \varepsilon l C_L/n$$

Відношення кутів нахилу прямих дорівнює відношенню M і L у комплексі.

$$\varepsilon l/m : \varepsilon l/n = n:m$$

### S Питання для самоперевірки

1. На чому ґрунтується спектрофотометричний метод?
2. Які визначення проводяться за допомогою спектрофотометричного методу?
3. Охарактеризуйте методику визначення числа компонентів у розчині.
4. На чому ґрунтується дослідження кислотно-основної рівноваги?
5. Охарактеризуйте принцип методу молярних відношень при дослідженні процесу комплексоутворення.
6. Поясніть суть і застосування методу відношення нахилів.
7. Як визначити склад комплексної сполуки і константу її стійкості?



## ? Лабораторна робота №1

**Тема.** Абсорбційний метод визначення феруму за допомогою реагенту ортофенантроліну.

**Мета:** опанувати метод визначення феруму за допомогою реагенту ортофенантроліну; обрати довжину хвилі максимального поглинання комплексу та довжину кювети; побудувати градуйований графік; визначити вміст феруму в досліджуваному розчині.

### Прилади, реактиви, розчини:

Спектрофотометр СФ-46, фотоелектроколориметри КФК-2 і КФК-3.

Конічні колби місткістю 50 см<sup>3</sup> за ГОСТ 1770-74.

Піпетки місткістю 2, 5, 10 см<sup>3</sup> за ГОСТ 20292-74.

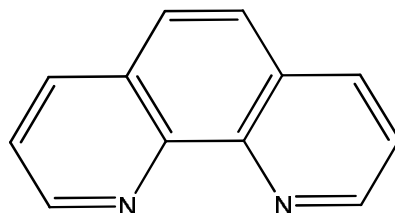
Мірні колби місткістю 100 см<sup>3</sup>.

Стандартний розчин феруму А – Т<sub>Fe</sub>=0,0001 см<sup>3</sup> і розчин Б – Т<sub>Fe</sub>=0,0001, 10% розчин гідроксиламіну, 50% розчин оцтовокислого натрію, 0,2% розчин ортофенантроліну.

### I. Теоретична частина

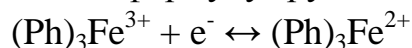
Реагент ортофенантролін (1,10-фенантролін) – один з найкращих реагентів на ферум (II), оскільки 1,10-фенантролін утворює стійкі комплекси з ферумом (II) і деякими іншими іонами.

Ортофенантролін являє собою безбарвні кристали (порошок),  $t_{пл} = 101-102^{\circ}C$ ,  $t_{кип} = 300^{\circ}C$ , розчинний у воді 3,3 г/л, нерозчинний в ефірі. Переганяється без розкладання, малолеткий з водними парами.



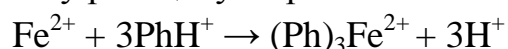
1,10-фенантролін

Вихідна сполука містить два атоми нітрогену, причому кожний з них може утворювати ковалентний зв'язок з іонами феруму (II), кожний іон феруму координує 3 молекули 1,10-фенантроліну, утворюючи комплексну сполуку, яку іноді називають *фероіоном*, і його формулу зручно записувати таким чином:



блідо-блакитний                      червоний  
 $E^0 = 1,06 \text{ В}$

1,10-фенантролін – слабка основа. У кислих розчинах домінує іон 1,10-фенантролін  $\text{PhH}^+$ , тому реакція утворення комплексу така:



Константа цієї реакції дорівнює  $2,5 \cdot 10^6$  при  $25^{\circ}C$ . Комплекс кількісно утворюється в інтервалі рН від 2 до 9. Коефіцієнт поглинання  $\epsilon = 1,11 \cdot 10^4$ . Оптимальна концентрація становить 20–150 мкг у 100 см<sup>3</sup>.

Для запобігання осадження різних сполук феруму, наприклад фосфатів, виміри краще проводити при рН=3,5. Для контролю рН середовища використовують індикаторний папір конго червоний.

Для утримання феруму у стані  $Fe^{2+}$  використовують гідроксиламін або аскорбінову кислоту. Забарвлення розчину стійке протягом тривалого часу.

Визначенню феруму заважають забарвлені іони срібла, вісмуту, які утворюють осад з реагентом. Іони кадмію, ртуті та цинку утворюють з реагентом безбарвні розчинні комплекси, які знижують інтенсивність забарвлення. За деяких умов заважають також молібден, вольфрам, купрум, кобальт, нікель та олово.

Не заважають: ацетат, цитрат, тартрат, ЕДТА, 50-кратний Cd, 10-кратний Zn, Cu (II), 5-кратний Hg, Co, Sn (II), Sn(IV).

У присутності ЕДТА, цитратів, тіогліколевої кислоти вибірковість значно зростає.

## II. Методика експерименту

У суху колбу приготувати стандартний розчин феруму  $0,00001 \text{ г/см}^3$ .

### Вибір максимальної довжини хвилі

У мірну колбу місткістю  $100 \text{ см}^3$  за допомогою мікробюретки вносять  $1 \text{ см}^3$  стандартного розчину  $T_{Fe} = 0.00001 \text{ см}^3$ , доливають  $10 \text{ см}^3$  10% розчину гідроксиламіну, 50% розчин оцтовокислого натрію, рН середовище контролюють за допомогою індикаторного паперу конго до появи фіолетового забарвлення та додають надлишок ( $2 \text{ см}^3$ ) цього самого розчину. Потім доливають  $10 \text{ см}^3$  ортофенантроліну, доводять об'єм розчину водою до мітки та перемішують. Частину розчину наливають у кювету довжиною 2 см і вимірюють абсорбцію на фотоелектроколориметрі на всіх світлофільтрах, або на спектрофотометрі на всіх світлофільтрах, або в усьому діапазоні довжин хвиль у видимій області спектра. Як розчин порівняння використовують дистильовану воду.

За отриманими даними будують приблизну криву світлопоглинання, відкладаючи по осі ординат абсорбцію, а по осі абсцис – довжину хвилі максимального поглинання у нм. Оцінюють область максимального поглинання світла ортофенантроліновим комплексом, підбирають відповідний для цієї області світлофільтр і проводять усі подальші вимірювання.

Результати вносять у таблицю:

$\lambda_{\text{max}}$ , нм	400	440	490	540	590	670	750
D							

### Вибір кювети

Отримують забарвлену сполуку феруму з ортофенантроліном так само, як при виборі максимальної довжини хвилі. Розчин послідовно поміщають у кювети різної довжини й вимірюють абсорбцію при обраній довжині хвилі.

Результати вносять у таблицю:

Довжина кювети, см	1	2	3	4
D				

Для подальшої роботи обирають кювету, в якій абсорбція становить 0,3.

### Побудова градуйованого графіка

У 5 мірних колб місткістю 100 см<sup>3</sup> наливають 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см<sup>3</sup> стандартного розчину феруму  $T_{Fe}=0,00001$  г/см<sup>3</sup>, додають по 10 см<sup>3</sup> 10% розчину гідроксиламіну, ацетат натрію, рН розчину контролюють за допомогою індикаторного паперу конго до появи фіолетового забарвлення та додають надлишок (2см<sup>3</sup>) цього самого розчину. Потім доливають 10см<sup>3</sup> ортофенантроліну, об'єм розчину доводять водою до мітки і через 30 хв проводять вимірювання при довжині хвилі та кюветі, які обрали.

Результати вносять у таблицю:

Об'єм стандартного розчину, см <sup>3</sup>	1	2	3	4	5
Концентрація феруму					
D					

За одержаними даними будують градуйований графік.

### S Питання для самоперевірки

- Сформулюйте й поясніть закон Бугера-Ламберта-Бера. Запишіть формулу та охарактеризуйте всі складові рівняння.
- Поясніть, на чому ґрунтується визначення концентрації розчинів за допомогою фотометричних методів аналізу.
- Охарактеризуйте реагент ортофенантролін (1,10-фенантролін). Запишіть формулу.
- Як обрати максимальну довжину хвилі?
- Як побудувати градуйований графік?

### а Тести

- Яку залежність виражає закон Бугера-Ламберта-Бера?
  - залежність довжини хвилі від концентрації речовини;
  - залежність абсорбції від довжини хвилі;
  - залежність концентрації від абсорбції;
  - залежність довжини хвилі від температури.
- В якій частині спектра працює фотоелектроколориметр КФК-2.

- а) в інфрачервоній;
  - б) у видимій та інфрачервоній;
  - в) у видимій;
  - г) у видимій та ультрафіолетовій.
3. Який вигляд має калібрувальний графік у молекулярно-абсорбційному методі?
- а) абсолютно лінійний;
  - б) кожний елемент графіка має індивідуальний вигляд;
  - в) лінійний у межах низьких концентрацій;
  - г) лінійний у межах високих концентрацій.
4. До яких методів аналізу належить молекулярно-абсорбційний метод?
- а) до хімічних;
  - б) до інструментальних;
  - в) до комп'ютерних;
  - г) до біологічних.
5. Яка оптимальна концентрація визначення феруму за допомогою ортофенантроліну?
- а) 0,5–20 мкг у 100 см<sup>3</sup>;
  - б) 20–150 мкг у 100 см<sup>3</sup>;
  - в) 150–200 мкг у 100 см<sup>3</sup>;
  - г) 200–500 мкг у 100 см<sup>3</sup>.

## ? Лабораторна робота № 2

**Тема.** Визначення феруму (III) за допомогою сульфосаліцилової кислоти.

**Мета:** дослідити та засвоїти умови визначення феруму (III) за допомогою сульфосаліцилової кислоти.

**Прилади, реактиви, розчини:**

Фотоелектроколориметри КФК-2 і КФК-3, спектрофотометр СФ-46.

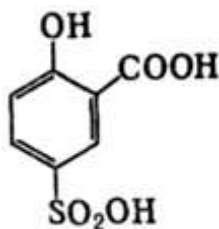
Мірні колби місткістю 50 см<sup>3</sup>, 100 см<sup>3</sup> за ГОСТ 1770-74.

Піпетки місткістю 2, 5, 10 см<sup>3</sup> за ГОСТ 20292-74.

Стандартний розчин феруму (III) 0,1 мг/см<sup>3</sup>, розчин сірчаної кислоти (0,05 М), розчин гідроксиду амонію (водний), 10% розчин сульфосаліцилової кислоти.

### I. Теоретична частина

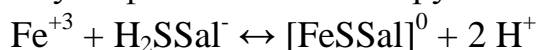
Іони феруму (III) утворюють із сульфосаліциловою кислотою (SSal) комплексні іони, склад і забарвлення яких залежить від рН розчину.



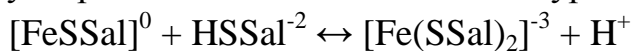
Сульфосаліцилова кислота

Сульфосаліцилова кислота поводить себе у водних розчинах як трьохосновна. Водень сульфогрупи дисоціює практично повністю. Дещо менше дисоціює водень карбоксильної групи ( $pK_2 = 2,9$ ) і дуже слабо – водень оксигрупи ( $pK_3 = 11,7$ ).

