



Московский государственный технический университет
имени Н.Э. Баумана

Методические указания

Н. С. Герасимова

**ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

Издательство МГТУ имени Н.Э. Баумана

УДК 543-1
ББК 24.4
Г37

Рецензент:

канд. хим. наук, доцент кафедры химии
КГУ им. К. Э. Циолковского *Н. И. Савиткин*

Утверждено методической комиссией КФ МГТУ им. Н. Э. Баумана
(протокол № 8 от 01.12.09)

Герасимова Н. С.

Г37 **Фотоколориметрические методы анализа : Методические указания к выполнению домашних заданий по аналитической химии.**
— М. : Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2010. — 40 с.

В методических указаниях содержатся необходимые теоретические сведения, описания примеров решения задач и контрольные вопросы по разделу «Фотоколориметрический анализ» курса «Аналитическая химия».

Указания предназначены для студентов специальности ЭКД «Охрана окружающей среды и рациональное природопользование».

УДК 543-1
ББК 24.4

© Герасимова Н. С., 2010
© Издательство МГТУ
им. Н. Э. Баумана, 2010

Домашнее задание по данной теме выдается на 12-й неделе.
Срок сдачи домашнего задания — 15-я неделя.
В домашнее задание входят две задачи по указанной теме.

1. СУЩНОСТЬ ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

В основе фотометрического метода анализа лежит избирательное поглощение электромагнитных излучений различных участков спектра атомом, ионом или молекулой анализируемого вещества.

Поглощая квант света, атом, ион или молекула переходит в более высокое энергетическое состояние. Обычно это бывает переход с основного, невозбужденного, уровня на один из более высоких, возбужденных, уровней. Такие электромагнитные переходы вызывают появление в спектрах поглощающих частиц строго определенных полос поглощения. Вследствие поглощения излучения при прохождении его через слой вещества интенсивность излучения уменьшается при увеличении концентрации светопоглощающего вещества.

В зависимости от характера используемого электромагнитного излучения в фотометрическом анализе различают *спектрофотометрический* и *фотоколориметрический* методы.

Спектрофотометрический метод основан на измерениях в монохроматическом потоке света (свет с определенной длиной волны), *фотоколориметрический метод* — на измерениях в полихроматическом пучке света. В основе обоих методов лежит общий принцип — существование пропорциональной зависимости между светопоглощением и концентрацией поглощающего вещества.

Колориметрический метод анализа был предложен **В. М. Севергиным** еще в 1795 г. В колориметрическом и фотоколориметрическом методах анализа используют химические реакции, при которых определяемое вещество переходит в окрашенное соединение, вызывающее изменение окраски анализируемого раствора. *Измеряя светопоглощение такого окрашенного раствора* (фотоколориметрический анализ) или *сравнивая полученную окраску с окраской раствора известной концентрации* (колориметрический анализ), определяют содержание окрашенного вещества в испытуемом растворе.

В фотометрическом анализе чаще всего используют видимую, ближнюю ультрафиолетовую и ближнюю инфракрасную области спектра. При помощи колориметрического метода можно проводить исследования в интервале длин волн 315–980 нм. Спектрофотометрический метод позволяет проводить определения в интервале длин волн 200–2500 нм.

В фотоколориметрических методах для количественных определений широко используют простые по устройству и удобные в обращении приборы — *фотозлектроколориметры* или *фотометры*. Точность определений при работе на этих приборах не превышает 1–2%.

В спектрофотометрических методах используются более сложные приборы — *спектрофотометры*. Спектрофотометры позволяют анализировать окрашенные и бесцветные растворы, а также твердые тела с точностью измерений 0,1–0,05%.

Основными преимуществами фотоколориметрических методов измерения интенсивности окраски являются *быстрота и легкость* определений при высокой точности.

2. ОСНОВНОЙ ЗАКОН СВЕТОПОГЛОЩЕНИЯ

Фотометрическое определение состоит из двух частей:

- 1) переводение определяемого компонента в поглощающее электромагнитные колебания соединение;
- 2) измерение интенсивности поглощения электромагнитных колебаний раствором полученного соединения.

При оценке изменения интенсивности светового потока, проходящего через слой светопоглощающего вещества, необходимо учесть потери света на отражение и рассеяние. Для этого сравнивают интенсивности света, прошедшего через исследуемый раствор и растворитель. При одинаковой толщине слоя в кюветах из одинакового материала, содержащих один и тот же растворитель, потери на отражение и рассеяние света будут примерно одинаковы у обоих пучков и уменьшение интенсивности будет зависеть от концентрации вещества.

Уменьшение интенсивности света, прошедшего через раствор, характеризуется *коэффициентом светопропускания* (или просто светопропусканием) (T):

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad (1)$$

где I — интенсивность светового потока, прошедшего через слой светопоглощающего вещества; I_0 — интенсивность падающего светового потока; T — светопропускание.

Светопропусканием называется доля непоглощенного потока света, проходящего через исследуемый раствор.

Взятый с обратным знаком логарифм T называется *оптической плотностью раствора* (D):

$$-\lg T = -\lg \frac{I}{I_0} = \lg \frac{I_0}{I} = D. \quad (2)$$

В связи с тем что значения коэффициента пропускания T находятся в пределах от 0 до 1, оптическая плотность раствора $D = -\lg T$ может принимать, как казалось бы, любые положительные значения от нуля до бесконечности. Однако экспериментальному определению с необходимой точностью доступны далеко не любые значения D . Так, значения D меньше 0,01 не определяются в связи с очень большой погрешностью измерения. Уравнение показывает, что основными параметрами фотометрического определения является *длина волны, при которой производится измерение, оптическая плотность, толщина кюветы, концентрация раствора*. Существенное влияние оказывают химические факторы, связанные с полнотой протекания фотометрической реакции, концентрацией окрашенных реактивов, их устойчивостью. В зависимости от свойств анализируемого прибора выбирают те или иные условия анализа.

Зависимость уменьшения интенсивности монохроматического светового потока, прошедшего через слой светопоглощающего вещества, от концентрации вещества и толщины слоя выражается **законом Бугера–Ламберта–Бера** (основным законом светопоглощения):

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon Cl}, \quad (3)$$

где ϵ — коэффициент поглощения света: постоянная величина, характерная для каждого окрашенного вещества и зависящая только

от его природы; C — концентрация окрашенного вещества в растворе, моль/л; l — толщина слоя светопоглощающего раствора, см.

Также закон Бугера–Ламберта–Бера можно записать в виде

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon Cl}. \quad (4)$$

Смысл этого закона можно выразить следующим образом: *растворы одного и того же окрашенного вещества при одинаковой концентрации этого вещества, толщине слоя раствора и прочих равных условиях поглощают одну и ту же долю падающего на них света, т. е. светопоглощение таких растворов одинаковое.*

По мере увеличения концентрации и толщины слоя окрашенного раствора, заключенного в стеклянную кювету с параллельными стенками, его окраска увеличивается, а интенсивность потока света I , прошедшего через поглощающий раствор, уменьшается по сравнению с интенсивностью падающего потока света I_0 .

После логарифмирования уравнения (4) получим закон Бугера–Ламберта–Бера в виде

$$D = \varepsilon Cl. \quad (5)$$

Из этого уравнения вытекает, что *оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации окрашенного вещества и толщине слоя раствора.*

Другими словами, при одинаковой толщине слоя раствора данного вещества и прочих равных условиях оптическая плотность этого раствора будет тем больше, чем больше в нем содержится окрашенного вещества. Или, наоборот, при одной и той же концентрации данного окрашенного вещества оптическая плотность раствора зависит только от толщины его слоя.

Отсюда может быть сделан следующий вывод: *если два раствора одного и того же окрашенного вещества имеют различную концентрацию, одинаковая интенсивность окраски этих растворов будет достигнута при толщинах их слоев, обратно пропорциональных концентрациям растворов.* Этот вывод очень важен, так как на нем основаны некоторые методы колориметрического анализа.

Физический смысл молярного коэффициента поглощения сразу становится ясным, если мы принимаем $C = 1$ моль/л и $l = 1$ см. Тогда

$$D = \varepsilon.$$

Следовательно, *молярный коэффициент поглощения равен оптической плотности одномолярного раствора при толщине слоя 1 см.*

Величина ϵ зависит от длины волны проходящего света, природы светопоглощающего вещества и температуры и не зависит от концентрации растворенного вещества, толщины поглощающего слоя и интенсивности освещения.

Молярный коэффициент поглощения характеризует внутренние свойства вещества и является объективной характеристикой возможной чувствительности фотометрических определений.

При практическом применении закона необходимо учитывать следующие ограничения:

1. *Закон справедлив для монохроматического света.* Чтобы отметить это ограничение, в уравнение вводят индексы и записывают в следующем виде:

$$D_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} / C. \quad (6)$$

Индекс λ указывает, что величины D и ϵ относятся к монохроматическому свету с длиной волны λ .

