Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

Кафедра «Естественные и математические науки»

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Методические указания к лабораторным занятиям
для студентов направления

18.03.01 «Химическая технология»

очной и заочной формы обучения

Энгельс 2024

ОПТИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Учебно-методическое пособие
для выполнения лабораторных и самостоятельных работ для студентов направлений
(18.03.01) 240100.62 «Химическая технология», 18.03.02 «Энерго и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии», 04.03.01 «Химия» всех форм обучения по дисциплинам «Аналитическая химия», «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа», «Физико-химические методы анализа», «Дополнительные главы аналитической химии»

УДК 543.07; 543.08
ББК 24.46
Н40

Н40 Авторы-составители: Неверная О.Г., Окишева Н.А., Остроумов И.Г.: Оптические методы анализа: Учебно-методическое пособие к выполнению лабораторных и самостоятельных работ по дисциплинам «Аналитическая химия», «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа», «Физико-химические методы анализа», «Дополнительные главы аналитической химии» – Энгельс: Изд-во ЭТИ (филиал) СГТУ, 2016. – 38 с.

Рецензенты**:** доц. кафедры «Естественные и математические науки» ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., к.х.н. Рябухова Т.О.
профессор кафедры «Химические технологии» ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А., д.т.н. Соловьева Н.Д.

Учебно-методическое пособие к выполнению лабораторных и самостоятельных работ по курсу «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» и «Дополнительные главы аналитической химии» для студентов всех форм обучения, изучающих аналитическую химию и физико-химические методы анализа. Пособие содержит теоретические положения по оптическим методам анализа, лабораторные работы: «Проверка закона Бугера-Ламберта-Бера», «Определение концентраций веществ, при их совместном присутствии», «Определение рК двухцветного индикатора», «Определение содержания железа (III) в белых винах», «Определение содержания глюкозы в фармпрепаратах методом градуировочного графика», «Спектрофотометрия», «Рефрактометрия», вопросы для проверки знаний, задачи для самостоятельного решения и список литературы, рекомендованной для изучения дисциплины.

УДК 543.07; 543.08
ББК 24.46

Одобрено редакционно-издательским советом
ЭТИ (филиал) СГТУ имени Гагарина Ю.А.

Брошюра издается в авторской редакции

ВВЕДЕНИЕ

Оптические методы анализа основаны на измерении эффектов взаимодействия вещества с электромагнитными волнами оптического диапазона. Оптический диапазон подразделяют на ультрафиолетовую - УФ (100-380 нм), видимую - В (380-760 нм) и инфракрасную - ИК (760-1000 нм). К методам, основанным на измерении поглощения веществом светового излучения, относятся абсорбционные методы, в свою очередь, подразделяющиеся на колориметрию, фотоколориметрию и спектрофотометрию.

Одной из важнейших характеристик растворов химических веществ является их цвет, связанный с длиной волны поглощенной части светового потока. Второй важной характеристикой растворов является количество поглощенного светового излучения, которое оценивается величиной поглощения А (оптической плотностью), представляющей собой логарифм отношения интенсивностей световых потоков входящего J_0 в кювету с раствором вещества и выходящего J_t из нее [1-3].

$$A = \lg \frac{J_0}{J_t}. \qquad (1)$$

Согласно основному закону светопоглощения - закону Бугера-Ламберта-Бера - интенсивность поглощения света веществом пропорциональна его концентрации С и толщине поглощающего (фотометрируемого) слоя l:

$$J_t = J_0 \cdot e^{-\varepsilon c l}; \quad \lg \frac{J_0}{J_t} = \varepsilon \cdot c \cdot l; \quad A = \varepsilon \cdot c \cdot l, \qquad (2)$$

где ε - молярный коэффициент поглощения, мера чувствительности фотоколориметрических реакций.

В аналитической химии широко используется графическая зависимость между поглощением раствора и длиной волны светового потока. Эта зависимость называется спектром поглощения вещества. Спектр поглощения, как правило, имеет максимум поглощения. Форма максимума описывается законом нормального распределения Гаусса (рис.1):

$$\varepsilon = \varepsilon_{\max} \cdot e^{-\frac{(\lambda - \lambda_{\max})^2}{\sigma^2} \ln 2}, \qquad (3)$$

где ε - молярный коэффициент поглощения три длине волны λ; σ- полуширина полосы поглощения на высоте 1/2 ε_{max}.

Каждый максимум поглощения в спектре вещества описывается тремя величинами - длиной волны λ_{max}, величиной молярного коэффициента поглощения ε_{max} , шириной полосы поглощения 2σ.