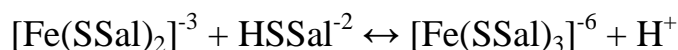
При рН = 1–2 між ферумом (III) і сульфосаліциловою кислотою протікає реакція з утворенням сполуки фіолетового кольору:



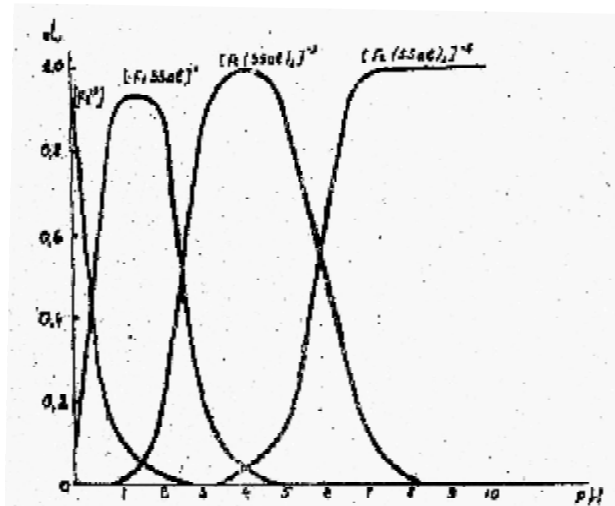
При рН = 3–5 утворюється комплексний аніон бурого кольору:



При рН = 7–10 утворюється трисульфосаліцилат-іон жовтого кольору внаслідок реакції:



При рН > 12 сульфосаліцилат феруму починає розкладатися з утворенням гідроокису феруму. Області існування кожного з трьох сульфосаліцилатних іонів феруму вказані на кривій залежності частки комплексу від рН.



В основі методу визначення феруму лежить утворення ним трисульфосаліцилат-іона в слаболужному середовищі. Цей іон достатньо стійкий, існує в широкому інтервалі рН (7–10).

Максимальне світлопоглинання трисульфосаліцилату феруму спостерігається при  $\lambda=420\text{--}430$  нм, і в цій області спектра моно- і дисульфосаліцилат-іони світла не поглинають.

Реакція утворення трисульфосаліцилат-іона досить чутлива. Молярний коефіцієнт поглинання дорівнює  $\epsilon=6000$  при  $\lambda_{\text{max}}=430$  нм.

Визначенню феруму цим методом перешкоджають сильні окисники й відновники. Купрум, кобальт, нікель заважають кольором своїх іонів, але купрум можна зв'язати в комплекс тіосульфатом натрію. Алюміній та магній також утворюють із сульфосаліциловою кислотою безбарвні комплекси, тому в їх присутності необхідна додаткова кількість реагенту.

Визначенню феруму не заважають 100-кратний надлишок фосфору й помірна кількість солей амонію.

### Методика експерименту

У суху колбу отримують стандартний розчин феруму, концентрація якого становить  $T_{\text{Fe}}=0,1$  мг/см<sup>3</sup>.

### Вибір довжини хвилі

У мірну колбу місткістю 50 см<sup>3</sup> градуйованою піпеткою вносять 2 см<sup>3</sup> стандартного розчину феруму, додають 5 см<sup>3</sup> 10% розчину сульфосаліцилової кислоти, 10 см<sup>3</sup> розчину NH<sub>4</sub>OH (10%) і 1 см<sup>3</sup> розчину H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Об'єм доводять до мітки дистильованою водою і перемішують. Розчином заповнюють кювету довжиною 2 см і вимірюють його абсорбцію на фотоелектроколориметрі КФК-2 або спектрофотометрі СФ-46 для кожної довжини хвилі у видимій області спектра (400–600 нм). Як розчин порівняння використовують дистильовану воду.

Результати вносять у таблицю.

$\lambda_{\text{max}}$ , нм									
$D$									

За отриманими даними будують наближену криву світлопоглинання, відкладаючи по осі ординат абсорбцію, а по осі абсцис – довжину хвилі у нм, що відповідає  $\lambda_{\max}$ . За кривою оцінюють область максимального поглинання світла трисульфосаліцилатом феруму і обирають  $\lambda_{\max}$ , що найбільше підходить для цієї області, при якій і проводять усі подальші вимірювання.

### Вибір кювети

Розчин, що використовувався при виборі світлофільтра, по черзі вносять у кювети різної довжини і вимірюють абсорбцію при вибраному світлофільтрі або довжині хвилі.

Результати вносять у таблицю.

Довжина кювети, $l$ см	1	2	3	5
$D$				

Обирають ту кювету, в якій абсорбція розчину становить 0,3–0,5.

### Побудова градуйованого графіка

У шість мірних колб місткістю  $50 \text{ см}^3$  за допомогою мікробюретки вносять 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 і  $3,0 \text{ см}^3$  стандартного розчину феруму, доливають по  $5 \text{ см}^3$  10% розчину сульфосаліцилової кислоти, по  $10 \text{ см}^3$  розчину  $\text{NH}_4\text{OH}$  (10%) і  $1 \text{ см}^3$  розчину  $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ; доводять до мітки дистильованою водою і перемішують.

Вимірюють абсорбцію кожного розчину в кюветі обраної довжини.

Абсорбцію вимірюють двічі для кожного розчину і беруть середнє значення.

Результати вносять у таблицю.

Об'єм стандартного розчину, мл	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Концентрація заліза, $\text{мг}/50 \text{ см}^3$						
$D$						

Будують калібрувальну криву, відкладаючи по осі абсцис вміст феруму в  $50 \text{ см}^3$ , а по осі ординат – абсорбцію.

### Визначення феруму в досліджуваному розчині

У мірну колбу місткістю  $100 \text{ см}^3$  отримують досліджуваний розчин феруму, додають до нього  $1 \text{ см}^3$   $0,05 \text{ M}$  розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для запобігання гідролізу феруму, доводять об'єм дистильованою водою до мітки і перемішують.

У дві мірні колби ємністю  $50 \text{ см}^3$  наливають по  $10 \text{ см}^3$  досліджуваного розчину, додають по  $5 \text{ см}^3$  10% розчину сульфосаліцилової кислоти,  $10 \text{ см}^3$

$\text{NH}_4\text{OH}$  (10%),  $1 \text{ cm}^3$  0,05 M розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; доводять до мітки дистильованою водою і перемішують. Вимірюють абсорбцію при вибраних умовах і визначають концентрацію феруму за калібрувальною кривою методом домішок або методом одного еталона (за вказівкою викладача). Розраховують вміст феруму в досліджуваному розчині (мг).

При застосуванні методу одного еталона концентрація еталонного розчину феруму повинна становити 0,1–0,2 мг/50  $\text{cm}^3$ .

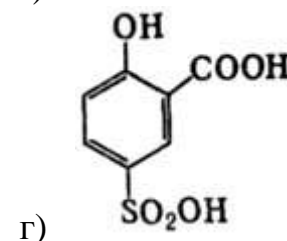
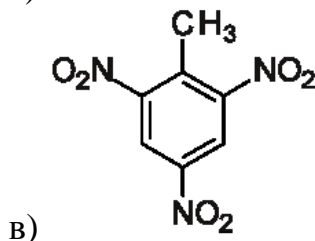
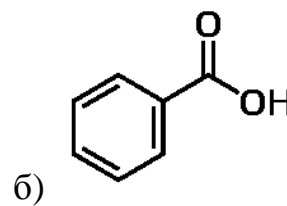
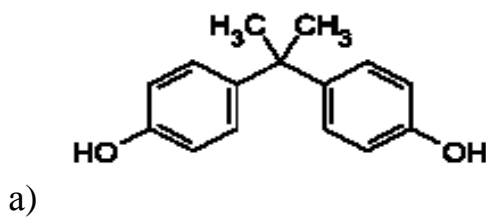
При застосуванні методу домішок як домішку необхідно вводити 0,04; 0,06 і 0,08 мг феруму в 50  $\text{cm}^3$  об'єму досліджуваного розчину.

### S Питання для самоперевірки

1. Охарактеризуйте принцип роботи фотоелектроколориметрів КФК-2 і КФК-3, спектрофотометра СФ-46.
2. Поясніть, на чому ґрунтується метод визначення феруму за допомогою сульфосаліцилової кислоти.
3. Які катіони й аніони заважають визначенню феруму цим методом?
4. Як обрати максимальну довжину хвилі  $\lambda_{\text{max}}$ ?
5. Як побудувати калібрувальну криву?

### а Тести

1. Укажіть формулу сульфосаліцилової кислоти:



2. Сульфосаліцилова кислота поводить себе у водних розчинах як:

- а) одноосновна;
- б) двоосновна;
- в) трьохосновна;
- г) чотирьохосновна.

3. Максимальне поглинання трисульфосаліцилату феруму спостерігається при:

- а) 340–350 нм;
- б) 420–430 нм;
- в) 530–540 нм;
- г) 670–680 нм.

4. При виборі кювети абсорбція досліджуваного розчину в ній повинна становити:



- а) 0,03–0,05;
- б) 0,3–0,5;
- в) 3–5;
- г) 30–50.

5. При застосуванні методу одного еталона концентрація еталонного розчину заліза повинна становити:

- а) 0,01–0,02 мг/50 см<sup>3</sup>;
- б) 0,1–0,2 мг/50 см<sup>3</sup>;
- в) 1–2 мг/50 см<sup>3</sup>;
- г) 10–20 мг/50 см<sup>3</sup>.

## ? Лабораторна робота № 3

**Тема.** Визначення хрому (VI) за кольором його іона.

**Мета:** дослідити та засвоїти умови визначення іона хрому (VI) за кольором його іона.

**Прилади, реактиви, розчини:**

Спектрофотометр СФ-46, фотоелектроколориметри КФК-2 і КФК-3.

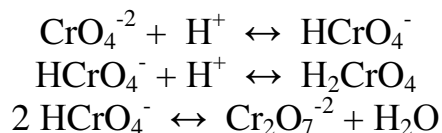
Мірні колби місткістю 50 см<sup>3</sup>, 100 см<sup>3</sup> за ГОСТ 1770-74.

Піпетки місткістю 2, 5, 10 см<sup>3</sup> за ГОСТ 20292-74.

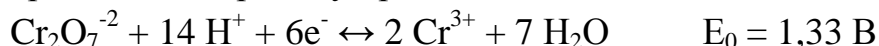
Стандартний розчин хрому (VI) 1 мг/см<sup>3</sup>, розчин сірчаної кислоти (1:1).

### I. Теоретична частина

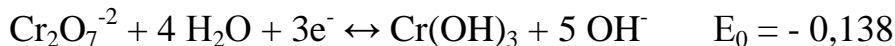
У лужному розчині хром (VI) існує у формі жовтого тетраедричного іона хромату CrO<sub>4</sub><sup>-2</sup>. У міру зниження рН розчини, які містять хромат-іон, стають оранжевими в результаті утворення іона біхромату Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>-2</sup>. Це перетворення включає стадію протонування CrO<sub>4</sub><sup>-2</sup> з утворенням HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> і наступною димеризацією:



Кислим розчинам біхромату притаманні сильні окислювальні властивості.



Хромат-іон у лужному розчині є більш слабким окисником:



Фотоколориметричний метод визначення хрому ґрунтується на вимірюванні поглинання світла оранжевим розчином біхромат-іона. Максимальне поглинання світла розчинами біхромату спостерігається при 400 – 450 нм.

В об'єктах, що аналізуються, хром зазвичай міститься у вигляді хрому (III). Для його окиснення до хрому (VI) в процесі розкладання зразка застосовують лужне оплавлення з окисником, наприклад із сумішшю соди і перекисом натрію або соди й селітри. Хром (III) у кислому розчині може бути окиснений до хрому (VI) персульфатом амонію в присутності невеликої кількості нітрату срібла як каталізатора.

Визначенню хрому (VI) заважають іони-відновники і забарвлені іони, наприклад залізо (III), нікель, кобальт.

### Методика експерименту

У суху колбу отримують стандартний розчин хрому, концентрація якого становить 1 мг/см<sup>3</sup>.