2. *Коэффициент ϵ в уравнении (5) зависит от показателя преломления среды.* Если концентрация раствора сравнительно невелика, его показатель преломления остается таким же, каким он был у чистого растворителя, и отклонений от закона по этой причине не наблюдается. Изменение показателя преломления в высококонцентрированных растворах может явиться причиной отклонений от основного закона светопоглощения.
3. *Температура при измерениях должна оставаться постоянной хотя бы в пределах нескольких градусов.*
4. *Пучок света должен быть параллельным.*
5. *Уравнение (5) соблюдается для веществ, в которых светопоглощающими центрами являются частицы только одного вида.* Если при изменении концентрации будет изменяться природа этих частиц вследствие, например, кислотно-основного взаимодействия, полимеризации, диссоциации, то зависимость D от C не будет линейной, так как молярный коэффициент поглощения вновь образующихся частиц не будет в общем случае одинаковым.

2.1. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ОТКЛОНЕНИЯ ОТ ЗАКОНА ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА

Факторы, вызывающие несоблюдение закона (3), могут быть как *физические*, так и *химические*.

К первым относится недостаточная степень монохроматизации светового потока. Ко вторым — целый ряд причин химического характера; наличие в растворах анализируемых веществ посторонних ионов, изменяющих степень ионизации (диссоциации) соединений и поглощающих лучистую энергию, что может повлиять на изменение окраски, а следовательно, и оптической плотности; гидролиз веществ при разбавлении растворов в ходе анализа; изменение величины pH, которое тоже оказывает влияние на целый ряд реакций, вызывающих нарушение светопоглощения; температура раствора и другие. В ряде случаев с ростом pH раствора поглощение вначале увеличивается, а затем уменьшается.

3. МЕТОДЫ ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА

Все фотокolorиметрические методы определения основаны на общем принципе. Световой поток проходит через кювету или пробирку, наполненную испытуемым окрашенным раствором. Прошедший через раствор световой поток принимается фотозлементом, в котором световая энергия превращается в электрическую. Возникающий при этом электрический ток измеряют при помощи чувствительного гальванометра (по отклонению его стрелки). Как показали работы А. Г. Столетова, *сила электрического тока, возникающего при действии световой энергии на фотозлемент, прямо пропорциональна интенсивности освещения*.

Для определения этим методом концентрации исследуемого вещества измеряют оптическую плотность исследуемого раствора ($D_{\text{ис}}$) и эталонного раствора ($D_{\text{этал}}$), концентрация которого известна, при одинаковой толщине слоя.

Расчет проводят по формуле

$$C_{\text{ис}} = \frac{D_{\text{ис}}}{D_{\text{этал}}} \cdot C_{\text{этал}} \quad (7)$$

Оптическая плотность раствора, содержащего несколько окрашенных веществ, обладает свойством аддитивности светопоглощения. В соответствии с этим законом *поглощение света каким-либо веществом не зависит от присутствия в растворе других веществ*. При наличии окрашенных веществ в растворе каждое из них будет давать свой аддитивный вклад в экспериментально определяемую оптическую плотность, т. е. получаем:

$$D = l \cdot (\epsilon_1 \cdot C_1 + \epsilon_2 \cdot C_2 + \dots + \epsilon_k \cdot C_k). \quad (8)$$

4. СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ

Свет поглощается веществом избирательно: при некоторых длинах волн светопоглощение происходит интенсивно, а при некоторых свет не поглощается. Интенсивно поглощаются кванты света, энергия которых равна $h\nu$ — энергии возбуждения частицы, и вероятность их поглощения больше нуля. Молярный коэффициент поглощения при этих частотах (или длинах волн) достигает больших значений.

Распределение по частотам (или по длинам волн) значений молярного коэффициента поглощения называется *спектром поглощения*.

Обычно спектр поглощения выражают в виде графической зависимости оптической плотности D или молярного коэффициента поглощения ϵ от частоты ν или длины волны λ падающего света. Вместо D или ϵ нередко откладывают их логарифмы.

Кривые в координатах $\lg D - \lambda$ (рис. 1) при изменении в концентрации или толщины слоя перемещаются по ординате вверх или вниз параллельно самим себе, в то время как кривые в координатах $D - \lambda$ (рис. 2) этим свойством не обладают.

Существенное значение имеет эта особенность для качественного анализа. При изучении инфракрасных спектров на графике обычно откладывают процент светопропускания как функцию ν .

Таким образом, наибольший интерес представляют следующие характеристики спектра: число максимумов (число полос поглощения) и их положение по шкале длин волн (или частот), высота максимума, форма полос поглощения.

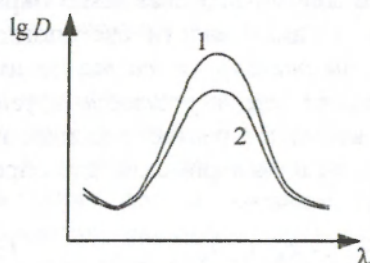


Рис. 1. Зависимость $\lg D$ от λ

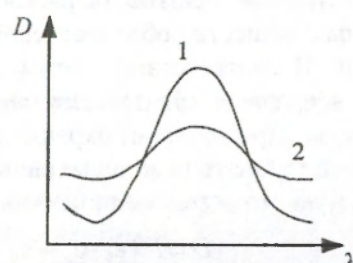


Рис. 2. Зависимость D от λ

Для точного исследования спектров такие простые приспособления, как узкая щель, ограничивающая световой пучок, и призма, уже недостаточны. Необходимы приборы, дающие четкий спектр, т. е. хорошо разделяющие волны различной длины и не допускающие перекрытия отдельных участков спектра. Такие приборы называют *спектральными анализаторами*. Чаще всего основной частью спектрального прибора является призма или дифракционная решетка.

5. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ОКРАШЕННЫХ РАСТВОРОВ

Методы количественного анализа основаны на использовании закона *Бугера–Ламберта–Бера* (уравнение (3)).

На практике для определения концентрации окрашенных растворов наиболее широко применяется метод градуировочного графика.

5.1. МЕТОД ГРАДУИРОВОЧНОГО ГРАФИКА

При массовых фотоколориметрических определениях, определяя концентрацию испытуемого раствора, не сравнивают каждый раз его светопоглощение со светопоглощением эталонного раствора, а предварительно строят так называемый *градуировочный график*. Для этого пользуются серией эталонных растворов различной концентрации.

Готовят серию из 5–10 стандартных растворов с различным содержанием определяемого компонента и измеряют оптическую плотность в оптимальных условиях при выбранных длине волны и толщине слоя.

Необходимо, чтобы выбранный интервал концентраций соответствовал области возможных изменений концентраций анализируемых растворов.

По полученным результатам строят график зависимости. Имея такую кривую, при определении концентрации испытуемого раствора достаточно измерить его светопоглощение и по калибровочной кривой найти значение концентрации, соответствующее найденному светопоглощению.

Метод градуировочного графика основан на построении кривой на осях координат. Причем на оси абсцисс откладывают концентрацию C нескольких растворов, а по оси ординат значение оптической плотности D для каждого раствора и строят кривую.

Градуировочный график представляет собой *прямую линию*, что говорит о подчинении светопоглощающих растворов закону Бугера–Ламберта–Бера. Эта прямая обычно идет из начала координат.

Следует иметь в виду, что в количественных определениях зависимость D от C может представлять собой кривую, которая тоже может служить градуировочным графиком, но для этого нужно иметь больше точек, т. е. больше растворов. Однако прямолинейная зависимость говорит о большей точности определения.

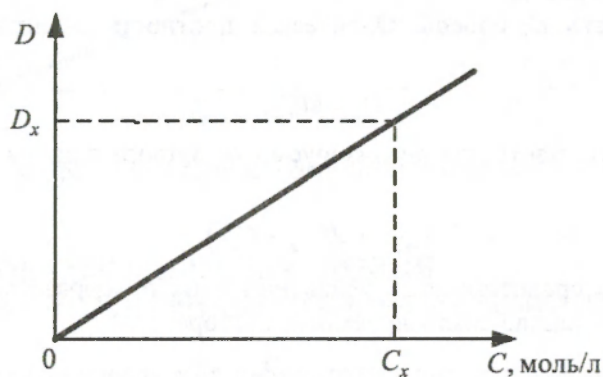


Рис. 3. Градуировочный график

Применение градуировочных графиков является наиболее распространенным и точным методом фотометрических измерений. Основные ограничения метода связаны с трудностями приготовления эталонных растворов и учетом влияния третьих компонентов, которые находятся в пробе и не определяются, но оказывают влияние на конечный результат.