Если в растворе одновременно присутствуют два окрашенных вещест ва, не взаимодействующие друг с другом химически, их концентрации

можно определить путем измерения поглощения при двух длинах волн, при этом суммарное поглощение светового потока аддитивно складывается из поглощений света отдельными компонентами. В решении этой задачи может встретиться три варианта [2,4]:

1.Спектры поглощения определяемых компонентов не накладываются друг на друга, то есть полосы поглощения в спектрах определяемых компонентов так разграничены между собой, что при фотометрировании смеси при различных длинах волны поглощением второго компонента можно пренебречь.

2.Спектры поглощения определяемых компонентов частично накладываются друг на друга, но имеют различные максимумы поглощения.

3.Спектры поглощения определяемых компонентов накладываются друг на друга на протяжении всей видимой области спектра.

Количественное определение компонентов проводят на спектрофотометрах или фотоэлектроколориметрах.

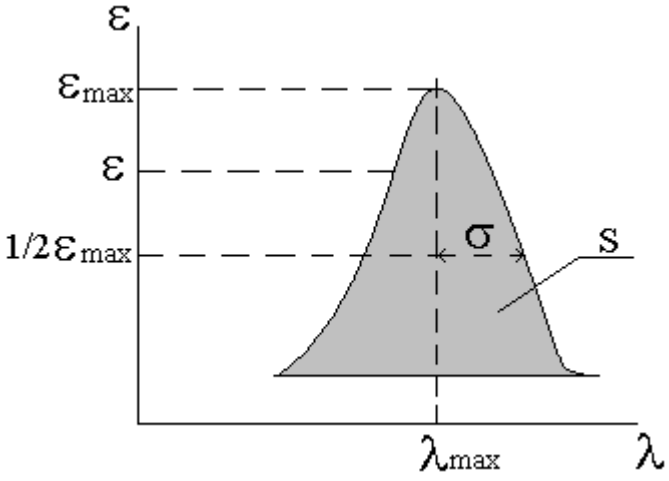


Рис 1. Характеристики максимума поглощения в спектре [3]

В данном руководстве рассматривается практическое применение фотометрического абсорбционного анализа двухкомпонентных окрашенных систем в случаях, когда имеют место 1-й и 2-й варианты решения этой задачи.

Лабораторная работа №1

ПРОВЕРКА ПОДЧИНЕНИЯ РАСТВОРОВ ЗАКОНУ БУГЕРА-ЛАМБЕРТА-БЕРА

Опыт 1.

Цель работы: определить зависимость оптической плотности растворов сульфата меди $CuSO_4$ от концентрации раствора и толщины светопоглощающего слоя

Приборы и реактивы: стандартный раствор соли меди $CuSO_4 \times 5H_2O$ –

2 мг/мл; аммиак, разбавленный 1:1 водный раствор; мерные колбы ёмкостью 50мл; пипетки; мерные цилиндры.

Для проверки подчинения растворов закону Бугера-Ламберта-Бера следует изучить зависимость оптической плотности растворов аммиаката меди $CuSO_4 \times 5H_2O$ от толщины поглощающего слоя и концентрации меди в растворе. Измерения проводят на фотоколориметрах ФЭК-М или ФЭК-56М с красным светофильтром по отношению к раствору сравнения.

Выполнение работы

Проверка закона Бугера - Ламберта

В мерную колбу ёмкостью 50 мл наливают 5,0 мл раствора сульфата меди, нейтрализуют раствором аммиака по каплям до появления слабой мути (осадок основного сульфата меди), после чего прибавляют 15 мл раствора аммиака, разбавляют водой до 50 мл и перемешивают.

Одновременно готовят такое же количество раствора сравнения, для чего в мерную колбу ёмкостью 50 мл вводят 15 мл раствора аммиака и доводят до метки дистиллированной водой.

Измеряют оптическую плотность раствора аммиаката меди поочерёдно в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1,2,3,5 см.

По полученным данным строят графики зависимости оптической плотности А от толщины поглощающего слоя l.

Проверка закона Бера

В ряд мерных колб ёмкостью 50 мл наливают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл стандартного раствора сульфата меди. Растворы в каждой колбе нейтрализуют раствором аммиака до слабой мути и прибавляют по 15 мл избытка аммиака, после чего в мерные колбы доливают воду до 50 мл и содержимое тщательно перемешивают.