### Вибір довжини хвилі λ<sub>max</sub>

У мірну колбу місткістю 50 см<sup>3</sup> градуйованою піпеткою вносять 1,5 см<sup>3</sup> стандартного розчину хрому (VI), додають 5 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1), об'єм доводять до

мітки дистильованою водою і перемішують. Розчин поміщають у кювету довжиною 3 см і вимірюють його абсорбцію на фотоелектроколориметрі КФК-2 або на спектрофотометрі СФ-46 в області видимого спектра. Як розчин порівняння використовують дистильовану воду. За таблицею для кожного світлофільтра знаходять довжину хвилі максимального поглинання.

Результати вносять у таблицю.

$\lambda_{\max}$ , нм									
<i>D</i>									

Будують наближену криву світлопоглинання, відкладаючи по осі ординат абсорбцію, а по осі абсцис – довжину хвилі в нм, що відповідає максимальному світлопропусканню світлофільтра. За кривою оцінюють область максимального поглинання світла розчином біхромату і вибирають довжину хвилі  $\lambda_{\max}$ , що відповідає цій області. Всі подальші вимірювання проводять з вибраною довжиною хвилі  $\lambda_{\max}$ .

### Вибір кювети

Розчин, який використовувався для вибору  $\lambda_{\max}$ , по черзі поміщають у кювети різної довжини й вимірюють абсорбцію при вибраному світлофільтрі.

Результати вносять у таблицю.

Довжина кювети, <i>l</i> см	1	2	3	5
<i>D</i>				

Обирають ту кювету, в якій абсорбція розчину становить 0,3–0,5.

### Побудова градуйованого графіка

У шість мірних колб місткістю 50 см<sup>3</sup> градуйованою піпеткою вносять 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 см<sup>3</sup> стандартного розчину хрому, додають по 5 см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1), доводять об'єм розчинів до мітки дистильованою водою і перемішують. Вимірюють абсорбцію кожного розчину в кюветі обраної довжини при обраній  $\lambda_{\max}$ . Абсорбцію вимірюють двічі для кожного розчину та беруть середнє значення.

Результати вносять у таблицю.

Об'єм стандартного розчину, см <sup>3</sup>	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Концентрація хрому, мг/50 см <sup>3</sup>						
<i>D</i>						

Будують калібрувальну криву, відкладаючи по осі ординат абсорбцію, а по осі абсцис – концентрацію хрому  $C_{Cr} = 50$  мг/см<sup>3</sup>.

## Визначення хрому в досліджуваному розчині

У мірну колбу місткістю  $100 \text{ см}^3$  отримують досліджуваний розчин хрому, доводять об'єм до мітки дистильованою водою і перемішують.

У дві мірні колби місткістю  $50 \text{ см}^3$  наливають по  $10 \text{ см}^3$  досліджуваного розчину, додають по  $5 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 (1:1)$ , об'єм розчинів доводять до мітки дистильованою водою і перемішують. Вимірюють абсорбцію розчинів при обраних умовах і визначають концентрацію хрому в розчині за допомогою калібрувальної кривої методом домішок або методом одного еталона (за вказівкою викладача). Розраховують вміст хрому в досліджуваному розчині (мг).

При застосуванні методу одного еталона концентрація еталонного розчину хрому повинна становити  $1\text{--}2 \text{ мг} / 50 \text{ см}^3$ . При застосуванні методу домішок необхідно вводити  $0,2$ ;  $0,4$  і  $0,6 \text{ мг}$  хрому.

## S Питання для самоперевірки

1. Поясніть, на чому ґрунтується фотоколориметричний метод визначення хрому.
2. Які іони заважають визначенню хрому (VI)?
3. Як обрати максимальну довжину хвилі  $\lambda_{\text{max}}$ ?
4. Як побудувати калібрувальну криву?
5. Як визначити хром у досліджуваному розчині?

## а Тести

1. Кислі розчини біхромату характеризуються:
  - а) сильними окислювальними властивостями;
  - б) сильними відновлювальними властивостями;
  - в) слабкими окислювальними властивостями;
  - г) слабкими відновлювальними властивостями.
2. У міру зниження рН у розчинах, що містять хромат-іон, утворюється іон біхромату  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Якого забарвлення при цьому набувають розчини?
  - а) фіолетового;
  - б) синього;
  - в) червоного;
  - г) оранжевого.
3. Максимальне поглинання світла розчинами біхромату спостерігається при:
  - а)  $650\text{--}700 \text{ нм}$ ;
  - б)  $230\text{--}290 \text{ нм}$ ;
  - в)  $400\text{--}450 \text{ нм}$ ;
  - г)  $520\text{--}570 \text{ нм}$ .
4. При виборі кювети абсорбція досліджуваного розчину в ній повинна становити:
  - а)  $0,03\text{--}0,05$ ;
  - б)  $0,3\text{--}0,5$ ;

- в) 3–5;
- г) 30–50.

5. При застосуванні методу одного еталона концентрація еталонного розчину заліза повинна становити:

- а) 0,1–0,2 мг/50 см<sup>3</sup>;
- б) 1–2 мг/50 см<sup>3</sup>;
- в) 10–20 мг/50 см<sup>3</sup>;
- г) 100–200 мг/50 см<sup>3</sup>.

## ? Лабораторна робота № 4

**Тема.** Визначення титану спектрофотометричним методом за допомогою перекису водню.

**Мета:** засвоїти теоретичні основи та набути практичних навичок визначення титану за допомогою перекису водню; обрати довжину хвилі максимального поглинання перекисного комплексу титану й довжину кювети; побудувати градуйований графік; визначити вміст титану в досліджуваному розчині.

### **Прилади та реактиви:**

Фотоелектроколориметри КФК-2 і КФК-3, спектрофотометр СФ-46.

Мірні колби місткістю 50 см<sup>3</sup>, 100 см<sup>3</sup>, 1000 см<sup>3</sup> за ГОСТ 1770-74.

Піпетки місткістю 2, 5, 10 см<sup>3</sup> за ГОСТ 20292-74.

Стандартний розчин титану А.

Стандартний розчин А готують таким чином: розчиняють 0,2 г металічного титану в 10 см<sup>3</sup> сірчаної кислоти (1:1) при нагріванні. Титан (III) окислюють додаванням по краплях нітратної кислоти (HNO<sub>3</sub>) до утворення безбарвного розчину, який необхідно прокип'ятити, щоб пари оксидів нітрогену повністю відійшли. Після охолодження розчин переносять у мірну колбу місткістю 1 дм<sup>3</sup>, доводять водою до мітки і перемішують. 1 см<sup>3</sup> розчину А містить 0,0002 г титану ( $T_{Ti}=0,0002\text{г/см}^3$ ). 2,5 н розчин сірчаної кислоти (7% за об'ємом), 3% розчин перекису водню.

### **I. Теоретична частина**

У водних розчинах титан існує у вигляді іонів титанатів  $TiO^{2+}$ , гідролізованих іонів, наприклад  $[TiO \cdot H_2O_2]^{2+}$ , або аніонних комплексів на зразок  $TiCl_6^{2-}$ . Іон  $Ti^{4+}$  у водних розчинах не існує.

З перекисом водню титан утворює сполуку, яка в кислому розчині має жовтий колір  $[TiO \cdot H_2O_2]^{2+}$ .

У концентрованому лужному розчині утворюється більш стійкий комплекс  $(TiO)(-OO-)_2^{2-}$  з координованими іонами  $O_2^{2-}$ , що виникають при дисоціації перекису водню. Але в лужному розчині поряд з координацією молекул перекису водню протікають також реакції та утворення гідроксиду титану. Тому в лужному розчині визначення титану не проводять.

Для спектрофотометричного визначення викликає інтерес забарвлений перекисний комплекс титану, що утворився в кислому середовищі. Через його невисоку стійкість для повного зв'язування титану необхідно додавати надлишок перекису водню.

Оптимальними умовами для реакції титану з перекисом водню є 2,5 н розчин сірчаної кислоти.

У літературних джерелах доведено, що в такому середовищі максимальне поглинання світла перекисним комплексом титану спостерігається при  $\lambda=410$  нм. Забарвлення зберігає свою стійкість необмежено довго. Чутливість цього методу невисока. При  $\lambda = 410$  нм  $\epsilon = 930$ .

У солянокислому середовищі колір комплексу більш інтенсивний, але за таких умов утворюється також жовтий колір хлоридних комплексів феруму (III).

Визначенню титану заважають аніони, які утворюють з ним комплексні сполуки, більш стійкі, ніж перекис водню. Такими є фторид- і оксалат-іони (у помірному кислому середовищі), великі кількості фосфат-, сульфат- і цитрат-іонів. Меншою мірою заважають тартрат-іони, оскільки при цьому утворюється нестійкий комплекс. На результати визначення титану помітно впливає іонна сила розчину. Тому при визначенні титану калібрувальну криву необхідно будувати, використовуючи розчини, близькі за іонним складом до досліджуваного.

Визначенню титану заважають елементи, катіони яких мають власне забарвлення: нікель, кобальт, хром, їх вплив можна усунути методом компенсації – використовуючи як розчин порівняння пробу аналізованого розчину, в який не введено перекису водню.

Ванадій та молібден також утворюють з перекисом водню комплекси жовтого кольору. Слабким кольором, який утворюється молібденом, можна знехтувати, оскільки забарвлення 0,4 мг молібдену при  $\lambda = 410$  нм еквівалентне приблизно 0,01 мг титану.

Забарвлення, яке утворює ванадій, за інтенсивністю можна порівняти із забарвленням титану. Якщо абсорбцію вимірювати при довжині хвилі 410 нм і 460 нм, можна визначити титан у присутності порівняно великої кількості ванадію.

## II. Методика експерименту

### Вибір довжини хвилі максимального поглинання перекисного комплексу титану

У мірну колбу місткістю 50 см<sup>3</sup> за допомогою мікробюретки вносять 1,5 см<sup>3</sup> стандартного розчину титану, додають 10 см<sup>3</sup> 2,5 н розчину H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> і 1 см<sup>3</sup> 3% розчину перекису водню; об'єм розчину доводять до мітки дистильованою водою і перемішують. Частина розчину наливають у кювету довжиною 2 см і вимірюють абсорбцію на фотоелектроколориметрах КФК-2 і КФК-3 або спектрофотометрі СФ-46 в області видимого спектра.

Як розчин порівняння використовують дистильовану воду та знаходять довжину хвилі максимального поглинання.

За отриманими даними будують наближену криву світлопоглинання, відкладаючи по осі ординат абсорбцію, а по осі абсцис – довжину хвилі в нм. Оцінюють область максимального поглинання.

Результати вносять у таблицю:

$\lambda_{\text{max}}$ , нм									
D									

Проводять усі виміри при довжині хвилі максимального поглинання –  $\lambda_{\text{max}}$ .

## Вибір кювети

Отримують забарвлений перекисний комплекс титану так само, як і при виборі  $\lambda_{\max}$ . Розчин по черзі поміщають у кювети різної довжини та вимірюють абсорбцію при обраній  $\lambda_{\max}$ .

Результати вносять у таблицю:

Довжина кювети, см	1	2	3	4
D				

Для роботи обирають кювету, в якій абсорбція розчину становить 0,3–0,5.

## Побудова градуйованого графіка

У 8 мірних колб місткістю  $50 \text{ см}^3$  за допомогою мікробюретки вносять 0,5, 1,0, 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0  $\text{см}^3$  стандартного розчину А титану, додають по  $10 \text{ см}^3$  2,5 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і  $1 \text{ см}^3$  3% розчину перекису водню ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ); об'єм розчинів доводять до мітки дистильованою водою і перемішують їх.