5.2. МЕТОД ДОБАВОК

Этот метод применяют при анализе растворов сложного состава, так как он позволяет автоматически учесть влияние третьих компонентов. Его используют при определении малых количеств анализируемых компонентов в присутствии больших количеств посторонних веществ. Метод требует обязательного соблюдения основного закона светопоглощения.

Сущность его заключается в следующем. Сначала определяют оптическую плотность D_x анализируемого раствора, содержащего определяемый компонент неизвестной концентрации C_x , а затем в анализируемый раствор добавляют известное количество определяемого компонента ($C_{ст}$) и вновь измеряют оптическую плотность $D_{x+ст}$.

Неизвестную концентрацию C_x находят *расчетным* или *графическим* способами.

1. Расчетный способ. Оптическая плотность анализируемого раствора

$$D_x = \epsilon l C_x, \quad (9)$$

а оптическая плотность анализируемого раствора с добавкой стандартного

$$D_{x+ст} = \epsilon l (C_x + C_{ст}). \quad (10)$$

Простое сравнение этих уравнений и их преобразований дает нам концентрацию анализируемого раствора:

$$C_x = C_{ст} \cdot \frac{D_x}{D_{x+ст} - D_x}. \quad (11)$$

2. Графический способ. Для построения графика зависимости $D = f(C)$ при нахождении неизвестной концентрации C_x этим способом определяют оптическую плотность D_x анализируемого раствора и двух (или более) растворов с добавлением различных известных количеств определяемого компонента ($C_{ст1}$ и $C_{ст2}$). На оси абсцисс из точек $C_{x+ст1}$ и $C_{x+ст2}$, соответствующих концентрациям растворов с добавками $C_{ст1}$ и $C_{ст2}$, восстанавливают перпендикуляры и на них откладывают соответствующие значения оптической плотности $D_{x+ст1}$ и $D_{x+ст2}$. На оси ординат откладывают значение оптической плотности исследуемого раствора D_x .

Через полученные три точки D_x , $D_{x+ст1}$ и $D_{x+ст2}$ проводят прямую до пересечения с осью абсцисс в точке C_x (рис. 4). Абсолютное значение отрезка OC_x равно значению определяемой концентрации анализируемого раствора.

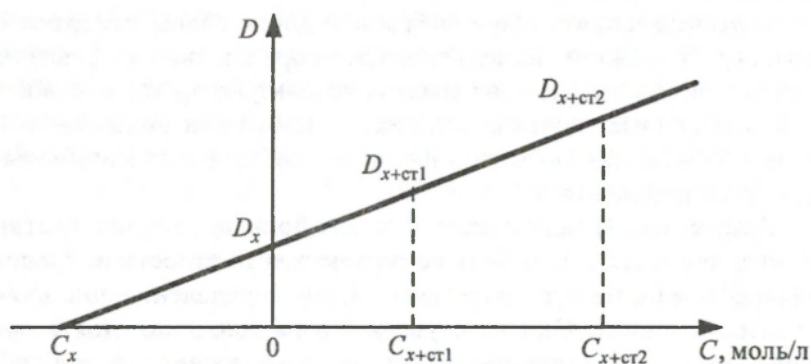


Рис. 4. График для определения концентрации методом добавок

6. ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Основные требования фотометрического анализа — это достаточная интенсивность окраски исследуемых растворов, обеспечи-

вающая надежное определение микрокомпонентов, т. е. низкий предел обнаружения вещества и контрастность реакции. Последнее свойство определяется разностью положения полос поглощения исходных веществ и продуктов реакции.

Из закона Бугера–Ламберта–Бера (3) следует, что основными параметрами фотометрического определения являются длина волны, при которой производится измерение, толщина кюветы и концентрация светопоглощающего вещества. Существенное влияние оказывают различные химические факторы, связанные с полнотой и условиями протекания фотометрической реакции.

В зависимости от свойств анализируемой системы и характеристик применяемого фотометрического прибора выбирают условия анализа, обеспечивающие его высокую надежность и воспроизводимость результатов.

Длина волны. Измеряют оптическую плотность анализируемого раствора в одной и той же кювете при различных длинах волн. Выбирают ту длину волны, при которой наблюдается максимальное значение оптической плотности.

Толщина кюветы. При выбранной длине волны измеряют оптическую плотность исследуемого раствора в кюветах с различной толщиной. Для проведения анализа используют ту кювету, в которой измеренные значения оптической плотности попадают в интервал 0,1–1,0, так как в этом интервале наблюдается минимальная ошибка определений.

Уравнение (3) показывает, что чем больше толщина светопоглощающего слоя, тем больше оптическая плотность и, следовательно, тем более чувствительным будет определение при прочих равных условиях. Однако с увеличением толщины слоя возрастают потери на рассеяние света, поэтому кюветы с толщиной слоя больше, чем 5 см, для фотометрии растворов обычно не применяются.

Для проведения фотометрических исследований необходимо соблюдать ряд условий:

- ♦ цветная реакция должна проходить быстро, избирательно, полностью и воспроизводимо, а окраска образующейся аналитической формы должна быть устойчивой во времени и к действию света;

- ◆ аналитический реагент вводят в количестве, достаточном для перевода всего определяемого вещества в аналитическую форму;
- ◆ при проведении реакции выбирают такую область рН, в которой небольшие изменения рН не влияют на светопоглощение, а оно при этом максимально;
- ◆ фотометрические измерения проводят в определенном интервале длин волн, при этом ориентируются на большее различие в поглощении аналитической формы и исходных реагентов. Чем больше контрастность, тем удобнее реакция для фотометрирования;
- ◆ поглощение всегда измеряют относительно раствора сравнения, поглощение которого принимается за оптический ноль.

Погрешности фотометрических определений возникают вследствие неправильно проведенной химической реакции, использования грязных кювет, невоспроизводимости установки кювет в фотометрическом приборе и неточной настройки его на оптический ноль, нестабильности работы источника сплошного излучения и оптической схемы, а также за счет погрешностей при построении градуировочного графика. Все эти погрешности относятся к систематическим и их можно свести к минимуму при аккуратной работе.

Все фотометрические определения проводят по единой схеме:

- ◆ переводение пробы анализируемого вещества в раствор;
- ◆ получение окрашенной аналитической формы в результате проведения цветной реакции;
- ◆ измерение светопоглощения раствора аналитической формы;
- ◆ обработка полученных данных.

Измерение поглощения проводят с помощью фотоэлектрориметров. *Фотоэлектрориметрия* — анализ на основе измерения поглощения нестрого монохроматического излучения. В видимой части спектра воспринимаемый цвет — результат поглощения веществом определенного участка сплошного спектра электромагнитного излучения (белого цвета). Цвет раствора всегда является дополнительным к цвету поглощенного излучения (табл. 1). Цвет светофильтра является дополнительным к цвету раствора и соответствует участку спектра, который этим светофильтром пропускается.

Таблица 1

**Наблюдаемые цвета и соответствующие им
поглощенные участки спектра**

Интервал длин волн поглощенного излучения, нм	Цвет поглощенного излучения	Наблюдаемый цвет (дополнительный цвет)
400–435	Фиолетовый	Желто-зеленый
435–480	Синий	Желтый
480–490	Голубой	Оранжевый
490–500	Голубовато-зеленый	Красный
500–560	Зеленый	Пурпурный
560–580	Желто-зеленый	Фиолетовый
580–595	Желтый	Синий
595–605	Оранжевый	Голубой
605–730	Красный	Голубовато-зеленый
730–760	Пурпурный	Зеленый

6.1. КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Величина оптической плотности зависит от концентрации светопоглощающего соединения, поэтому превращение определяемого компонента в такое соединение является одной из важнейших операций, в значительной степени определяющей точность анализа.

Окрашенные соединения в растворе получают, как правило, в результате реакций окисления–восстановления и комплексообразования. Окислительно-восстановительные реакции, применяемые в фотометрии, протекают практически полностью до конца.

При использовании реакций комплексообразования осложнения могут вызывать процессы ступенчатого комплексообразования, протолитические равновесия, недостаточная устойчивость образующего комплекса, собственная окраска реагента и т. д. Концентрационные условия проведения таких реакций подбирают, изучая соответствующие равновесия и известные константы этих равновесий в конкретных анализируемых системах. Используя эти данные, можно рассчитать, например, при каких значениях рН и концентрации реагента будет достигнута необходимая полнота реакции, устойчив ли полученный комплекс во времени, как будут влиять сопутствующие элементы и т. д.

6.1.1. Выбор оптимального значения pH

Измеряют оптическую плотность растворов с различным значением pH. Строят график зависимости $D = f(\text{pH})$ и по нему определяют интервал оптимальных значений pH раствора $\text{pH}_1 - \text{pH}_2$, в котором наблюдается максимальное и практически постоянное значение оптической плотности (рис. 5).