Измеряют оптическую плотность полученных растворов в кюветах с толщиной слоя 3 см, по результатам измерения строят график зависимости оптической плотности. А от концентрации сульфата меди С, моль/л

Форма отчетности

1.Построить график зависимости оптической плотности растворов сульфата меди А от толщины светопоглощающего слоя l, см

2.Построить график зависимости оптической плотности растворов сульфата меди А от концентрации сульфата меди в растворе С, моль/л

Опыт 2.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ СОЛЕЙ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Цель работы: приготовить стандартные растворы хлорида трехвалентного железа методом аликвотного разбавления, измерить оптические плотности приготовленных растворов и построить калибровочные

кривые для определения содержания хлорида трехвалентного железа и ионов Fe^{3+} в исследуемом растворе

Приборы и реактивы: стандартный раствор хлорида железа $FeCL_3$ (0,03г/л), в 1 мл такого раствора содержится 0,01 мг ионов Fe^{3+} ; 0.1М раствор роданида калия (или аммония); азотная кислота (1:1); мерные колбы на 50 и 100 мл; пипетки; мерные цилиндры.

Ионы трехвалентного железа образуют окрашенные соединения с различными органическими и неорганическими реактивами. Из неорганических реагентов для определения малых количеств железа чаще всего применяют роданид-ионы, которые образуют с ионами железа ряд комплексов красного цвета. При постепенном приливании роданистого калия к раствору соли железа происходит следующая реакция:

$$Fe^{+3} + 6CNS^{-} \rightarrow [Fe(CNS)_6]^{-3}$$

Интенсивность окраски комплексов с различным числом координационных роданид-ионов неодинакова. Она тем больше, чем больше роданид-ионов содержится в комплексной группе. Поэтому очень важно, чтобы в исследуемом растворе концентрация роданида (реактива) была в избытке и строго одинаковой как в анализируемом, так и в стандартном растворах. В противном случае при одном и том же количестве железа окраска обоих растворов будет неодинакова. Необходимо, чтобы раствор был заметно подкислен.

Выполнение работы

Построение калибровочной кривой

Для построения калибровочной кривой берут 50 мл стандартного раствора хлорида железа (0,03 г/л) в мерную колбу на 100 мл, доводят дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают. Затем берут аликвотные порции из этой колбы (1,2,3,5,7) мл, помещают каждую из порций в мерные колбы на 100 мл, подкисляют 1 мл азотной кислоты (1:1), прибавляют 3 мл роданида калия (или аммония), раствор доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают.

Одновременно готовят раствор сравнения. В мерную колбу на 100 мл вносят 1 мл азотной кислоты (1:1) и 3 мл роданида калия или аммония. Раствор железа вносить не следует. Полученный раствор доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Измеряют оптическую плотность окрашенных растворов на приборе ФЭК-М или ФЭК-56М с зеленым светофильтром в кювете с толщиной поглощающего слоя 3 см по отношению к раствору сравнения.

По полученным данным строят график зависимости оптической плотности хлорида никеля А от концентрации раствора С, моль/л.

Определение концентрации контрольного раствора

Полученный от преподавателя контрольный раствор разбавляют в 10 раз. Для этого 10 мл контрольного раствора помещают в мерную колбу на 100 мл и добавляют то же количество реактивов, что и для построения ка-

либровочной кривой. Полученный раствор доводят водой до метки и перемешивают, затем измеряют светопоглощение этого раствора. Концентрацию контрольного раствора в моль/л находят по калибровочной кривой.

Форма отчетности

1.Построить калибровочную кривую зависимости оптической плотности исследуемых растворов А от концентрации раствора хлорида железа С, моль/л .

2.Построить калибровочную кривую зависимости оптической плотности исследуемых растворов А от концентрации ионов Fe^{3+} ,мольл и г/л. Определить молярную концентрацию контрольного раствора и содержание ионов $Fe^{3=}$ в моль/л и г/л.

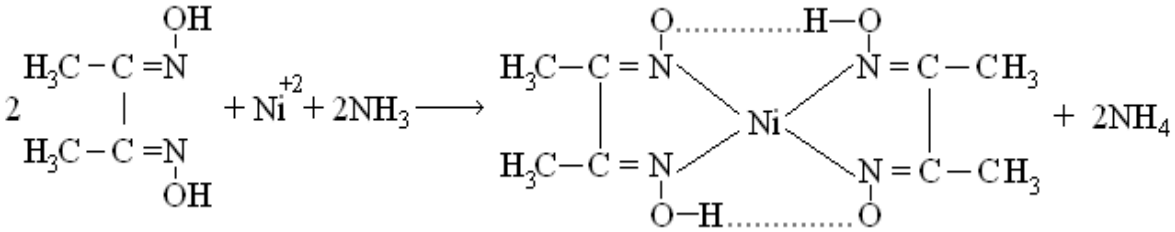
Опыт 3.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЕЙ НИКЕЛЯ ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