Вимірюють абсорбцію кожного розчину в кюветі обраної довжині з обраною  $\lambda_{\max}$  (абсорбцію вимірюють двічі та беруть середнє значення).

Результати вносять у таблицю:

Об'єм станд. розчину, $\text{см}^3$								
Концентрація титана мг/50 $\text{см}^3$								
D								

Калібрувальну криву будують за отриманими даними, відкладаючи по осі ординат абсорбцію, а по осі абсцис – концентрацію титану в мг/50  $\text{см}^3$ . Якщо калібрувальна крива використовується для визначення титану в силікатних матеріалах, де необхідно знати вміст  $\text{TiO}_2$ , то по осі абсцис зручніше відкладати концентрацію  $\text{TiO}_2$  в  $50 \text{ см}^3$  розчину, яка легко розраховується шляхом введення відповідного множника.

## Визначення титану в досліджуваному розчині

У дві мірні колби місткістю  $50 \text{ см}^3$  наливають по  $10 \text{ см}^3$  отриманого розчину, додають по  $10 \text{ см}^3$  2,5 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і  $1 \text{ см}^3$  3% розчину  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; об'єм розчинів доводять до мітки дистильованою водою і перемішують їх.

Вимірюють абсорбцію розчинів у обраних умовах. Концентрацію титану в досліджуваному розчині визначають за допомогою калібрувальної кривої методом домішок або методом одного зразка.

При застосуванні методу одного зразка концентрація еталонного розчину повинна становити 0,3–0,6 мг титану в  $50 \text{ см}^3$ .



При застосуванні методу домішок в аналізований розчин додають 0,10; 0,15 і 0,20 мг титану й будують графік.

### **S Питання для самоперевірки**

1. Назвіть форми існування титанових комплексів у водних розчинах.
2. Які сполуки титану з перекисом водню утворюються у кислому й лужному розчинах?
3. Назвіть умови утворення стійкого перекисного комплексу титану, який можна виміряти в присутності ванадію.
4. Які елементи впливають на визначення титану, крім ванадію? Як можна нейтралізувати їх вплив?
5. Які аніони заважають визначенню титану з перекисом водню? Як можна нейтралізувати їх вплив?

### **а Тести**

- 1) У якому середовищі проводять визначення титану з перекисом водню:
  - а) кислому;
  - б) лужному;
  - в) нейтральному.
- 2) Максимальне поглинання світла перекисним комплексом титану спостерігається при:
  - а)  $\lambda=410$ ;
  - б)  $\lambda=540$ ;
  - в)  $\lambda=320$ .
- 3) Яке забарвлення має перекисний комплекс титану, що утворюється в кислому середовищі?
  - а) синє;
  - б) жовте;
  - в) зелене.

## ? Лабораторна робота № 5

**Тема.** Визначення нікелю за допомогою реактиву диметилглюксиму.

**Мета:** дослідити та засвоїти умови утворення кольорового комплексу нікелю з органічним реагентом диметилглюксимом; провести необхідні кількісні виміри в контрольних розчинах.

**Прилади, реактиви, розчини:**

Спектрофотометр СФ-46, фотоелектроколориметри КФК-2 і КФК-3, аналітичні терези АДВ-200.

Конічні колби місткістю 50 см<sup>3</sup>.

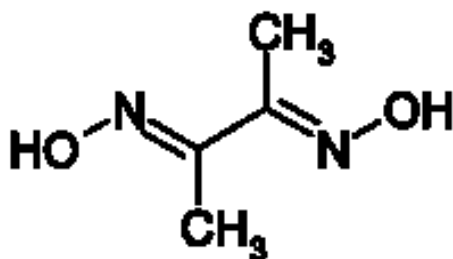
Піпетки місткістю 2, 5, 10 см<sup>3</sup> за ГОСТ 20292-74.

Мірні колби місткістю 100 см<sup>3</sup> за ГОСТ 1770-74.

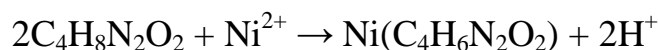
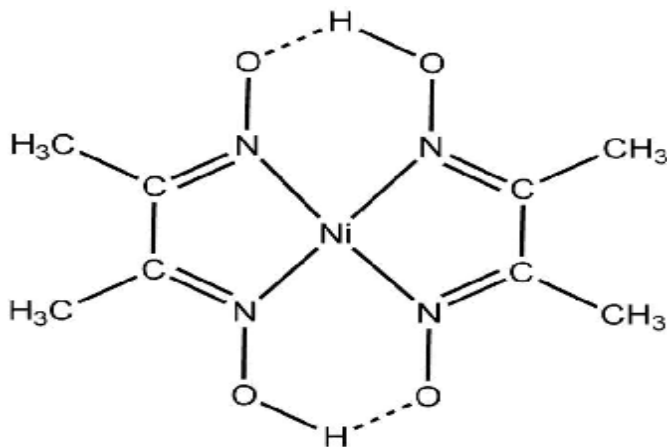
Розчин виннокислого калію-натрію 10 %, розчин персульфату амонію 10%, розчин гідроксиду натрію 5 %, розчин диметилглюксиму 1% у 2 % розчині гідроксиду натрію. Стандартний розчин нікелю А  $T_{Ni}=0,001$  г/см<sup>3</sup>. Стандартний розчин нікелю Б  $T_{Ni}=0,00001$  г/см<sup>3</sup> (готують у день проведення досліду).

### I. Теоретична частина

Метод визначення нікелю ґрунтується на утворенні забарвленої в червоно-коричневий колір комплексної сполуки нікелю з реактивом диметилглюксимом.



У лужному середовищі (рН 9-10) в присутності окисника надсірчанокислого амонію утворюється глюксиматний комплекс з коефіцієнтом поглинання  $\epsilon=15 \cdot 10^3$ .



Визначенню нікелю заважають ферум, хром, купрум, кобальт. Їх вплив нейтралізують введенням виннокислого калію-натрію (сегнетова сіль).

## II. Методика експерименту

Для проведення експерименту готують стандартний розчин Б із вмістом нікелю  $0,00001 \text{ г/см}^3$ .

### Вибір максимальної довжини хвилі

У мірну колбу місткістю  $100 \text{ см}^3$  наливають  $4 \text{ см}^3$  стандартного розчину з концентрацією нікелю  $0,00001 \text{ г/см}^3$ , додають  $5 \text{ см}^3$  води,  $10 \text{ см}^3$  10% виннокислого калію-натрію,  $10 \text{ см}^3$  10% гідроксиду натрію,  $10 \text{ см}^3$  10% надсірчаноокислого амонію,  $5 \text{ см}^3$  2% диметилглюксиму, приготовленого на 2 % розчині гідроксиду натрію. Розчин витримують протягом 5–8 хвилин і доводять його об'єм дистильованою водою до мітки.

Вибір максимальної довжини хвилі поглинання світлофільтра проводять після витримки розчину протягом 5–10 хвилин.

Як розчин порівняння використовують дистильовану воду. У таблицю вносять дані поглинання при довжині хвиль у видимому діапазоні спектра та знаходять довжину хвилі максимального пропускання.

За отриманими даними будують наближену криву світлопоглинання, відкладаючи по осі ординат абсорбцію, а по осі абсцис – довжину хвилі поглинання.

Оцінюють область максимального поглинання у нм.

Результати вносять у таблицю:

$\lambda_{\text{max}}$ , нм						
D						

За отриманими даними будують наближену криву світлопоглинання, відкладаючи по осі ординат абсорбцію, а по осі абсцис – довжину хвилі поглинання. Оцінюють максимальне поглинання світла сполукою нікелю з диметилглюксимом, обирають довжину хвилі, яка відповідає цій області та проводять усі наступні вимірювання.

### Вибір кювети

Отримують забарвлену сполуку так само, як і при виборі  $\lambda_{\text{max}}$ .

Розчин по чергово наливають у кювети різної довжини та вимірюють абсорбцію при обраній довжині хвилі.

Результати вносять у таблицю:

Довжина кювети, см	1	2	3	4
D				

Для роботи обирають кювету, в якій абсорбція розчину становить 0,3–0,5.

## Побудова градуйованого графіка

У 8 мірних колб місткістю 100 см<sup>3</sup> за допомогою мікробюретки вносять 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 мл стандартного розчину нікелю, додають по 5 см<sup>3</sup> води, 10 см<sup>3</sup> 10 % виннокислого калію-натрію, 10 см<sup>3</sup> 5 % NaOH, 10 см<sup>3</sup> персульфату амонію та 10 см<sup>3</sup> 1% диметилгліоксиму. Витримують протягом 5–8 хвилин. Об'єм розчину доводять дистильованою водою до мітки та перемішують. Виміри проводять через 10 хвилин.

Вимірюють абсорбцію кожного розчину в кюветі обраної довжини з обраною λ тах.

Результати вносять у таблицю:

Об'єм станд. розчину, см <sup>3</sup>								
Концентрація нікелю, мг/50 см <sup>3</sup>								
D								

Калібрувальну криву будують за отриманими даними, відкладаючи по осі ординат абсорбцію, а по осі абсцис – концентрацію нікелю у мг/50 см<sup>3</sup>.

Для визначення нікелю за допомогою реагенту диметилгліоксиму використовують леговані сталі із вмістом нікелю 6,0–9,0 %.

На аналітичних терезах АДВ-200 зважують наважку сталі масою 0,1 г, вносять її у конічну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup> і розчиняють у суміші кислот (HCl – 3 частини + HNO<sub>3</sub> – 1 частина). Випарюють розчин до стану «вологих солей», додають 5 см<sup>3</sup> HCl (1:1) і знову випарюють до стану «вологих солей»; розчиняють солі в дистильованій воді при слабкому нагріванні, охолоджують розчин і переносять у мірну колбу місткістю 500 см<sup>3</sup>. Далі в колбу місткістю 100 см<sup>3</sup> відбирають аліквотну частину розчину 2–5 см<sup>3</sup> і аналізують так само, як і при побудові градуйованого графіка.

Для визначення нікелю застосовують метод обмежувальних стандартів (при вмісті нікелю, близькому до визначуваного).

Розрахунки виконують за формулою:

$$C_x = \frac{C_e \cdot D_x}{D_e},$$

де C<sub>x</sub> – вміст нікелю в аналізованому зразку;

C<sub>e</sub> – вміст нікелю в стандартному зразку;

D<sub>x</sub> – абсорбція аналізованого зразка;

D<sub>e</sub> – абсорбція стандартного зразка.

## S Питання для самоперевірки

1. Охарактеризуйте органічний реагент диметилгліоксим.
2. Охарактеризуйте комплексну сполуку нікелю з диметилгліоксिमом. За яких умов і в якому середовищі вона утворюється?

3. Які компоненти розчину впливають на визначення нікелю? Поясніть, як можна нейтралізувати їх вплив.
4. Як обрати аналітичну лінію?
5. Як обрати довжину поглинаючого шару?
6. У якому діапазоні абсорбції похибка мінімальна?