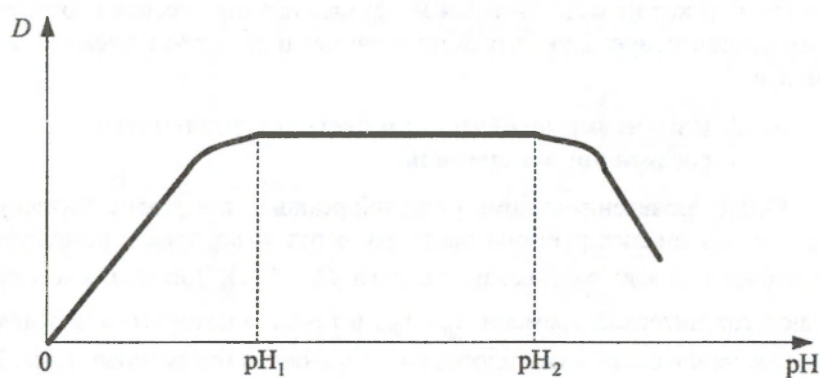


Рис. 5. Зависимость оптической плотности от pH

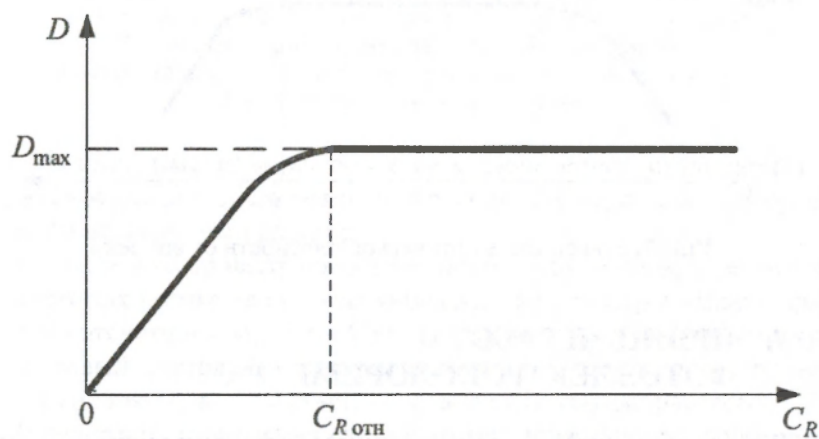


Рис. 6. Определение оптимальной концентрации реагента

6.1.2. Определение оптимальной концентрации реагента

Чтобы рассчитать, какое количество реагента нужно взять для достижения необходимой полноты реакции, готовят серию растворов с постоянным содержанием определяемого вещества, но с различным содержанием реагента. Измеряют оптическую плотность этих растворов и строят график зависимости $D = f(C_R)$ (рис. 6).

По графику находят оптимальное значение концентрации реагента, при котором достигается максимальная оптическая плотность, что соответствует максимальному связыванию определяемого элемента.

6.1.3. Изменение устойчивости светопоглощающего соединения во времени

После проведения фотометрической реакции измеряют оптическую плотность анализируемого раствора через некоторые промежутки времени и строят график зависимости $D = f(\tau)$. Для анализа выбирают тот интервал времени $\tau_a - \tau_b$, в течение которого максимальное значение оптической плотности сохраняется неизменным (рис. 7).

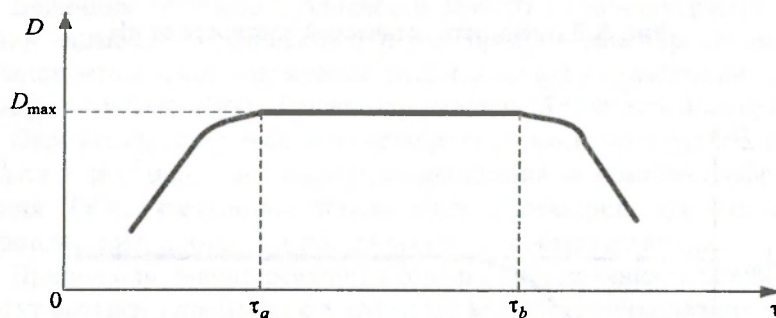


Рис. 7. Зависимость оптической плотности от времени

7. ПРИНЦИП РАБОТЫ ФОТОЭЛЕКТРОКОЛОРИМЕТРА

Регистрация аналитического сигнала осуществляется с помощью однолучевых или двухлучевых с компенсационной схемой

фотоэлектроколориметров (ФЭК). Принципиальная схема двухлучевого ФЭКа представлена на рис. 8.

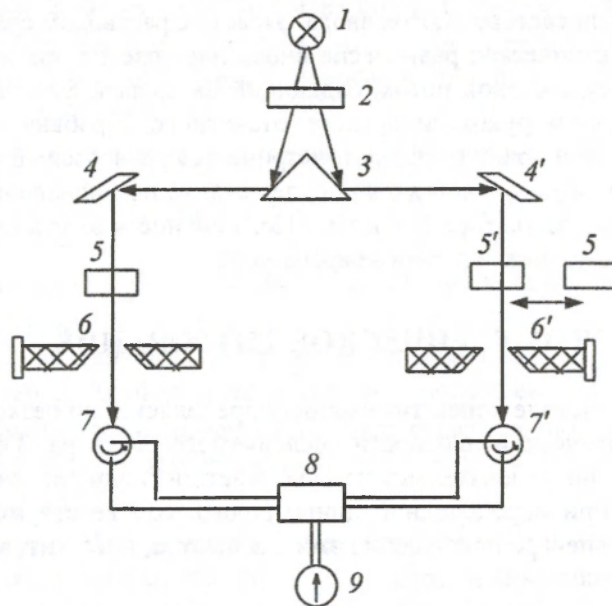


Рис. 8. Принципиальная схема двухлучевого ФЭКа:
 1 — источник света; 2 — светофильтр; 3 — линза; 4, 4' — зеркала;
 5, 5' — кюветы с растворами сравнения и фотометрируемым
 соответственно; 6, 6' — щелевые диафрагмы; 7, 7' — фотоэлементы;
 8 — усилитель; 9 — ноль-индикатор

Принцип измерения заключается в поочередном сравнении интенсивностей световых потоков, проходящих через раствор сравнения и исследуемый раствор:

1. Сначала прибор настраивают на электрический ноль, затем в оба световых потока вводят требующиеся светофильтры. Шкалу правого отсчетного барабана 6' устанавливают на нулевую отметку.
2. В левый световой поток устанавливают кювету с раствором сравнения 5, а в правый — с анализируемым раствором 5'. Вследствие поглощения света фотометрируемым раствором интенсивность светового потока, падающего на правый фотоэлемент 7', будет меньше, фотометрическое равновесие будет на-

рушено. При вращении левого компенсационного барабана 6 ширина щели в нем уменьшится и стрелка ноль-индикатора 9 в момент компенсации встанет на ноль.

3. В правый световой поток вводят кювету с раствором сравнения 5. Фотометрическое равновесие вновь нарушается, так как увеличивается световой поток, падающий на правый фотозлемент 7'. Вращением рукоятки правого отсчетного барабана 6', уменьшающего ширину щели, фотометрическое равновесие будет вновь восстановлено, о чем можно будет судить по приведению стрелки ноль-индикатора 9 к нулю. Поглощение в этот момент считают по шкале правого барабана 6'.

8. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

В этом методе конец титрования определяется по резкому изменению оптической плотности исследуемого раствора. Титрование проводят, последовательно измеряя светопоглощение титруемого раствора при определенной длине волны, соответствующей максимуму в спектре поглощения этого вещества, либо титранта, либо прибавленного индикатора.

По результатам измерения строят кривую титрования в координатах D – *объем прибавленного титранта*. Резкий излом на кривой титрования наблюдается редко, а потому конец титрования находят экстраполяцией линейных участков кривой титрования. Точка пересечения этих кривых отвечает точке эквивалентности.

Фотометрическое титрование — это титрование с измерением D , как на фотоколориметрах, так и на спектрофотоколориметрах. Метод обладает селективностью, большей чувствительностью и точностью.

9. РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ ДОМАШНЕГО ЗАДАНИЯ

Пример 1. Светопропускание исследуемого раствора равно 80%. Вычислить оптическую плотность этого раствора.

Решение. Вычисление проводят по формуле

$$D = -\lg T = -\lg 0,8 = 0,097.$$

Ответ. $D = 0,097$.

Пример 2. Во сколько раз уменьшится интенсивность света при прохождении его через $5 \cdot 10^{-4}$ М раствор вещества в кювете толщиной 10 мм, если молярный коэффициент поглощения вещества равен $2 \cdot 10^3$?