Цель работы: приготовить стандартные растворы сульфата никеля методом аликвотного разбавления, измерить оптические плотности приготовленных растворов, построить калибровочную кривую зависимости оптической плотности сульфата никеля от концентрации раствора

Приборы и реактивы: стандартный раствор сульфата никеля (0,4786г соли $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ растворяют в дистиллированной воде, подкисляют 2-3 мл концентрированной H_2SO_4 и разбавляют водой до 1 л, в 1 мл этого раствора содержится 0,1 мг ионов Ni^{+2}); диметилглиоксим; 1% - ный спиртовой раствор окислителя – иодная вода: аммиак NH_4OH , разбавленный 1:1; фотоколориметр ФЭК-М или ФЭК-56М.

Метод основан на получении окрашенного комплексного соединения никеля с диметилглиоксимом в щелочной среде в присутствии окислителей. Образуется соединение никельдиметилглиоксим красного цвета:



Этот продукт в щелочной среде в присутствии окислителей является устойчивым, поэтому определение никеля проводят в присутствии окислителя и щелочи (аммиака).

Выполнение работы

Построение калибровочной кривой по серии эталонных растворов

Готовят серию эталонных растворов с различной концентрацией определяемого иона. Для этого 5 мл стандартного раствора никеля вносят в мерную колбу на 50 мл, доливают водой до метки и перемешивают. Берут аликвоты 1, 2,5,6,8,10 мл этого раствора, вносят каждую из них в мерные колбы на 50 мл, приливают в каждую колбу 2,5 мл диметилглиоксима и быстро, при перемешивании, вводят 5 мл иодной воды и 12,5 мл аммиака. Доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор не должен содержать хлопьев и должен быть прозрачным. Через 5-7 минут колориметрируют.,

Одновременно готовят раствор сравнения: в мерную колбу на 50 мл помещают такое же количество диметилглиоксима, иодной воды и аммиака, доливают до метки дистиллированной водой .

Интенсивность окраски раствора измеряют на приборе ФЭК-М или ФЭК-56М в кювете с рабочими гранями 2 см с зеленым светофильтром по отношению к раствору сравнения.

По полученным данным строят график зависимости оптической плотности растворов сульфата никеля А от концентрации сульфата никеля С, моль/л (калибровочную кривую)

Определение концентрации контрольного раствора

Полученный от преподавателя контрольный раствор разбавляют в 10 раз (5 мл контрольного раствора вносят в мерную колбу на 50 мл) приливают 2,5 мл диметиглиоксима и быстро, при перемешивании, вносят в колбу 5 мл иодной воды и 12,5 мл аммиака. Доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Через 5-7 минут колориметрируют, расчет содержания сульфата никеля в моль /л и ионов Ni^{+2} в моль/л и г/л проводят по полученной калибровочной кривой.

Форма отчетности

1.Построить калибровочную кривую для определения сульфата никеля.

2.Построить калибровочную кривую для определения ионов никеля.

3.Определить молярную концентрацию контрольного раствора сульфата никеля и содержание ионов $Ni^{2=}$ в этом растворе в моль/л и г/л.

Лабораторная работа №2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВЕЩЕСТВ ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ.

ОПЫТ 1.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФИОЛЕТОВОГО И БРИЛЛИАНТОВОГО ЗЕЛЕНОГО ПРИ ИХ СОВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИИ В ИССЛЕДУЕМОМ РАСТВОРЕ

Цель работы: ознакомление с одним из способов определения концентрации двух окрашенных веществ при их совместном присутствии.

Приборы и реактивы: раствор красителя бриллиантового зеленого 10^{-5} моль/л; раствор красителя кристаллического фиолетового 10^{-5} моль/л; мерные колбы на 100 мл; пипетки.

Определение концентрации двух окрашенных веществ, не взаимодействующих друг с другом химически, основано на аддитивности светопоглощения раствора этих веществ при различных длинах волн,

Спектры поглощения определяемых компонентов частично накладываются друг на друга, но имеют раздельные максимумы светопоглощения. На рис.2 представлены кривые поглощения 1 и 2 отдельных компонентов с концентрациями C_1 и C_2. Максимумы светопоглощения соответствуют длинам волн λ_1 и λ_2 .