### а Тести

1. Комплексна сполука нікелю з диметилглюксимом утворюється:
  - а) у лужному середовищі в присутності окисника – надсірчанокислого амонію;
  - б) у лужному середовищі з додаванням виннокислого калію-натрію;
  - в) у середовищі хлоридної кислоти з додаванням надсірчанокислого амонію;
  - г) у лужному середовищі з додаванням аскорбінової кислоти.
2. На визначення нікелю за допомогою органічного реагенту диметилглюксиму впливають такі елементи:
  - а) кобальт, купрум, ферум, вольфрам, манган;
  - б) вольфрам, молібден;
  - в) ферум;
  - г) жоден елемент не впливає.
3. Коефіцієнт поглинання комплексної сполуки нікелю з диметилглюксимом дорівнює:
  - а)  $\epsilon = 15 \cdot 10^3$ ;
  - б)  $\epsilon = 18 \cdot 10^3$ ;
  - в)  $\epsilon = 15 \cdot 10^6$ ;
  - г)  $\epsilon = 18 \cdot 10^6$ .
4. Для градуювання фотоелектроколориметрів КФК-2 і КФК-3 використовують стандартний розчин  $T_{Ni} = 0,00001 \text{ г/см}^3$ , який:
  - а) готують безпосередньо в день проведення вимірів;
  - б) дійсний протягом одного тижня зберігання;
  - в) дійсний протягом одного місяця зберігання;
  - г) дійсний протягом одного року зберігання.

## ? Лабораторна робота №6

**Тема.** Визначення алюмінію за допомогою реагенту арсеназо I.

**Мета роботи:** дослідити та засвоїти умови утворення кольорового комплексу алюмінію з органічним реагентом арсеназо I; провести кількісні виміри в контрольних розчинах.

**Прилади, реактиви, розчини:**

Спектрофотометр СФ-46, фотоелектроколориметри КФК-2 і КФК-3.

Конічні колби місткістю 50 см<sup>3</sup> за ГОСТ 1770-74.

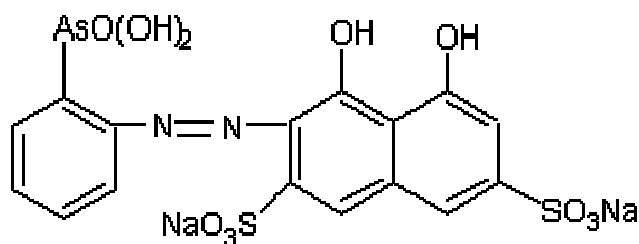
Піпетки місткістю 2, 5, 10 см<sup>3</sup> за ГОСТ 20292-74.

Мірні колби місткістю 50 см<sup>3</sup>.

Стандартний розчин алюмінію (~ 10 мкг/см<sup>3</sup>), хлоридна кислота, 0,05% розчин арсеназо I, 25% розчин уротропіну, дистильована вода.

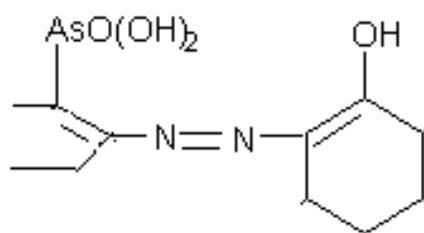
### I. Теоретична частина

Метод ґрунтується на взаємодії іонів алюмінію з арсеназо I (бензо-2-арсенова кислота-(1-азо-2)-1,8-диоксинафталін-3,6-дисульфокислота, динатрієва сіль), ураном, неоторином (ММ 592,23).



Арсеназо I

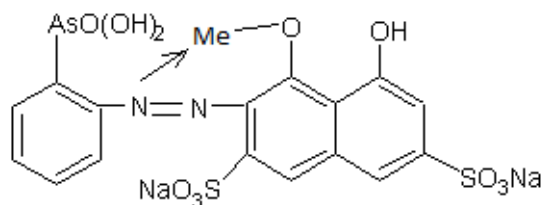
Реагент арсеназо I має дві гідрофільні сульфогрупи, завдяки яким він добре розчиняється у воді. Функціонально-аналітичною групою реагенту (ФАГ) є фрагмент молекули, що включає в себе арсоногрупу, азогрупу та нафтоловий гідроксид в ортоположенні відносно азогрупи.



ФАГ арсеназо I

Катіони металів взаємодіють з реагентом зі заміщенням протона арсоногрупи (солеутворювальна група) та координують вільні електронні пари азогрупи й гідроксильного кисню.

Таким чином, виникає система, яка складається з двох замкнених кіл, причому молекула реагенту насичує 3 координаційних місця у внутрішній сфері центрального іона:



Арсеназо I утворює стійкі комплексні сполуки переважно з тими три- та чотиривалентними катіонами, які утворюють важкорозчинні арсенати (Ti(IV), Fe(III), Al(III) тощо). Утворення комплексів залежить від кислотності розчинів, оскільки в результаті реакції вивільняються два іони водню. Область рН, в якій утворюється стійкий комплекс, залежить з одного боку від стійкості відповідного комплексу, а з другого – від здатності центрального іона до гідролізу (чи утворення гідросокомплексів). Тому для кожного катіона, що реагує з арсеназо I, існує визначена, порівняно вузька область рН, в якій можливе використання реакцій для колориметричних визначень. У більш кислому середовищі комплекс не утворюється, а у більш лужному утворюються гідросокомплекси змінного складу (навіть гідроокиси), що мають інші оптичні характеристики (змінюється  $\epsilon$ ). Крім того, в лужному середовищі відбувається власний (індикаторний) перехід забарвлення реагенту.

Кольоровість реагенту обумовлена наявністю в молекулі більшого ланцюга сполучення, стан якого (енергія збудження) залежить від ступеня іонізації арсеногрупи. Тому характер спектрів поглинання, тобто колір реагенту в лужному середовищі та комплексу металів (але в кислому середовищі) практично однакові.

Реакція з арсеназо I характеризується високим ступенем чутливості. Реагент необмежено стійкий як у твердому стані, так і в розчині. Арсеназо I завдяки своїй здатності утворювати комплекси в слабкокислому середовищі є цінним реагентом для визначення алюмінію. Однак взаємодія арсеназо I з алюмінієм ускладнюється утворенням останнім лужних солей. Гідроксо-іони алюмінію дуже повільно взаємодіють з органічними реагентами, тому при виконанні реакції важливо хоча б частково або тимчасово завадити утворенню гідролізованих форм алюмінію. Досягається це введенням реагенту в кислий розчин, де гідроліз алюмінію ще не розпочався, а потім нейтралізують розчин таким чином, щоб не було різкого лужного середовища. Як луг найкраще використовувати уротропін, розчини якого не дають сильнолужного середовища, а його надлишок утворює буферну систему, рН якої легко регулюється в інтервалі 5–6, тобто в тій області, де спостерігається найбільша та постійна інтенсивність забарвлення комплексу алюмінію з арсеназо I.

Максимуми поглинання спектрів арсеназо I та його комплексу з алюмінієм дуже близькі. Однак, в області 570–590 нм різниця у спектрах поглинання достатня для того, щоб використати цю реакцію для кількісного визначення алюмінію.

Реакція арсеназо I з алюмінієм має високу чутливість. Мінімум, який можна визначити, становить 0,05 мкг, межа розведення 1:30000000. Молярний

коефіцієнт поглинання ( $\square$ ) при  $\lambda=580$  нм дорівнює 12000. Забарвлення сполуки утворюється через 15 хв і залишається постійним протягом декількох годин.

Визначенню алюмінію заважають деякі іони. Галій, берилій і титан взаємодіють з арсеназо I з утворенням комплексних сполук червоно-фіолетового кольору. Купрум дає з реагентом синє забарвлення, уран (IV) і ванадій (IV) – фіолетове, ферум (III) – буро-ліловий. Нікель і кобальт утворюють з арсеназо I комплексні сполуки, тому їх не повинно бути в розчині.

Вплив феруму (III) нейтралізують аскорбіною кислотою (20-кратний надлишок феруму). Титан маскують перекисом водню. Купрум (до 10-кратного надлишку) зв'язують у комплекс тіосечовиною чи тіосульфатом натрію.

Визначенню алюмінію за допомогою цього методу не заважають значні кількості лужних і лужноземельних металів, манган (II) (до 50-кратної кількості), цинк і кадмій (до 200-кратної кількості), вольфрам (500-кратний надлишок).

Визначенню алюмінію перешкоджають фториди, фосфати, оксикислоти та інші сполуки, які зв'язують його у більш стійкий комплекс, ніж арсеназо I.

## II. Методика експерименту

У суху колбу отримують стандартний розчин алюмінію  $\sim 10$  мкг/см<sup>3</sup>.

### Вибір можливої довжини хвилі поглинання

Беруть дві мірні колби місткістю 50 см<sup>3</sup>. У одну з них за допомогою градуйованої піпетки вносять 2 см<sup>3</sup> стандартного розчину алюмінію, а в іншу – таку саму кількість дистильованої води. В обидві колби додають по 2 краплі хлоридної кислоти (1:1), 3 см<sup>3</sup> 0,05% розчину арсеназо I та збовтують. Потім додають по 3 см<sup>3</sup> 25% розчину уротропіну. Об'єм розчинів доводять до мітки дистильованою водою, перемішують їх і витримують протягом 15 хвилин.

Обидва розчини по чергово поміщають у кювету довжиною 2 см і виміряють абсорбцію, використовуючи як розчин порівняння дистильовану воду. Потім вимірюють абсорбцію першого розчину (сполука алюмінію з арсеназо I), використовуючи другий (арсеназо I без алюмінію) як розчин порівняння. Виміри проводять на фотоелектроколориметрах КФК-2, КФК-3 або спектрофотометрі СФ-46.

За таблицею для кожної довжини хвилі ( $\lambda$ ) знаходять максимальне поглинання.

Результати вносять у таблицю:

Довжина хвилі, що наведена на приладі, $\lambda$	315	364	400	440	490	540	590	670
Максимальна довжина хвилі, $\lambda_{\max}$								



Абсорбція сполуки $Al^{3+}$ з арсеназо I відносно води, A								
Абсорбція арсеназо I відносно води, A								
Абсорбція сполуки $Al^{3+}$ з арсеназо I відносно арсеназо без алюмінію, A								

Будують приблизні криві абсорбції, відкладаючи по осі ординат величину абсорбції, а по осі абсцис – довжину хвилі у нм, що відповідає максимальному поглинанню комплексу.

За кривими оцінюють область максимального поглинання світла комплексом алюмінію з арсеназо I, обирають відповідну для цієї області довжину хвилі та продовжують дослідження.

### Вибір кювети

У двох мірних колбах готують розчини арсеназо I та алюмінію з арсеназо I. Для цього в одну колбу вносять за допомогою градуйованої піпетки  $2\text{ см}^3$  стандартного розчину алюмінію, а в іншу – таку ж кількість дистильованої води. В обидві колби додають по 2 краплі хлоридної кислоти (1:1), потім доливають по  $10\text{ см}^3$  0,05% розчину арсеназо I, перемішують і вносять по  $3\text{ см}^3$  25% розчину уротропіну; об'єм розчинів доводять до мітки дистильованою водою і витримують їх протягом 15 хвилин.

Розчин арсеназо I використовують як стандартний розчин. Обидва розчини по черзі поміщують у кювети різної довжини й вимірюють абсорбцію сполуки алюмінію з арсеназо I при обраній довжині хвилі.

Результати вносять у таблицю:

Довжина кювети, $l$ , см	1	2	3	5
Абсорбція, A				

Вибирають ту кювету, в якій абсорбція розчину становить 0,3–0,5.