Решение. В соответствии с законом Бургера–Ламберта–Бера:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = 2 \cdot 10^3 \cdot 5 \cdot 10^{-4} \cdot 1 = 1,$$

следовательно, $I_0/I = 10^1 = 10$, т. е. интенсивность света уменьшится в 10 раз.

Ответ. Интенсивность света уменьшится в 10 раз.

Пример 3. Коэффициент молярного поглощения KMnO_4 при длине волны 546 нм равен 2420. Оптическая плотность исследуемого раствора в кювете толщиной слоя 2 см равна 0,80. Чему равен $T_{\text{KMnO}_4/\text{Mn}}$, г/мл?

Решение. Из уравнения Бугера–Ламберта–Бера можно вычислить молярную концентрацию:

$$C_{\text{KMnO}_4} = \frac{D}{\varepsilon \cdot l} = \frac{0,8}{2420 \cdot 2} = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$T_{\text{KMnO}_4/\text{Mn}} = \frac{C_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{Mn}}}{1000} = \frac{1,65 \cdot 10^{-4} \cdot 55}{1000} = 9,08 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл}.$$

Ответ. $T_{\text{KMnO}_4/\text{Mn}} = 9,08 \cdot 10^{-6}$ г/мл.

Пример 4. При фотометрировании стандартного раствора вещества ($M = 289$ г/моль) с концентрацией $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л получена величина оптической плотности 0,392, толщина кюветы $l = 2$ см. Рассчитать величину молярного коэффициента поглощения вещества и определить концентрацию этого вещества в анализируемом растворе, оптическая плотность которого равна 0,568.

Решение. Исходя из основного закона светопоглощения:

$$\varepsilon = \frac{D_{\text{ст}}}{C_{\text{ст}} \cdot l} = \frac{0,392}{2 \cdot 10^{-4} \cdot 2} = 980.$$

Рассчитать концентрацию вещества в анализируемом растворе можно непосредственно по закону Бугера–Ламберта–Бера:

$$C_x = \frac{D_x}{\varepsilon \cdot l} = \frac{0,568}{980 \cdot 2} = 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Ответ. $\varepsilon = 980$; $C_x = 2,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Пример 5. Рассчитать минимально определяемую массу (мг) железа (III) по реакции сульфосалициловой кислоты в аммиачной среде. Условия определения: кювета с толщиной слоя $l = 5$ см, объемом окрашенного раствора $V = 5$ мл, коэффициент молярного поглощения равен 4000; минимальная оптическая плотность, измеряемая прибором, составляет 0,01.

Решение. Минимально определяемую концентрацию $C_{\min}$ можно определить из уравнения

$$C_{\min} = \frac{D_{\min}}{\varepsilon \cdot l},$$

подставив в него данные из условия задачи:

$$C_{\min} = \frac{0,01}{4000 \cdot 5} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Минимальную навеску железа находят по уравнению

$$m = \frac{C \cdot V}{1000} \cdot M,$$

где C — минимальная концентрация сульфосалицилатного комплекса железа, моль/л; V — объем окрашенного раствора, мл; M — молярная масса определяемого вещества, г/моль.

$$m_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{5 \cdot 10^{-7} \cdot 5}{1000} \cdot 55,85 = 1,396 \cdot 10^{-7} \text{ г} = 1,396 \cdot 10^{-4} \text{ мг.}$$

Ответ. $m_{\text{Fe}^{3+}} = 1,396 \cdot 10^{-4}$ мг.

Пример 6. Содержание Ti в образце стали определяли по светопоглощению его комплекса с H_2O_2 . Для маскировки железа добавили H_3PO_4 . После растворения 0,25 г стали раствор разбавили до 100 мл. В три колбы вместимостью 50 мл поместили по 25 мл

этого раствора и добавили: в первую колбу стандартный раствор, содержащий 0,5 мг Ti, растворы H_2O_2 и H_3PO_4 , во вторую — растворы H_2O_2 и H_3PO_4 , в третью — раствор H_3PO_4 (нулевой раствор). Растворы довели до метки и фотометрировали два первых раствора относительно третьего. Получили значения оптической плотности:

$$D_{x+ст} = 0,65; D_{ст} = 0,25.$$

Рассчитать массовую долю (%) титана в стали.

Решение. В решении задачи будет использован *метод добавок*.

Находим концентрацию титана, добавленного в первую колбу со стандартным раствором:

$$C_{ст} = \frac{0,5}{50} = 10^{-2} \text{ мг/мл},$$

где 0,5 — масса добавленного титана, мг; 50 — объем раствора, мл.

Вычисляем концентрацию титана в исследуемом растворе (колба № 1) по формуле

$$\begin{aligned} C_x &= C_{ст} \cdot \frac{D_x}{D_{x+ст} - D_{ст}} = \\ &= 10^{-2} \cdot \frac{0,25}{0,65 - 0,25} = 6,25 \cdot 10^{-3} \text{ мг/мл}. \end{aligned}$$

Определяем массу титана во взятой навеске:

$$m = \frac{6,25 \cdot 10^{-3} \cdot 50 \cdot 100}{25} = 1,25 \text{ мг} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ г},$$

и рассчитываем массовую долю (%):

$$\omega_{\text{Ti}} = \frac{1,25 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{0,25} = 0,5\%.$$

Ответ. $\omega_{\text{Ti}} = 0,5\%$.

Пример 7. Вычислите значение молярного коэффициента поглощения комплекса меди (состав комплекса 1:1), если оптическая плотность раствора, содержащего 0,5 мг меди в 250 мл раствора, при толщине поглощающего слоя 1 см составляет 0,15.

Решение. Рассчитаем концентрацию раствора Cu^{2+} :

$$C_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{m_{\text{Cu}^{2+}} \cdot 1000}{A_{\text{Cu}^{2+}} \cdot V} = \frac{0,5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3}{63,5 \cdot 250} = 3,14 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Молярный коэффициент поглощения ϵ определяем из выражения закона Бургера–Ламберта–Бера:

$$D = C\epsilon l; \quad \epsilon = \frac{D}{C \cdot l} = \frac{0,15}{3,14 \cdot 10^{-5} \cdot 1} = 4,777 \cdot 10^3 \approx 4800.$$

Ответ. $\epsilon \approx 4800$.

Пример 8. При фотометрическом определении титана с соляной кислотой в растворе, содержащем 0,45 мкг титана в 1 мл, в кювете с толщиной слоя 5 см было получено отклонение по шкале гальванометра 90 мкА. Для падающего светового потока отклонение по шкале гальванометра было 155 мкА.

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

Решение. Используя уравнение Бугера–Ламберта–Бера, выразим:

$$\epsilon = \frac{\lg I_0 - \lg I}{l \cdot C}.$$

Рассчитаем концентрацию титана (моль/л):

$$C = \frac{m \cdot V}{M} = \frac{0,45 \cdot 10^{-6} \cdot 10^3}{47,9} = 0,94 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

$$\epsilon = \frac{\lg 155 - \lg 90}{5 \cdot 0,94 \cdot 10^{-5}} = \frac{2,192 - 1,955}{4,7 \cdot 10^{-5}} = 5 \cdot 10^3.$$

Ответ. $\epsilon = 5 \cdot 10^3$.

Пример 9. Молярный коэффициент поглощения комплекса бериллия с ацетилацетоном в хлороформе для волны 295 нм равен 31 600. Какое минимальное содержание бериллия (%) можно определить в навеске 1 г, растворенной в 50 мл в кювете с толщиной слоя 5 см, принимая минимальный отчет по шкале оптической плотности фотоколориметра 0,025? В окрашенном соединении на атом бериллия приходится молекула ацетилацетона.

Решение. Используя уравнение Бугера–Ламберта–Бера, получим:

$$\lg \frac{I_0}{I} = D; \quad D = \varepsilon l C;$$

$$0,025 = 31\,600 \cdot 5 \cdot C;$$

$$C = \frac{0,025}{31\,600 \cdot 5} = 1,58 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Рассчитываем содержание бериллия (г/50 мл):

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

Отсюда содержание бериллия (%) равно:

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

Ответ. $m_{\text{Be}} = 7,15 \cdot 10^{-6} \text{ \%}$.

Пример 10. На однолучевом фотоколориметре для падающего светового потока отсчет по шкале гальванометра был 100 делений. Для стандартного 0,005 М раствора комплекса меди с избытком аммиака отсчет по шкале гальванометра был 85,8 делений. Определить концентрацию меди (мкг/мл) в растворе, если для него отсчет по шкале гальванометра равен 93,5 делений.