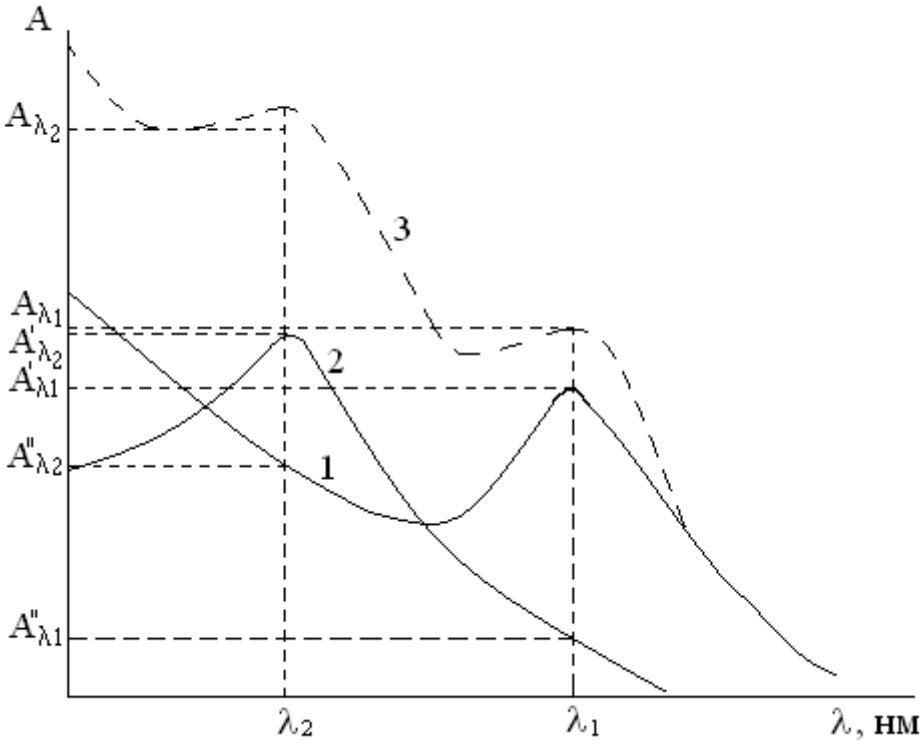


Рис.2. Аддитивность светопоглощения раствора двух веществ [2]

Кривая поглощения 3 смеси веществ при каждой длине волны определяется суммой оптических плотностей первого и второго компонентов согласно правилу аддитивности. При этом суммарная оптическая плотность $A_{\lambda 1}$ является суммой оптических плотностей первого компонента $A'_{\lambda 1}$ и второго вещества $A''_{\lambda 1}$, то есть $A_{\lambda 1} = A'_{\lambda 1} + A''_{\lambda 1}$, соответственно $A_{\lambda 2} = A'_{\lambda 2} + A''_{\lambda 2}$

В этом случае практическая задача фотометрического определения

каждого из двух окрашенных веществ состоит в измерении оптических плотностей $A'_{\lambda 1}$, $A''_{\lambda 1}$, $A'_{\lambda 2}$, $A''_{\lambda 2}$ при двух длинах волн λ_1 и λ_2 и вычислении молярных коэффициентов поглощения $\varepsilon'_{\lambda 1}$, $\varepsilon''_{\lambda 1}$, $\varepsilon'_{\lambda 2}$, $\varepsilon''_{\lambda 2}$ из уравнения основного закона светопоглощения (2) .

При анализе смеси двух веществ измеряют суммарные оптические плотности $A_{\lambda 1}$ и $A_{\lambda 2}$ при длинах волн λ_1 и λ_2 и находят:

$$A_{\lambda 1} = (\varepsilon'_{\lambda 1} \cdot C_1 + \varepsilon''_{\lambda 1} \cdot C_2) \cdot l, \quad (4)$$

$$A_{\lambda 2} = (\varepsilon'_{\lambda 2} \cdot C_1 + \varepsilon''_{\lambda 2} \cdot C_2) \cdot l, \quad (5)$$

где C_1 и C_2 – концентрации компонентов, моль/л; l – толщина фотометрируемого слоя, см.

Содержание каждого из окрашенных веществ рассчитывают, решая эту задачу через систему уравнений относительно неизвестных концентраций C_1 и C_2.

Порядок выполнения работы

1.В мерине колбы емкостью 100 мл отобрать по 1мл исходного раствора каждого красителя концентрации 10^{-5} моль/л, довести объем раствора дистиллированной водой до метки и тщательно перемешать.