### Побудова градуйованого графіка

У сім мірних колб місткістю  $50\text{ см}^3$  вносять 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5;  $3,0\text{ см}^3$  стандартного розчину алюмінію, додають 2 краплі хлоридної кислоти (1:1), по  $30\text{ см}^3$  0,05% розчину арсеназо I та  $3\text{ см}^3$  25% розчину уротропіну; об'єм розчинів доводять до мітки дистильованою водою і перемішують їх. Забарвлений розчин витримують протягом 15 хвилин, вимірюють абсорбцію кожного розчину арсеназо I при світлофільтрі й кюветі, які обрали. Абсорбцію вимірюють двічі для кожного розчину та беруть середнє значення.

Результати вносять у таблицю:

Об'єм стандартного розчину, см <sup>3</sup>	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Концентрація Al <sup>3+</sup> мкг/50 см <sup>3</sup>						
Абсорбція, А						

Будують калібрувальний графік, відкладаючи по осі ординат абсорбцію, а по осі абсцис – концентрацію (с). Концентрація Al<sup>3+</sup> мкг/50 см<sup>3</sup>.

### Визначення алюмінію в досліджуваному розчині

У мірну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup> вносять досліджуваний розчин алюмінію. До нього додають 2 см<sup>3</sup> хлоридної кислоти (1:1), доводять об'єм розчину до мітки дистильованою водою та перемішують.

У дві мірні колби ємністю 50 см<sup>3</sup> наливають по 10 см<sup>3</sup> досліджуваного розчину, в третю – 10 см<sup>3</sup> дистильованої води (розчин порівняння). В усі три колби вносять ті самі розчини і в тих самих пропорціях, що і при побудові калібрувальної кривої. Через 15 хв вимірюють абсорбцію відносно розчину порівняння при обраних умовах і визначають концентрацію алюмінію в досліджуваному розчині за допомогою калібрувальної кривої методом домішок чи методом одного еталона. Розраховують вміст алюмінію в досліджуваному розчині (мкг).

### S Питання для самоперевірки

1. Який метод лежить в основі визначення алюмінію з органічним реагентом арсеназо I? На чому він ґрунтується?
2. Що являє собою органічний реагент арсеназо I? Поясніть, яким чином арсеназо I взаємодіє з металами?
3. Яка область рН є найбільш придатною для утворення постійного, забарвленого комплексу алюмінію з арсеназо I? Які умови при цьому виконуються?
4. Назвіть елементи та сполуки, які заважають утворенню комплексу алюмінію з органічним реагентом арсеназо I.
5. Поясніть принцип вибору довжини хвилі (світофільтрів) для визначення алюмінію з арсеназо I.
6. Яким чином обирають довжину кювети для визначення алюмінію з органічним реагентом арсеназо I?
7. Які операції виконують для побудови калібрувального графіка при визначенні алюмінію за допомогою органічного реагенту арсеназо I?

### а Тести

1. Функціонально-аналітичною групою (ФАГ) реагенту арсеназо I є фрагмент молекули, що включає в себе:

- а) групу арсеназо;
- б) азогрупу;
- в) нафтоловий гідроксид в ортоположенні;
- г) відповіді а), б) і в).

2. Арсеназо I утворює стійкі комплекси з:

- а) одновалентними катіонами;
- б) двовалентними катіонами;
- в) тривалентними іонами;
- г) три- і чотиривалентними катіонами.

3. Реакція арсеназо I з алюмінієм має чутливість 0,05 мкг та молярний коефіцієнт поглинання при  $\lambda = 580$  нм 12000 при межі розведення:

- а) 1:30000000;
- б) 1:3000000;
- в) 1:300000;
- г) 1:30000.

4. Визначенню алюмінію за допомогою реагенту арсеназо I заважають:

- а) берилій, титан;
- б) мідь, уран, ванадій;
- в) залізо, нікель, кобальт;
- г) відповіді а), б) і в).

5. Визначенню алюмінію за допомогою реагенту арсеназо I не заважають:

- а) великі кількості лужних і лужноземельних металів;
- б) манган (II), цинк і кадмій;
- в) вольфрам.

6. Визначенню алюмінію за допомогою реагенту арсеназо I заважають сполуки, які зв'язують його у більш стійкий комплекс, ніж арсеназо I. Це:

- а) фториди;
- б) фосфати;
- в) оксикислоти;
- г) відповіді а), б) і в).

## 4 РОЗВ'ЯЗАННЯ ТИПОВИХ ЗАДАЧ

**Задача 1.** Світлопропускання досліджуваного розчину дорівнює 80%. Обчисліть абсорбцію такого розчину.

**Розв'язання.**

$$A = -\lg T = -\lg 0,8 = 0,097$$

**Задача 2.** Коефіцієнт молярного поглинання  $KMnO_4$  при довжині хвилі  $\lambda = 546$  нм дорівнює 2420. Абсорбція досліджуваного розчину в кюветі з товщиною шару 2 см дорівнює 0,80. Чому дорівнює  $T(KMnO_4/Mn)$ , г/см<sup>3</sup>?

**Розв'язання.** Молярну концентрацію обчислюємо за рівнянням:

$$C(KMnO_4) = \frac{0,8}{2420 \times 2} = 1,65 \times 10^{-4} \text{ моль / дм}^3$$

$C(KMnO_4)$  - молярна концентрація розчину;

$M(Mn)$  - молярна маса марганцю.

$$T(KMnO_4 / Mn) = \frac{C(KMnO_4) \times M(Mn)}{100} = \frac{1,65 \times 10^{-4} \times 55}{1000} = 9,08 \cdot 10^{-6} \text{ г / см}^3$$

**Задача 3.** Розрахуйте мінімальну концентрацію (у мг) заліза (III) за реакцією із сульфосаліциловою кислотою в аміачному середовищі при використанні кювети з товщиною шару 5 см; об'єм забарвленого розчину дорівнює 5,0 см<sup>3</sup>; молярний коефіцієнт поглинання дорівнює 4000; мінімальна абсорбція, яка вимірюється приладом, становить 0,01.

**Розв'язання.** Мінімальну концентрацію визначаємо за рівнянням:

$$C_{\min} = \frac{A}{\epsilon \cdot l}$$

Підставляємо дані, вказані в умові задачі:

$$C_{\min} = \frac{0,011}{4000 \cdot \text{см}^3} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ моль / см}^3$$

Мінімальну наважку визначаємо за рівнянням:

$$m = nM,$$

де  $m$  - маса речовини, г;

$M$  - молярна маса речовини, г / моль;

$n$  - число молів речовини;

$$n = cV.$$

Звідси

$$m_{\min}(Fe^{3+}) = 55,85 \cdot 5 \cdot 10^{-7} \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 1,396 \cdot 10^{-4} \text{ мг}$$

**Задача 4.** Наважку сталі масою 0,2500 г розчинили в суміші кислот. Розчин розбавили у мірній колбі місткістю 100 см<sup>3</sup>. До 25 см<sup>3</sup> отриманого розчину додали для визначення титану пероксид водню, фосфорну кислоту, розбавили до 50,0 см<sup>3</sup>. Абсорбція отриманого жовтого розчину дорівнює 0,220. До іншої аліквотної 25,0 см<sup>3</sup> додали 0,02000 мг титану і обробили аналогічно

першому розчину. Абсорбція становить 0,500. Визначте масову частку титану у сталі?

**Розв'язання.** Для визначення маси титану застосовано метод домішок. Згідно з основним законом світлопоглинання запишемо два рівняння:

$$\begin{aligned} A_x &= \epsilon C_x l \\ A(X+C_{cm}) &= \epsilon (C_x + C_{cm})l \end{aligned}$$

Оскільки  $\epsilon$  і  $l$  не змінюються при вимірюваннях першого і другого розчинів, можна визначити  $C_x$  (фактично це буде число, що показує, скільки міліграмів титану міститься в аналізованій пробі):

$$\frac{0,220}{0,500} = \frac{C_x}{C_x + 0,20}; C_x = 0,1571 \text{ мг}$$

Оскільки для аналізу взята аликвотна частина дорівнює  $\frac{1}{4}$  від усієї проби, вміст титану дорівнює  $m(\text{Ti}) = 0,1571 \times 4 = 0,6290$  мг.

Масову частку титану визначаємо за допомогою пропорції:

$$\begin{aligned} 0,25 \cdot 100\% &= 100\% \\ 0,6290 &= W_{\text{Ti}} \end{aligned}$$

$$W_{\text{Ti}} = \frac{0,6290 \cdot 100}{250} = 0,25 \%$$

**Задача 5.** Для визначення нікелю в каталізаторі гідрування жирів наважку каталізатора масою 0,2150 г розчинили, довели до мітки в мірній колбі місткістю 200,0 см<sup>3</sup>. До 10,0 см<sup>3</sup> цього розчину додали тартрат калію-натрію, аміак, персульфат амонію, диметилглюксим, підігріли протягом 5 хв, охолодили. За градуїованим графіком визначили, що в аналізованому розчині міститься 2·1000 мг нікелю. Визначте масову частку нікелю в каталізаторі.

**Розв'язання.** За результатами вимірювань визначено, що в  $\frac{1}{20}$  частині проби міститься 2·1000 мг Ni. Отже, у всій пробі вміст Ni дорівнює:

$$m_{\text{Ni}} = 20 \times 2,1 = 42 \text{ мг}$$

Масову частку нікелю обчислюємо за допомогою пропорції 42мг -  $W_{\text{Ni}}$ :

$$W_{\text{Ni}} = \frac{42 \cdot 100}{215} = 19,53\%$$

**Задача 6.** При визначенні нікелю методом диференційної спектрофотометрії з наважки сталі ( $a_{\text{ст}}$ ) масою 0,2542 г після відповідної обробки отримали 100,0 см<sup>3</sup> забарвленого розчину. Відносна абсорбція цього розчину дорівнює 0,55. Для побудови градуїованого графіка взяли п'ять стандартних розчинів із вмістом нікелю 6,0; 8,0; 10,0; 12,0; 14,0 мг у 100 см<sup>3</sup>. Абсорбція отриманих розчинів відповідно дорівнює 0,16; 0,32; 0,48; 0,62; 0,78. Розчин порівняння містив 4,0 мг нікелю в 100 см<sup>3</sup>. Визначте процентний вміст нікелю у сталі.

**Розв'язання.** Будуємо градуїований графік у координатах «абсорбція – концентрація», мг/см<sup>3</sup>. Відкладаємо на графіку  $A_x = 0,53$  і знаходимо відповідну величину  $C_x = 10,7$  мг ( $a_{\text{Ni}}$ ). Звідси знаходимо процентний вміст нікелю у сталі.

$$\frac{a_{Ni} \cdot 100\%}{a_{ст}} = \frac{10,7 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{0,2542} = 4,2\% .$$

**Задача 7.** При фотометричному визначенні ванадію методом домішок наважку сталі ( $a_{ст}$ ) масою 0,5036 перевели в розчин і його об'єм довели до 50 см<sup>3</sup>. У дві мірні колби місткістю 50 см<sup>3</sup> відміряли аліквотну частина розчину 2 см<sup>3</sup>, в одну з колб додали стандартний розчин ванадію ( $a_v=0,0030$ ), потім в обидві колби – пероксид водню; об'єм довели до мітки та визначили абсорбцію аналізованого розчину  $A_x=0,20$  і розчину з домішкою  $A_{x+ст}=0,48$ . Визначте процентний вміст ванадію у сталі.