Решение. Составляем два уравнения Бугера–Ламберта–Бера:

♦ для стандартного раствора:

$$\varepsilon \cdot l \cdot C = \lg I_0 - \lg I;$$

$$\varepsilon \cdot l \cdot 0,005 = \lg 100 - \lg 85,2;$$

$$\varepsilon \cdot l \cdot 0,005 = 2 - 1,933;$$

$$\varepsilon \cdot l \cdot 0,005 = 0,067; \quad (*)$$

♦ для исследуемого раствора:

$$\varepsilon \cdot l \cdot C_x = \lg 100 - \lg 93,5;$$

$$\varepsilon \cdot l \cdot C_x = 2 - 1,971;$$

$$\varepsilon \cdot l \cdot C_x = 0,029. \quad (**)$$

Разделив уравнение (*) на (**), получаем:

$$\frac{0,067}{0,029} = \frac{0,005}{C_x},$$

$$C_x = \frac{0,005 \cdot 0,029}{0,067} = 0,00217 \text{ моль/л.}$$

Рассчитываем концентрацию меди (мкг/мл):

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

Ответ. $C_{Cu} = 137 \text{ мкг/мл.}$

Пример 11. В две мерные колбы на 100 мл влили по 30 мл сточной воды, содержащей медь. Туда же ввели необходимые количества аммиака и раствора рубеноводородной кислоты. В одну из колб добавили 10 мл стандартного раствора $CuSO_4$ ($T_{CuSO_4/Cu} = 0,001 \text{ г/мл}$), содержимое обеих колб довели до метки. При фотометрировании растворов получили оптические плотности $D_x = 0,32$ и $D_{x+ст} = 0,46$. Определите концентрацию (г/л) меди в сточной воде.

Решение. Находим концентрацию стандартного раствора меди с учетом разбавления:

$$C_{ст} = \frac{m_{Cu}}{V} = \frac{T_{CuSO_4/Cu} \cdot V_{CuSO_4}}{V_{р-ра}} = \frac{0,001 \cdot 10}{100} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл.}$$

Рассчитываем концентрацию меди в растворе:

$$C_x = C_{ст} \frac{D_x}{D_{ст+x} - D_x} = 1 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{0,32}{0,46 - 0,32} = 2,286 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл.}$$

Рассчитываем концентрацию меди (г/л) в сточной воде:

$$C_{Cu} = \frac{C_x \cdot V_k \cdot 1000}{V_{ст. воды}} = \frac{2,286 \cdot 10^{-4} \cdot 100 \cdot 1000}{30} = 0,762 \text{ г/л.}$$

Ответ. $C_{Cu} = 0,762 \text{ г/л.}$

Пример 12. Для определения железа в сточных водах навеску 0,0897 г чистой окиси железа, содержащей 5,2% гигроскопической воды, растворили в кислоте и объем раствора довели до 200 мл.

Для построения калибровочного графика к указанным ниже объемам полученного раствора добавили раствор роданида аммония, разбавили растворы водой до 100 мл и колориметрировали на фотоколориметре с диафрагмой. Были получены следующие показания по шкале диафрагмы (табл. 2).

Таблица 2

Показания фотоколориметра

Объем раствора, мл	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Показания фотоколориметра	23	37	46	59	64	78

Упарили 1,5 л сточной воды до 100 мл и 10 мл этого раствора после добавления раствора роданида аммония довели водой до 15 мл. Для получения окрашенного раствора показание по шкале диафрагмы составило 40 делений. Определить содержание железа в сточной воде (г/м³).

Решение.

$$m_{\text{Fe}} = \frac{m_{\text{FeO}} [(100 - 5,2) : 100\%] \cdot M_{\text{Fe}}}{M_{\text{FeO}}} = \frac{0,0897 \cdot 0,948 \cdot 55,8}{55,8 + 16} = \frac{4,745}{71,8} = 0,066 \text{ г};$$

$$C_{\text{Fe}} = \frac{m_{\text{Fe}}}{V} = \frac{0,066}{0,2} = 0,33 \text{ г/л}; \quad C_1 = \frac{0,33 \cdot 0,5}{100} = 0,00165 \text{ г/л};$$

$$D = \lg \frac{37}{23} = 0,206; \quad D_{\text{исх}} = \lg \frac{40}{23} = 0,24.$$

Аналогичные расчеты сведены в табл. 3. По данным табл. 3 построим график (рис. 9).

Таблица 3

Результаты решения

V, мл	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
C, г/л	0,00165	0,0033	0,0049	0,0066	0,0083	0,0099
D	0	0,206	0,301	0,409	0,444	0,53

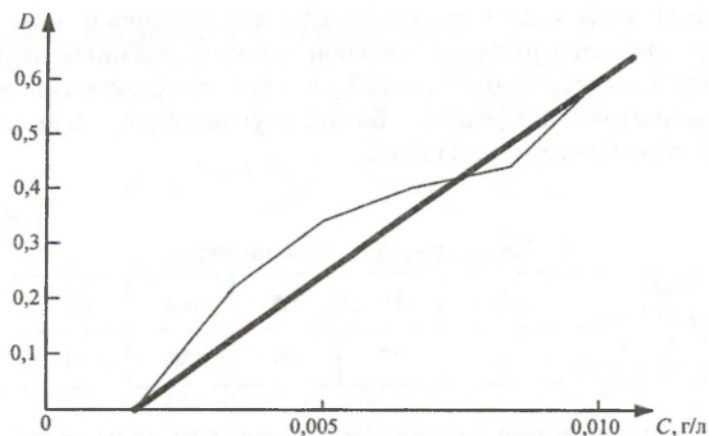


Рис. 9. Зависимость оптической плотности (D) от C

$$C = \frac{0,0063 \cdot 15}{10} = 9,45 \cdot 10^{-3} \text{ г/л в 100 мл;}$$

$$m_{\text{Fe}} = 9,45 \cdot 10^{-3} \cdot 100 \cdot 10^{-3} = 9,45 \cdot 10^{-4} \text{ г;}$$

$$C_{\text{Fe}} = \frac{m_{\text{Fe}}}{1,5} = \frac{9,45 \cdot 10^{-4}}{1,5} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ г/л} = 0,63 \cdot 10^{-3} \text{ г/м}^3.$$

Ответ. $C_{\text{Fe}} = 0,63 \cdot 10^{-3} \text{ г/м}^3$.

Пример 13. Из навески стали массой 0,2542 г после соответствующей обработки получили 100 мл раствора, содержащего диметилглиоксимат никеля. Оптическая плотность этого раствора относительно раствора сравнения, содержащего 6 мг Ni в 100 мл, равна 0,440. Для построения градуировочного графика взяли три стандартных раствора с содержанием 4,00; 8,00; 10,00 мг никеля в 100 мл и получили при тех же условиях относительные оптические плотности соответственно: 0,240; 0,240; 0,460.

Вычислить массовую долю (%) никеля в стали.

Решение. Если $C_x > C_{\text{сравнения}}$, то $D_x > D_{\text{сравнения}}$ и

$$D_{\text{отн}} = D_x - D_{\text{сравнения}}$$

положительна.

При $C_x < C_{\text{сравнения}}$ относительная оптическая плотность отрицательна.

Строим градуировочный график в координатах значения относительных оптических плотностей–концентрации растворов никеля (рис. 10).

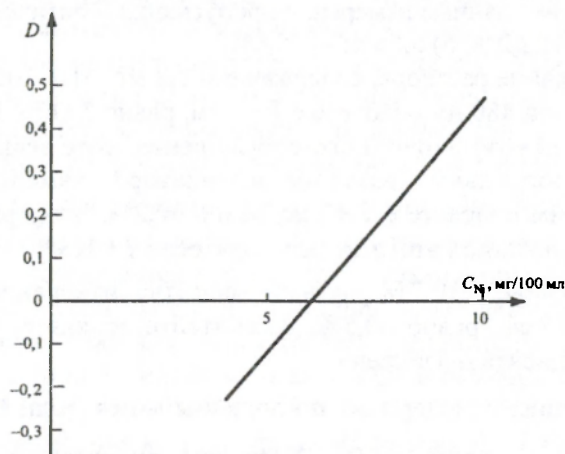


Рис. 10. Градуировочный график

По графику находим $C_x = 9,8$ мг Ni/100 мл, соответствующую $D_x = 0,444$, и рассчитываем массовую долю (%) никеля в стали:

$$\omega_{\text{Ni}} = \frac{9,80 \cdot 10^{-3} \cdot 100\%}{0,2542} = 3,86\%.$$

Ответ. $\omega_{\text{Ni}} = 3,86\%$.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. В чем сущность фотометрического метода анализа?
2. В чем сущность методов градуировочного графика, одного стандартного раствора и добавок?
3. Закон Бугера–Ламберта–Бера. Условия выполнения закона.
4. Причины отклонения от закона Бугера–Ламберта–Бера. Способы их устранения.
5. Физический смысл молярного коэффициента поглощения.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Вычислить оптическую плотность в процентах пропускания:
а) 0,054; б) 0,801; в) 0,521.
2. Переведите данные измерения пропускания в оптическую плотность: а) 22,2%; б) 52,5%; в) 79,8%.
3. Пропускание раствора, содержащего 3,2 мг Al в 100 мл, измеренное при 480 нм в кювете с $l = 2$ см, равно 34,6%. Рассчитать молярный коэффициент светопоглощения этого вещества.
4. Светопроектирование раствора индикатора, измеренное при $\lambda = 650$ нм в кювете с $l = 3$ см, равно 30,2%. Чему равна оптическая плотность этого же раствора, если $l = 1$ см?
5. Пропускание $5 \cdot 10^{-4}$ М раствора вещества, измеренное в кювете с $l = 2$ см, равно 60,5%. Рассчитайте величину молярного коэффициента поглощения.
6. Коэффициент молярного поглощения комплекса $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ при 580 нм равен $6 \cdot 10^3$. Рассчитать оптическую плотность $3 \cdot 10^5$ моль/л раствора комплекса, измеренную при 580 нм в кювете с $l = 2$ см.
7. Вычислите молярный коэффициент поглощения меди, если оптическая плотность раствора, содержащего 0,25 мг меди в 250 мл, при толщине кюветы $l = 2$ см равна 0,145.
8. Оптическая плотность раствора, содержащего 10 мг $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 300 мл раствора, при толщине слоя раствора $l = 2$ см составляет 0,94. Определите значения молярного коэффициента поглощения раствора ϵ .
9. Вычислите коэффициент молярного поглощения комплекса меди, если оптическая плотность раствора, содержащего 0,4 мг меди в 250 мл раствора, при толщине слоя кюветы $l = 1$ см равна 0,15.
10. При определении железа в виде моносальфосалицилатного комплекса пропускание раствора, содержащего 0,115 мг металла в 25 мл раствора, равно 54,5% при толщине поглощающего слоя $l = 2$ см. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения комплекса.

11. Для фотометрического определения железа в воде нужно приготовить стандартный раствор, содержащий 0,1 мг железа в 1 мл. Сколько граммов железосаммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ нужно взять для приготовления 500 мл такого раствора?
12. Из навески цветного сплава 0,35 г после растворения и обработки аммиаком было получено 250 мл окрашенного раствора, оптическая плотность которого в кювете с $l = 1$ см была равна 0,2. Определить массовую долю меди, если коэффициент молярного поглощения аммиаката меди равен 450.
13. Молярный коэффициент поглощения воднорастворимого комплекса никеля с диметилглиоксимом при 470 нм равен $1,3 \cdot 10^4$. Рассчитайте: а) оптическую плотность раствора комплекса, в 1 мл которого содержится 1 мкг никеля, при толщине поглощающего слоя $l = 1$ см; б) его пропускание; в) концентрацию никеля в растворе (мкг/мл), если оптическая плотность раствора, содержащего диметилглиоксимат никеля и помещенного в кювету с $l = 3$ см, равна 0,190 при 470 нм.
14. Для определения меди в сплаве из навески 0,3 г после растворения и обработки аммиаком было получено 250 мл окрашенного раствора, оптическая плотность которого в кювете с толщиной слоя $l = 1$ см была 0,25. Определить массовую долю меди в сплаве; коэффициент молярного поглощения аммиаката меди равен 400.
15. Оптическая плотность анализируемого раствора рибофлавина при толщине кюветы $l = 1$ см равна 0,275. После добавления к 5 мл этого раствора 0,5 мл стандартного раствора рибофлавина с концентрацией $2,65 \cdot 10^{-4}$ моль/л величина D увеличилась до 0,370. Рассчитать концентрацию и массу рибофлавина в 250 мл анализируемого раствора. Чему равно значение молярного коэффициента поглощения рибофлавина ($M = 376$ г/моль)?
16. Величина пропускания анализируемого раствора фурацилина при толщине кюветы $l = 1$ см равна 53,1%. После добавления к 10 мл этого раствора 1 мл стандартного раствора фурацилина с концентрацией 0,1 мг/мл величина T уменьшилась до 31,3%. Рассчитать концентрацию и массу фурацилина в 250 мл анали-

зируемого раствора. Чему равно значение молярного коэффициента поглощения фурацилина ($M = 198$ г/моль)?

17. Оптическая плотность анализируемого раствора рутина (витамин Р) при толщине кюветы $l = 1$ см равна 0,275. После добавления к 5 мл этого раствора 1,5 мл стандартного раствора рутина с концентрацией 0,1 мг/мл величина D увеличилась до 0,345. Рассчитать концентрацию и массу рутина в 250 мл анализируемого раствора. Чему равно значение молярного коэффициента поглощения рутина ($M = 610$ г/моль)?
18. При определении никеля фотометрическим методом с диметилглиоксимом навеска сплава 0,1248 г переведена в мерную колбу вместимостью 100 мл; 10 мл полученного раствора поместили в мерную колбу вместимостью 200 мл и подготовили для фотометрирования. Оптическая плотность исследуемого раствора соответствовала по градуировочному графику 0,03 мг никеля. Вычислить массовую долю никеля в исследуемом образце.
19. Навеску 0,6383 г сплава, содержащего медь, после растворения обработали аммиаком и получили 1000 мл окрашенного раствора, оптическая плотность которого при толщине слоя кюветы 2 см равна 0,255. Молярный коэффициент поглощения равен 423. Определить процентное содержание меди в сплаве.
20. Относительная оптическая плотность моносulfосалицилатного комплекса железа при $\lambda = 510$ нм в кювете $l = 5$ см равна 0,225. Раствор сравнения содержал 0,05 мг железа в объеме 50 мл. Определите концентрацию железа (мг/л) в растворе, если молярный коэффициент поглощения комплекса при $\lambda = 510$ нм равен $\epsilon = 1,8 \cdot 10^3$ л/моль·см.
21. Навеску урановой руды 0,15 г растворили и после соответствующей обработки раствор разбавили водой до 100 мл. Интенсивность флуоресценции раствора составила 60 у.е. После добавления к 20 мл этого раствора 5 мкг урана интенсивность флуоресценции увеличилась до 110 у.е. Определить массовую долю урана ($\omega, \%$), считая, что интенсивность флуоресценции пропорциональна концентрации урана, а интенсивность флуоресценции контрольного опыта эквивалентна флуоресценции 1 мкг урана. Какое количество урана (кг) содержится в 1 т руды?

22. При определении кадмия в сточных водах к анализируемому раствору добавляют девятикратный объем органического реагента L с концентрацией 10^{-3} М и измеряют поглощение образующегося комплекса CdL_2^{2+} в кюветах $l = 1$ см при $\lambda = 610$ нм. Поглощение раствора, приготовленного смешением раствора соли кадмия, содержащего 2,81 мкг металла в 1 мл, и раствора реагента, оказалось равным 0,15. Поглощение раствора реагента при $\lambda = 610$ нм равно 0,04. Рассчитайте молярные коэффициенты поглощения комплекса кадмия и органического реагента при указанной длине волны.
23. Для определения железа в воде в мерных колбах вместимостью 50 мл были приготовлены стандартный и исследуемый растворы. Для приготовления стандартного раствора взяли 8 мл раствора железа (III) ($C_{Fe} = 0,01$ мг/мл), а для приготовления исследуемого — 25 мл исследуемой воды. После добавления соответствующих реактивов оптическую плотность растворов определили на фотоколориметре: $D_{ст} = 0,65$; $D_x = 0,62$. Вычислить концентрацию железа в исследуемом растворе (мг/л).
24. Определение никеля в стали проводили фотометрическим методом с диметилглиоксимом. Навеска стали 0,201 г после растворения переведена в мерную колбу вместимостью 100 мл. Для фотометрирования 5 мл полученного раствора поместили в мерную колбу вместимостью 200 мл. Оптическая плотность этого раствора составляла 0,3. В другую мерную колбу вместимостью 200 мл поместили стандартный раствор, содержащий 0,045 мг никеля, и подготовили для фотометрирования аналогично исследуемому раствору. Оптическая плотность стандартного раствора составляла 0,3. Вычислить массовую долю никеля в исследуемой стали.
25. Молярный коэффициент поглощения комплекса бериллия с ацетилацетоном в хлороформе равен 31 500. Определите процентное содержание бериллия в сплаве, если его навеска 2 г была растворена в 500 мл, оптическая плотность раствора при толщине слоя кюветы 5 см равна 0,695.
26. Оптическая плотность раствора, содержащего 1 мг кофеина $C_8H_{10}O_2N_4 \cdot H_2O$ в 100 мл 0,005 М H_2SO_4 , равна 0,510 при