2.Измерить оптическую плотность каждого полученного раствора в кювете с толщиной поглощающего слоя 2 см при длинах волн λ_1 = 550 нм (зеленый светофильтр) и λ_2 = 630 нм (красный светофильтр). Результаты занести в таблицу 1

3.Приготовить раствор смеси данных красителей в любом соотношении. Измерить его оптическую плотность при выбранных длинах волн. Результаты занести в табл. 1

Таблица 1

Экспериментальные данные для расчета концентраций красителей

Раствор	λ_1 = 550 нм			λ_2 = 630 нм		
	С, моль/л	$A_{\lambda 1}$	$\varepsilon_{\lambda 1}$	С, моль/л	$A_{\lambda 2}$	$\varepsilon_{\lambda 2}$
Бриллиантовый зеленый						
Кристаллический фиалетовый						
Смесь растворов						

Форма отчетности

1. Рассчитать молярные коэффициенты поглощения для каждого из приготовленных растворов, используя основной закон светопоглощения и исходя из формулы (2).

2.Рассчитать концентрацию каждого красителя в смеси, решая систему уравнений (4), (5) относительно неизвестных

концентраций C_1 и C_2.

Опыт 2.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОЛЕЙ ХРОМА И МАРГАНЦА ПРИ ИХ СВМЕСТНОМ ПРИСУТСТВИ В РАСТВОРЕ

Цель работы: определелить концентрации солей хрома и марганца в растворе при их совместном присутствии в случае, когда спектры поглощения данных ионов не накладываются друг на друга.

Приборы и реактивы : стандартный раствор $KMnO_4$ - 0,05 М; стандартный раствор $K_2Cr_2O_7$ - 0,05М н ; азотная кислота (1:3). фотоэлектроколориметр ФЭК-56М, мерные колбы на 50 мл, пипетки

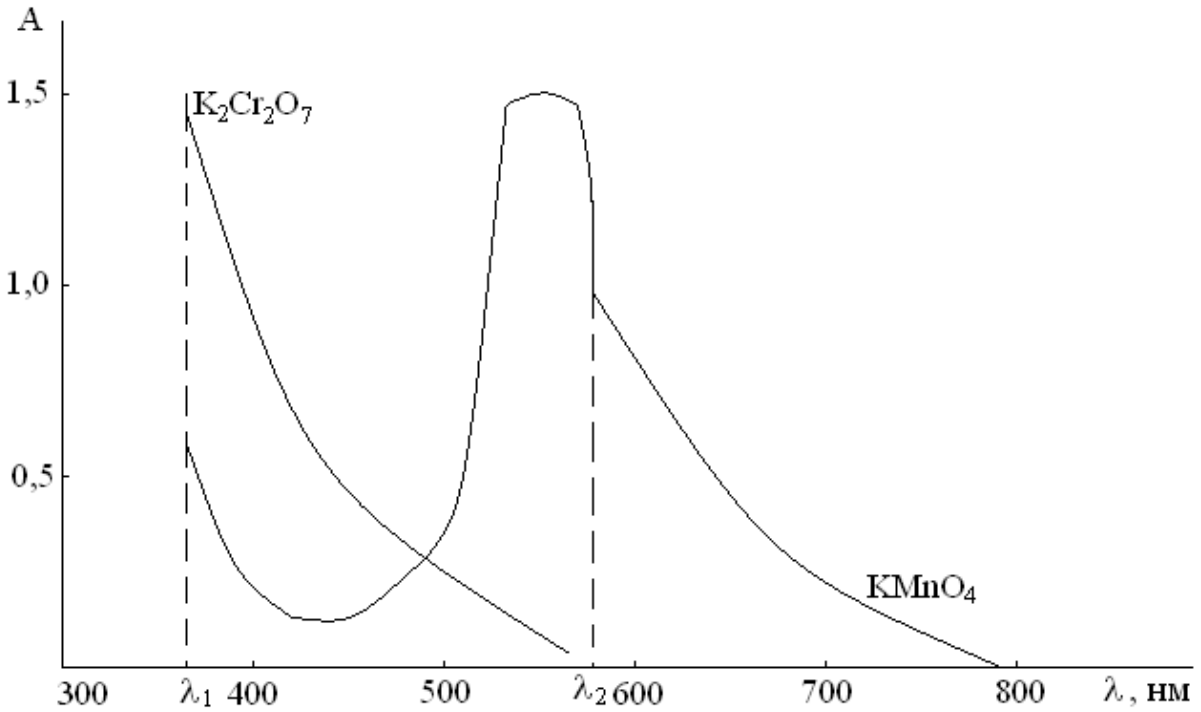


Рис.3. Светопоглощение растворами $KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7$ (l = 1 см) [2]

В практическом отношения наибольший интерес представляет первый вариант решения задачи анализа двухкомпонентных окрашенных систем, когда спектры поглощения определяемых ионов не накладываются друг на друга, и при фотометрировании смеси при различных длинах волн поглощением одного из компонентов можно пренебречь (рис. 3).