**Розв'язання.**

1. Знаходимо вміст стандартного розчину ванадію  $C_{ст}$  з урахуванням розбавлення:

$$C_{ст} = \frac{a_v}{V} = \frac{0,0030}{50,0} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^{-3}$$

2. Обчислюємо вміст ванадію в розчині ( $C_x$ ):

$$C_x = C_{ст} \frac{A_x}{A_{x+ст} - A_x} = 6 \cdot 10^{-3} \frac{0,20}{0,48 - 0,20} = 4,28 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^{-3}$$

3. Визначаємо кількість ванадію у взятій наважці з урахуванням розбавлення розчинів:

$$a_v = C_x \frac{50,0 \cdot 50,0}{20,0} = 4,28 \cdot 10^{-3} \frac{50 \cdot 50}{20,0} = 5,35 \cdot 10^{-3} \text{ г}$$

4. Розраховуємо процентний вміст ванадію у сталі:

$$\frac{a_v \cdot 100}{a_{ст}} = \frac{5,35 \cdot 10^{-3}}{0,5036} \cdot 100 = 1,06 \%$$

**Задача 8.** Обчисліть уявну константу дисоціації реактиву HR, якщо рН=7,33, а сумарна величина абсорбції  $A_{CM}$  становить 0,44. У кислому середовищі при рН <2 абсорбція  $A_{HR}$  становить 0,02; в лужному середовищі при рН >11 абсорбція  $A_R$  дорівнює 0,70.

**Розв'язання.**

1. Застосовуємо рівняння:

$$K_{дис} = \frac{A_{CM} - A_{HR}}{A_R - A_{CM}} \cdot [H^+]$$

2. Підставивши дані, вказані в умові задачі, знаходимо:

$$[H^+] = 10^{-7,33} = 4,67 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$$

$$K_{дис} = \frac{0,44 - 0,02}{0,70 - 0,44} \cdot 4,67 \cdot 10^{-8} = 7,52 \cdot 10^{-8} .$$

## се ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОСТІЙНОГО РОЗВ'ЯЗАННЯ

1. Переведіть дані вимірювання пропускання в абсорбцію: А) 19,4%; Б) 27,2%; В) 4,51%; Г) 79,8%.
2. Пропускання розчину з концентрацією 10 мкг/см<sup>3</sup> речовини, виміряне в кюветі довжиною 1 см, дорівнює 22 %. Обчисліть коефіцієнт поглинання речовин.
3. Визначте процентний вміст міді в 10 г зразка, 1,000 г якого розчинили в мірній колбі місткістю 100,0 см<sup>3</sup>. Оптичне поглинання отриманого розчину в кюветі з товщиною шару 3 см становить 0,675, а  $\epsilon = 4,5 \cdot 10^4$ .
4. Пропускання розчину з концентрацією 3,7500 мг у 100,0 см<sup>3</sup> виміряне в кюветі довжиною 2 см при 480 нм дорівнює 39,6 %. Обчисліть молярний коефіцієнт поглинання цієї речовини.
5. До аліквотної частини 25,0 см<sup>3</sup> розчину, який містить 3,800 мкг/см<sup>3</sup> заліза (III), додали надлишок KSCN і розбавили до кінцевого об'єму 50,0 см<sup>3</sup>. Визначте абсорбцію отриманого розчину, виміряну при  $\lambda=580$  нм у кюветі довжиною 3 см. Молярний коефіцієнт поглинання дорівнює  $7,00 \cdot 10^3$  л·см<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>.
6. Розрахуйте молярний коефіцієнт поглинання комплексу Cu, якщо абсорбція розчину, який містить 0,4000 мг Cu в 250 см<sup>3</sup> при  $l=1$  см становить 0,15.
7. Молярний коефіцієнт поглинання Pb з дитизоном при  $\lambda = 485$  нм дорівнює  $6,8 \cdot 10^4$ . Визначте абсорбцію розчину, який містить 3,0000 мкг PbO<sub>2</sub> у 5 см<sup>3</sup> при вимірюванні в кюветі довжиною 1 см.
8. Обчисліть вміст Fe (III) в досліджуваному розчині за такими даними: при визначенні Fe (III) за допомогою сульфосаліцилової кислоти  $\lambda = 416$  нм; довжина кювети 2 см, розчини приготовлено в однакових умовах. Абсорбція стандартного розчину з концентрацією 2,0 мг/дм<sup>3</sup> становить 0,285; абсорбція розчину з концентрацією 4,0 мг/дм<sup>3</sup> – 0,56. Обчисліть молярний коефіцієнт світлопоглинання забарвлених розчинів, отриманих при вказаних умовах.
9. Обчисліть вміст Fe (III) в розчині за такими даними й умовами вимірювання: до 1,0 см<sup>3</sup> розчину додали ацетон, розчин роданіду амонію і воду до об'єму 100 см<sup>3</sup>. Вимірювання проводилося в кюветі довжиною 2 см. Абсорбція (при 480 нм) забарвленого розчину дорівнює 0,75. Молярний коефіцієнт світлопоглинання при вказаних умовах становить 14000.
10. Коефіцієнт молярного поглинання комплексу Fe(SCN)<sup>-</sup> при 580 нм дорівнює  $6 \cdot 10^3$ . Визначте абсорбцію  $3 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> розчину комплексу, виміряну при  $\lambda=580$  нм у кюветі довжиною  $l=2$  см.
11. Визначте концентрацію розчину солі заліза, якщо при його фотоелектроколориметруванні значення абсорбції становило  $A=0,567$ . Для еталонних розчинів солі заліза:

С, мг/л	2	4	6	8	10	12
A	0,162	0,333	0,502	0,666	0,842	0,985

12. Визначте концентрацію ртуті в розчині, якщо при фотоелектроколориметруванні розчину в кюветі довжиною 2 см значення

абсорбції становило 0,649. Молярний коефіцієнт світлопоглинання цього розчину дорівнює  $2,7 \times 10^4$  л/(моль × см).

**13.** Визначте вміст вольфраму в розчині, якщо значення його абсорбції становило 0,538. Для розчину з вмістом вольфраму 2,45 мг/л значення абсорбції дорівнювало 0,345.

**14.** Визначте товщину поглинаючого шару для фотометрування забарвленого розчину солі заліза з молярним коефіцієнтом світлопоглинання  $4,5 \times 10^3$  л/(моль × см) при концентрації  $2,5 \times 10^{-4}$  моль/л розчину. Оптимальне значення абсорбції  $A=0,34$ .

**15.** Абсорбція розчину при деякій довжині хвилі дорівнює 0,562. Обчисліть пропускання цього розчину в процентах.

**16.** Обчисліть концентрацію розчину  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ , якщо при  $\lambda=546$  нм молярний коефіцієнт поглинання становить 2420, довжина кювети 2 см, абсорбція дорівнює 0,80.



# Ї ГЛОСАРІЙ

**Атомно-абсорбційний аналіз.** В основі методу лежить вимірювання поглинання монохроматичного випромінювання атомами елемента, який визначається в газовій фазі після атомізації в полум'ї або графітовій печі з використанням монохроматичного джерела світла. Полуменева фотометрія ґрунтується на використанні газового полум'я як джерела енергетичного збудження випромінювання.

**Ауксохроми** – структурні елементи молекули, які не є хромофорами, але впливають на їх поглинання (від грецьк. «ауксо» – збільшую і «хрома» – колір). Ауксохромні групи в молекулах органічних сполук можуть бути електронодонорними (-ОН, -NH<sub>2</sub>; -SH, -OCH<sub>3</sub>; -NHCH<sub>3</sub>; -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; -COOH; -COOCH<sub>3</sub>; -COCH<sub>3</sub>, -CHO, -NO<sub>2</sub>; -NO). При цьому електроноакцепторні групи іноді називають антиауксохромними

**Багатохромне зміщення** – зміщення смуги поглинання в область більших довжин хвиль при переході від спектра однієї сполуки до спектра іншої сполуки, яка містить такий же хромофор.

Гіпсохромне зміщення (зсув) – зміщення смуги поглинання в короткохвильову область.

**Гіперхромний та гіпсохромний ефекти** – збільшення або зменшення інтенсивності смуги поглинання через вплив ауксохромів.

Методи абсорбційного аналізу: метод стандартних серій, метод зрівнювання забарвлення і метод розбавлення, який іноді відносять до методу зрівнювання забарвлення.

Умови фотометричного визначення:

а) вибір аналітичної довжини хвилі;

б) вибір концентрації вимірюваного розчину й товщини поглинаючого шару;

в) використання розчину порівняння.

Знаходження концентрації речовини, яка визначається:

а) метод градуйованого графіка;

б) метод одного стандарту;

$$A_{\text{ст}} = \varepsilon c_{(\text{ст.})} l$$

$$A_{(x)} = \varepsilon c_{(x)} l$$

$$C_x = A_{(x)} / A_{(\text{СТ})} * c_{(\text{ст.})}$$

в) визначення концентрації за молярним і питомим коефіцієнтами поглинання. Метод застосовується, якщо виконується основний закон світлопоглинання;

г) метод домішок. Метод застосовується, якщо виконується основний закон світлопоглинання.

$$A_1 = \varepsilon c_{(x)} l$$

$$A_2 = \varepsilon [c_{(x)} + c] l$$

$$A_1 / A_2 = C_{(x)} / C_x + C;$$

$$A_1 C_{(x)} + A_1 \cdot C = A_2 \cdot C_{(x)},$$

$$C_{(x)} = A_1 / A_2 - A_1 * C$$

**Диференційна спектрофотометрія** – вимірювання світлопоглинання аналізованого розчину відносно середовища порівняння (розчин

порівняння, діафрагма, оптичний клин), якщо абсорбція  $A$  значно більше нуля (наприклад,  $A = 0,1-1,0$ ).

Переваги диференційної спектрофотометрії полягають у зменшенні похибки спектрофотометричних визначень.

**Дифракційна решітка** складається з великої кількості вузьких паралельних щілин, розміщених на малих однакових відстанях одна від одної.

**Дифракція світла** – відхилення світлових хвиль від прямолінійного поширення при проходженні світла мимо краю непрозорої перешкоди, крізь отвори. Дифракція – це інтерференція вторинних хвиль. Френель першим відкрив це явище, провівши такий дослід: у центрі тіні від круглого екрана утворилася світла пляма. Світлові хвилі, огинаючи краї екрана, заходять у область тіні і, досягаючи центра тіні на екрані, проходять однакові відстані незалежно від того, від якої точки вони поширюються. В цьому випадку вони досягають центру тіні в однаковій фазі і в результаті інтерференції посилюють одна одну, тому утворюється світла пляма. В інших областях тіні відбувається почергове накладання хвиль у протилежних і однакових фазах, і ми бачимо концентричні темні та світлі плями.

**Джерело світла** – тіло, яке можна бачити незалежно від освітлення.

**Довжина хвилі** – відстань, на яку поширюється хвиля за час, що дорівнює рівний одному періоду коливаль.

**Еквімолярні розчини** – розчини однакової молярної концентрації.

**Електронний перехід** – перехід електрона з однієї молекулярної орбіти на іншу.

**Закон адитивності абсорбції** – абсорбція  $A$  суміші речовин, які підпорядковуються основному закону та не вступають у хімічну взаємодію одна з одною, дорівнює сумі абсорбції кожного з компонентів (при  $\lambda = \text{const}$  і  $l = \text{const}$ ).

**Закони**

а) **відбиття світла**: промінь падаючий та промінь відбитий лежать в одній площині з перпендикуляром, відновленим у точці падіння променя; при цьому кут падіння дорівнює куту відбиття:

$$\sin(\alpha) / \sin(\gamma) = n_{2-1}$$

**Закони заломлення світла**

а) промінь падаючий, промінь заломлений та перпендикуляр до межі розподілу двох середовищ у точці заломлення променя завжди лежать в одній площині;

б) відношення синуса кута падіння до синуса кута заломлення є величиною постійною для двох даних середовищ.