- 72 нм в кювете с $l = 1$ см. Навеску растворимого кофе массой 2,5 г растворили в воде и разбавили до 500 мл. Аликвоту полученного раствора 25 мл поместили в мерную колбу вместимостью 500 мл, добавили 25 мл 0,1 М H_2SO_4 , осветлили, а затем разбавили раствор до метки. Оптическая плотность этого раствора, измеренная в тех же условиях, оказалась равной 0,415. Рассчитайте массу кофеина в 100 мл растворимого кофе ($M_{\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 212,1$ г/моль).
27. Образец стали содержит 0,5% кремния. Какую навеску стали (г) следует растворить в 100 мл, чтобы, отобрав 25 мл этого раствора в колбу на 50 мл, получить раствор β -кремнемолибденовой гетерополиоксидной кислоты $\text{H}_4(\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\varepsilon = 2,2 \cdot 10^3$ при $\lambda = 400$ нм), поглощение которого в кювете с $l = 1$ см отвечало бы минимальной погрешности фотометрических измерений ($D_{\text{опт}} = 0,434$; $M_{\text{Si}} = 28,09$ г/моль)?
28. Оптическая плотность стандартного раствора рибофлавина с концентрацией $2,5 \cdot 10^{-2}$ мг/мл при толщине кюветы $l = 1$ см составила 0,324. Рассчитать концентрацию рибофлавина и его массу в 50 мл анализируемого раствора, если при его фотометрировании в тех же условиях получено значение $D = 0,486$. Чему равно значение молярного коэффициента поглощения рибофлавина ($M = 376$ г/моль)?
29. При фотометрировании раствора сульфосалицилатного комплекса железа в кювете толщиной 50 мм получили относительную оптическую плотность равную 0,29. Раствор сравнения содержит 0,0576 мг Fe в 50 мл раствора. Рассчитать концентрацию железа и его массу в 250 мл анализируемого раствора, если молярный коэффициент поглощения комплекса в этих условиях равен 3000.
30. Для определения меди в препарате из навески его массой 0,325 г после растворения и обработки избытком аммиака было получено 250 мл окрашенного раствора, оптическая плотность которого в кювете с толщиной слоя 20 мм при $\lambda = 620$ нм равна 0,254. Рассчитать массовую долю меди в препарате, если молярный коэффициент поглощения аммиаката меди равен 423.

31. При фотометрическом определении ванадия по методу добавок навеску стали массой 0,5036 г перевели в раствор и его объем довели до 50 мл. В две мерные колбы на 50 мл отобрали аликвоты раствора по 20 мл; в одну из колб добавили стандартный раствор ванадия (0,003 г V), затем в обе колбы — пероксид водорода. Растворы в колбах довели до метки, измерили оптические плотности и получили $D_x = 0,2$ и $D_{x+ст} = 0,48$. Рассчитать массовую долю ванадия в стали.
32. Измеренная на фотоэлектроколориметре при определенном светофильтре оптическая плотность раствора фурацилина неизвестной концентрации составила 0,32, а величина оптической плотности стандартного раствора фурацилина с концентрацией 0,01 мг/мл — 56. Рассчитать массу фурацилина в 50 мл анализируемого раствора, по данным табл. 4 определить светофильтр, выбранный для данного определения.

Таблица 4

Данные для расчета

№ свето- фильтра (λ , нм)	1 (360)	2 (400)	3 (440)	4 (490)	5 (540)	6 (590)	7 (670)	8 (750)	9 (870)
$D_{ст}$	0,10	0,17	0,25	0,56	0,30	0,24	0,18	0,11	0,06

Построить кривую светопоглощения в координатах $D = f(\lambda)$.

33. При анализе концентрированных растворов KMnO_4 в качестве нулевого был выбран раствор с концентрацией 0,06 мг/мл перманганата. Определите концентрацию KMnO_4 (г/л) в неизвестном растворе, если его относительная оптическая плотность составляет 0,43. Данные для построения градуировочного графика приведены в табл. 5. Постройте градуировочный график в координатах $D_{отн} - C_{\text{KMnO}_4}$, мг/мл.

Таблица 5

Данные для построения градуировочного графика

C_{KMnO_4} , мг/мл	0,02	0,04	0,08	0,10
$D_{отн}$	-0,60	-0,30	0,30	0,60

34. При фотоколориметрическом определении Fe^{3+} с сульфосалициловой кислотой из стандартного раствора с содержанием железа 10 мг/мл приготовили ряд стандартных растворов в мерных колбах вместимостью 100 мл, измерили оптическую плотность полученных растворов и получили следующие данные (табл. 6).

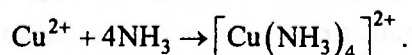
Таблица 6

Данные измерения оптической плотности растворов

$V_{\text{ст}}, \text{мл}$	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
D	0,12	0,25	0,37	0,50	0,62

Построить калибровочный график, определить концентрацию Fe^{3+} и рассчитать его массу в 250 мл анализируемого раствора, если оптическая плотность этого раствора равна 0,30.

35. При определении содержания меди в сплаве методом добавок навеску сплава ($m_{\text{спл}}$) перевели в раствор и объем раствора довели в мерной колбе до 50 мл. Аликвоты растворов (10 мл) перевели в две мерные колбы вместимостью 50 мл. В одну из них добавили стандартный раствор, содержащий 100 мкг меди. В обе колбы ввели необходимые количества водного раствора аммиака и растворы в колбах довели до метки дистиллированной водой:



Определить массовую долю меди в сплаве, если при фотометрировании были получены следующие данные (табл. 7).

Таблица 7

Данные фотометрирования

Вариант	I	II	III	IV
D_x	0,54	0,57	0,52	0,55
$D_{x+\text{ст}}$	0,65	0,60	0,64	0,65
$m_{\text{спл}}$	0,4880	0,5022	0,4516	0,4937

36. При фотометрическом анализе концентрированного раствора перманганата калия в качестве раствора сравнения был выбран

стандартный раствор KMnO_4 с концентрацией 0,04 мг/мл. Определить концентрацию KMnO_4 по методу калибровочного графика и рассчитать его массу в 100 мл анализируемого раствора, если его относительная оптическая плотность $D_{\text{отн}} = 0,43$. Данные для построения калибровочного графика приведены в табл. 8. Построить график зависимости $D_{\text{отн}} = f(C_{\text{KMnO}_4})$.

Таблица 8

Данные для построения калибровочного графика

C_{KMnO_4} , мг/мл	0,02	0,06	0,08	0,10
$D_{\text{отн}}$	0,60	0,30	0,60	0,90

37. Оптические плотности стандартных растворов левомицетина, содержащих в 25 мл 0,15; 0,30; 0,45; 0,60 и 0,75 мг препарата, при $\lambda = 280$ нм и $l = 1$ см равны 0,127; 0,245; 0,378; 0,510 и 0,630 соответственно. По методу калибровочного графика определить концентрацию левомицетина и рассчитать его массу в 100 мл анализируемого раствора, если оптическая плотность этого раствора при тех же условиях равна 0,498. Построить калибровочный график и графическим способом определить массовый коэффициент поглощения левомицетина.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Васильев В. П., Кочергина Л. А., Орлова Т. Д.* Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач. — М. : Дрофа, 2006. — 318 с.
2. *Цитович И. К.* Курс аналитической химии. — М. : Высшая школа, 1994. — 495 с.
3. *Харитонов Ю. Я.* Аналитическая химия (аналитика). Т. 1. — М. : Высшая школа, 2001. — 615 с.
4. *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии. — М. : Химия, 1989. — 446 с.
5. *Лайтинен Г. А., Харрис В. Е.* Химический анализ. — М. : Химия, 1979. — 624 с.
6. *Кунце У., Шведт Г.* Основы качественного и количественного анализа. — М. : Мир, 1997. — 424 с.

СОДЕРЖАНИЕ

1. СУЩНОСТЬ ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА	3
2. ОСНОВНОЙ ЗАКОН СВЕТОПОГЛОЩЕНИЯ	4
2.1. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ОТКЛОНЕНИЯ ОТ ЗАКОНА ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА	8
3. МЕТОДЫ ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА	8
4. СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ	9
5. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ОКРАШЕННЫХ РАСТВОРОВ	10
5.1. МЕТОД ГРАДУИРОВОЧНОГО ГРАФИКА	10
5.2. МЕТОД ДОБАВОК	12
6. ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ	13
6.1. КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ	16
6.1.1. Выбор оптимального значения pH	17
6.1.2. Определение оптимальной концентрации реагента	18
6.1.3. Изменение устойчивости светопоглощающего соединения во времени	18
7. ПРИНЦИП РАБОТЫ ФОТОЭЛЕКТРОКОЛОРИМЕТРА	18
8. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ	20
9. РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ ДОМАШНЕГО ЗАДАНИЯ	20
ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ	29
ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ	30
ЛИТЕРАТУРА	38