В этом случае при длине волны λ_1 по измеренной оптической плотности A_1, исходя из основного закона светопоглощения, находят концентрацию первого вещества C_1:

$$C_1 = \frac{A_1 \cdot l}{\varepsilon_{\lambda_1}} \ . \qquad (6)$$

Концентрацию второго вещества находят, подставляя в уравнение (5) найденное значение C_1:

$$C_2 = \frac{A_2 - \varepsilon'_{\lambda_2} \cdot C_1}{\varepsilon''_{\lambda_2} \cdot l} \ . \qquad (7)$$

Чаще всего в таких случаях используют метод калибровочного графика.

Определение хрома и марганца при их совместном присутствии основано на различии спектров поглощения окрашенных растворов перманганат- и дихромат-ионов. Кривые светопоглощения раствора каждого из этих веществ представлены на рис.3.

Для определения концентрации солей хрома и марганца при совместном присутствии в растворе необходимо выбрать светофильтры для измерения оптических плотностей и построить калибровочные графики.

Порядок выполнения работы

1. Выбор светофильтров

В мерные колбы емкостью 50 мл поместить: в одну - 5,0 мл стандартного раствора $КМпO_4$, в другую -5,0 мл стандартного раствора $K_2Cr_2O_7$. В обе колбы добавить по 10,0 мл азотной кислоты (1:3) и довести объем жидкости в колбе дистиллированной водой до метки.

Растворы поместить в кюветы с толщиной поглощающего слоя 3 см (в качестве раствора сравнения использовать дистиллированную воду) и измерить светопоглощение (оптическую плотность) растворов поочередно при длинах волн от 315 нм до 630 нм, что соответствует следующим номерам светофильтров:

№ светофильтра	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Длина волны λ, нм	315	364	400	434	490	540	582	596	630

Построить график , откладывая на оси ординат значения оптической плотности А растворов, по оси абсцисс - длины волн λ (в нм). По кривым светопоглощения найти λ_1 и λ_2 , при которых наблюдается максимальное светопоглощение (минимум коэффициента пропускания) соответственно для растворов $КМпO_4$ и $K_2Cr_2O_7$. При длине волны λ_2 свет поглощают оба компонента, но, зная концентрацию соли марганца в растворе, можно рассчитать концентрацию соли хрома

2. Построение калибровочной кривой для определения содержания

солей марганца в растворе

Приготовить серию стандартных растворов с различной концентрацией $KMnO_4$. В ряд мерных колб емкостью 50,0 мл налить 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,5; 3,0; 3,5; 4,0 мл стандарт ного раствора $KMnO_4$ концентрации 0,05М, прилить в каждую колбу по 10,0 мл азотной кислоты (1:3), перемешать и довести объем раствора до метки дистиллированной водой.

Измерить оптическую плотность полученных растворов при выбранных длинах волн λ_1 и λ_2; полученные экспериментальные данные занести в табл. 2

Таблица 2

Оптическая плотность растворов солей марганца различной концентрации

№ колбы	Концентрация (моль/л)	A_1 (при λ_1)	A_2 (при λ_2)

По полученным экспериментальным данным построить калибровочные кривые зависимости оптической плотности растворов $KMnO_4$ А от концентрации растворов С, моль/ л при длинах волн λ_1 и λ_2

3.Построение калибровочной кривой для определения содержания солей хрома в растворе.

Приготовить серию растворов $K_2Cr_2O_7$ тех же концентраций, что и для $KMnO_4$ и измерить их оптическую плотность при длине волны λ_2.

Построить калибровочную кривую зависимости оптической плотности растворов $K_2Cr_2O_7$ А от их концентрации С, моль/л

4.Определение концентраций солей хрома и марганца в растворе при их совместном присутствии.