Закон заломлення об'єднує обидва твердження

$$\sin(\alpha) / \sin(\gamma) = n$$

Величина  $n$  називається показником заломлення другого середовища відносно першого.

**Изобестична точка** – довжина хвилі, при якій дві сполуки здатні перетворюватися одна в одну і мають однаковий коефіцієнт екстинкції  $S$ .

**Колір** – зорове відчуття, яке визначається накладанням світлових хвиль, які потрапляють в око, і властивостями самого ока.

**Лазер** – генератор оптичного квантового випромінювання. Лінійно поляризоване світло випромінюється лазерними джерелами.

**Лампа:**

**Люмінесцентна** – джерело світла, спектральний склад якого зумовлений світінням люмінофора під впливом світла, яке випромінюється при електричному газовому розряді.

**Обігрівальна** - джерело світла, в якому світло випромінюється провідником, розжареним електричним струмом.

**Ртутно-кварцова** – газорозрядне джерело світла з парами ртуті та кварцовими стінками колби, спектр якого містить ультрафіолетове випромінювання.

**Лінза** – прозоре тіло, обмежене двома криволінійними поверхнями, які заломлюють світлові промені так, що у результаті формується оптичне зображення предмета.

**Люмінесценція** – випромінювання світла тілами після припинення впливу на них джерела випромінювання.

**Люмінофор** – речовина, здатна до люмінесценції.

**Молекулярний абсорбційний аналіз** – метод, який ґрунтується на вимірюванні світлопоглинання молекулами або іонами речовини.

**Нефелометричний аналіз** – метод, який ґрунтується на вимірюванні інтенсивності розсіювання світла частинками дисперсної системи.

**Об'єднаний основний закон світлопоглинання (закон Бугера-Ламберта-Бера).**

В експоненціальній формі

$$I = I_0 e^{-kcl}$$

У логарифмічній формі

$$\Delta = E \cdot c \cdot l$$

$I_0$  – інтенсивність світлового потоку, що падає на світлопоглинаюче середовище;

$I$  – інтенсивність світлового потоку, який пройшов крізь це середовище;

$k$  – коефіцієнт (показник) поглинання світла (коефіцієнт світлопоглинання);

$C$  – концентрація світлопоглинаючих частинок у цьому середовищі;

$l$  – довжина світлопоглинаючого шару;

$e$  – основа натуральних логарифмів.

Справджується для поглинання монохроматичного світлового потоку з постійною довжиною хвилі.

**Обертальні спектри** охоплюють дальню ІЧ-область і мікрохвильову область електромагнітного випромінювання. Виникають при зміні енергії обертальних станів молекул, двох- і багатоатомних іонів, радикалів.

**Обертання площини поляризації** – поворот площини поляризації лінійно поляризованого світла при його проходженні через прозору речовину.

**Опалесценція** – інтенсивне розсіювання світла чистими речовинами, які знаходяться в критичному стані.

**Оптична густина (absorbance)** – поглинання монохроматичного випромінювання.

$$A = \lg(I_0/I)$$

$\epsilon = k/2,3$  – коефіцієнт згасання (поглинання), або молярний коефіцієнт згасання (molar absorptivity), л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Чисельно  $\epsilon$  дорівнює абсорбції розчину при концентрації розчиненої світлопоглинаючої речовини  $C=1$  моль/л, товщина поглинаючого шару  $l = 1$  см.

**Перший закон світлопоглинання (закон Бугера-Ламберта).**

Кожний тонкий шар постійної товщини всередині однорідного середовища поглинає однакову частину падаючого на нього світлового потоку

$$\Delta I/I = k_1 l,$$

де  $\Delta I$  – поглинена частина падаючого монохроматичного світлового потоку;  $I, l$  – товщина поглинаючого шару;

$k$  - коефіцієнт пропорційності.

Другий закон світлопоглинання (закон Бугера-Бера).

$$\Delta I/I = k_2 C,$$

де  $C$  – концентрація;

$k_2$  – коефіцієнт пропорційності.

**Поглинання світла** – зменшення інтенсивності оптичного випромінювання, яке проходить через речовину.

**Поляриметр** – прилад для вимірювання кута обертання площини поляризації монохроматичного світла в оптично активних речовинах.

**Прозорість** – відношення світлового потоку, який пройшов у середовищі шлях без зміни напрямку, до потоку, який увійшов у це середовище у вигляді паралельного пучка.

**Промінь світла** – це геометрична лінія, вздовж якої поширюється світлова енергія.

**Пропускання світла** – відношення освітлення на виході оптичної системи до освітлення на її вході (вимірюється в процентах).

**Рефрактометр** – прилад для вимірювання показника заломлення світла в середовищі.

**Рефракція** – уявне зміщення світлових променів у середовищах з показником заломлення, який плавно змінюється від точки до точки (траєкторія променів світла в таких середовищах – лінії, які плавно зміщуються).

**Рефракція ока** – характеристика ока як оптичної системи.

**Світло** (Світлове випромінювання) у вузькому розумінні – видиме випромінювання, яке може викликати зорове відчуття; в широкому розумінні – те саме, що і оптичне випромінювання.

**Світлофільтр** – оптичний пристрій, який змінює спектральний склад і/або інтенсивність світла, що на нього падає.

**Світлова хвиля** – електромагнітна хвиля в діапазоні довжин хвиль видимого випромінювання. Частота (набір частот) світлової хвилі визначає «колір», енергія світлової хвилі пропорційна квадрату її амплітуди.

**Спектр оптичний** – розподіл за частотами (або довжинами хвиль) інтенсивності оптичного випромінювання деякого тіла (спектр випускання) або інтенсивності поглинання при його проходженні через речовину (спектр поглинання). Розрізняють спектри лінійчаті, які складаються з окремих спектральних ліній; смугасті, які складаються з груп (смуг) близьких спектральних ліній, суцільні, які відповідають випромінюванню (випусканню) або поглинанню світла в широкому інтервалі частот.

**Спектральні лінії** – вузькі області у оптичних спектрах, які відповідають практично одній частоті (довжині хвилі). Кожна спектральна лінія відповідає певному квантовому переходу.

**Спектрограф** – оптичний прилад для отримання і одночасної реєстрації спектра випромінювання. Основна частина спектрографа – оптична призма або дифракційна решітка.

**Спектроскопія** – розділ фізики, який вивчає оптичні спектри з метою дослідження будови атомів, молекул, а також речовини в її різноманітних агрегатних станах.

**Спектрофотометрія** (абсорбційна) – фізико-хімічний метод дослідження розчинів і твердих тіл, заснований на випромінюванні спектрів поглинання в ультрафіолетовій (200–400 нм), видимій (400–760 нм) і інфрачервоній (більше 760 нм) областях спектра.

**Спектральний аналіз** – фізичний метод якісного і кількісного аналізу хімічного складу речовин, що ґрунтується на вивченні їх спектрів оптичних. Відзначається високою чутливістю і застосовується в хімії, астрофізиці, металургії, геологічній розвідці і т. д. Теоретичною основою спектрального аналізу є спектроскопія.

**Сенсибілізатор** – органічний барвник, здатний надавати речовині чутливості до світла в певних областях оптичного спектра.

**Ступінь поляризації** – співвідношення поляризованого світла та природного світла в частково поляризованому світлі.

**Струм фотоелектричний** – електричний струм, утворений електронами, які виникають в результаті фотоефекту.

**Сталий питомий коефіцієнт поглинання** ( $E$ ) чисельно дорівнює абсорбції розчину з концентрацією  $W=1$  г/100 мл і при довжині поглинаючого шару  $l=1$  см.

$E$  і  $\epsilon$  залежать від природи поглинаючого середовища, довжини хвилі поглинаючого світла і температури.

Наведена абсорбція не залежить від товщини поглинаючого шару.

$$A/l = \epsilon \cdot c$$

**Тонка коливальна структура (тонка структура)** – складний контур смуги поглинання, який виникає за рахунок переходу на різні коливальні рівні одного і того ж електронного стану.

**Турбодиметричний аналіз** ґрунтується на вимірюванні ослаблення світла при його проходженні через дисперсну систему. За природою енергетичних переходів розрізняють такі спектри: *електронні* (у видимій та УФ-області) виникають при зміні енергії електронних станів атомів, іонів, радикалів, молекул, кристалів; *коливальні* (охоплюють ІЧ-область); *комбінаційного розсіювання*. Коливальні спектри виникають при зміні енергії коливальних станів частинок (двох- і багатоатомних іонів, радикалів, молекул, рідких і твердих фаз).

**Флуоресценція** – люмінесценція, що швидко затухає після припинення дії джерела світіння.

**Фосфоресценція** – люмінесценція, яка зберігається протягом тривалого часу після припинення дії джерела світіння (авіагодинник).

**Хромофори** (від грецьк. «хрома» – колір і «форео» – несу) – групи атомів, які надають органічним сполукам різного кольору.

## “ РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

### Основна:

1. Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия: учебник для вузов: у 2 кн. / Ю. Я. Харитонов. – М.: Высш. шк., 2003. – Кн. 2: Количественный анализ. Физико-химические методы анализа. – 2-е изд., испр. – 2003. – С. 303–394.
2. Кристиан Г. Аналитическая химия: у 2 т. / Г. Кристиан; пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – Т.2. – С. 6–113.
3. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии: учебник для вузов: у 2 кн. / Ю.А. Золотов. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 2004. – Кн.1. – 361 с.
4. Отто М. Современные методы аналитической химии: у 2 т. / М. Отто; пер. с нем. под ред. А.В. Гармаша. – М.: Техносфера, 2004. – Т.2. – 288 с.
5. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе / З. Марченко, М. Бальцежак. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 714 с.
6. Барсуков В.И. Пламенно-эмиссионные и атомно-абсорбционные методы анализа и инструментальные способы повышения их чувствительности / В.И. Барсуков. – М.: Изд-во «Машиностроение-1», 2004. – 172 с.
7. Abraham R.J. Modelling <sup>1</sup>H NMR Spectra of Organic Compounds. Theory, Applications and NMR Prediction Software / R.J. Abraham, M. Mobli. – Wiley, 2008. – 395 p.
8. Hollas J.M. Modern Spectroscopy / J.M. Hollas. – 4th ed. – Wiley, 2004. – 483 p.
9. Бёккер Ю. Спектроскопия / Ю. Бёккер. – М.: Техносфера, 2009. – 528 с.
10. Пентин Ю.А. Основы молекулярной спектроскопии / Ю.А. Пентин, Г.М. Курамшина. – М.: Мир БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 398 с.

### Додаткова:

1. Пругло Г.Ф. Оптические методы анализа: учебно-методическое пособие / Г.Ф.Пругло, А.А. Комиссаренков, В.А. Фёдоров. – СПб.: СПбГТУРП, 2010. – 52 с.
2. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов / В. Шмидт. – М.: Техносфера, 2007. – 368 с.
3. Золотарев В.М. Теория и техника молекулярной спектроскопии / В.М. Золотарев, И.В. Малинин, Р.К. Мамедов. – СПб.: СПбГУ ИТМО, 1999. – 68 с.

Навчально-методичне видання  
(українською мовою)

Омельянчик Людмила Олександрівна  
Синяєва Ніна Петрівна  
Луганська Ольга Василівна

## **ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ**

Навчально-методичний посібник  
для студентів спеціальності “Хімія” денної форми навчання

Частина II

Рецензент *М.П. Завгородній*  
Відповідальний за випуск *Л.О. Омельянчик*  
Коректор *Н.В. Мацюх*