Для этого приготовить окрашенные растворы исследуемых смесей солей хрома и марганца в следующих соотношениях из исходных стандартных растворов:

1) 2,0 мл $KMnO_4$ + 5,0 мл $K_2Cr_2O_7$
2) 5,0 мл $KMnO_4$ + 2,0 мл $K_2Cr_2O_7$

Измерить оптические плотности приготовленных в соответствии с п.4 растворов при длинах волн λ_1 и λ_2 и рассчитать конгцентрации хрома и марганца по полученным калибровочным кривым. Поскольку при длине волны λ_1 поглощение раствором $K_2Cr_2O_7$ близко к нулю и $A_{\lambda1}$(смеси) = $A_{\lambda1}$(Mn) , то по графику для λ_1 находят концентрацию марганца (C_{Mn}) в анализируемой смеси, соответствующую непосредственно оптической плотности $A_{\lambda1}$.При длине волны λ_2 свет поглощают оба компонента. Из суммарной плотности А(смеси) $_{\lambda2}$ вычитают $A_{\lambda1}$ и находят по графику содержание хрома (C_{Cr}).

Форма отчетности

1.Построить калибровочные кривые зависимости оптической плотности растворов соли $KMnO_4$ А от концентрации растворов С, моль/ л при выбранных длинах волн λ_1 и λ_2.

2.Построить калибровочную кривую зависимости оптической плотности растворов $K_2Cr_2O_7$ А от концентрации растворов С, моль/л.

3.По полученным графикам рассчитать содержание солей Mn и Cr при их совместном присутствии в исследуемом растворе.

Лабораторная работа № 3

Фотометрическое определение pK двухцветного индикатора

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

Кислотно-основные индикаторы представляют собой слабые кислоты и основания, изменяющие свою окраску в определенном интервале pH при изменении концентрации ионов водорода. В растворах индикаторы кислотного *Hind* и основного *Kt*OH типа могут существовать в ионизированной и неионизированной формах, которые находятся в равновесии, зависящем от *pH* среды и характеризуемом константой диссоциации.

Индикаторы кислотного типа:

$$HInd \leftrightarrow H^+ + Ihd^- ;$$

$$K_A = \frac{C_{H^+} \cdot C_{Ind^-}}{C_{HInd}} \quad (1)$$

$$pK_A = pH - lg\frac{C_{Ind^-}}{C_{HInd}}$$

Индикаторы основного типа:

$$KtOH + H^+ \leftrightarrow Kt^+ + H_2O ;$$

$$K_B = \frac{C_{Kt^+}}{C_{Kt^+}} \cdot \frac{C_{H_2O}}{C_{H^+}} \quad (2)$$

$$pK_B = \frac{C_{Kt^+}}{C_{Kt^+}} \cdot \frac{C_{H_2O}}{C_{H^+}} - pH$$

Ионизированная и неионизированная формы индикаторов имеют различный цвет. Окраска индикатора зависит от соотношения C_{Ind^-} / C_{HInd}.

В кислой среде равновесие диссоциации

$HInd \leftrightarrow H^+ + Ihd^-$

смещено в сторону недиссоциированных молекул, раствор имеет окраску, характерную для молекул индикатора.

В щелочной среде ионы H^+ и OH^- реагируют, равновесие диссоциации смещено в сторону ионов, раствор приобретает окраску характерную для ионов.

Если через *C* обозначить общую концентрацию индикатора в растворе, через α – степень его диссоциации, то имеем:

$C_{Ind^-} = \alpha \cdot C$; $C_{HInd} = (1 - \alpha) \cdot C$.

Следовательно,

$$pK_{инд.} = pH - \lg\frac{\alpha}{1-\alpha} \qquad (3)$$

Изменение цвета индикатора происходит в некотором интервале изменений *pH*, который называют <u>интервалом перехода индикатора,</u> зависящем от особенностей структуры индикатора. Кроме того, индикаторы характеризуют <u>показателем титрования</u> *pT*, который равен *pH* середины интервала перехода, то есть когда

$$C_{Hind} = C_{Ind^-}.$$

В этом случае константа равновесия системы $Ind^- / Hind$ также равна *pH* среды:

$$pK_{инд.} = pH + \lg\frac{C_{HInd}}{C_{Ind^-}} = pH + \lg 1 = pH$$

$$pK_{инд} = pH = pT \qquad (4)$$

Различают одноцветные индикаторы, у которых окрашена только одна форма, а другая бесцветна, и двухцветные индикаторы, у которых окрашены обе формы, но имеют разную окраску. При различной интенсивности окраски кислотной и основной форм индикатора интервал перехода практически смешается в сторону более интенсивно окрашенной формы. Интервал перехода каждого индикатора равен приблизительно двум единицам *pH*. В таблице 1 приведены основные данные о некоторых индикаторах, используемых в работе.

Таблица 1

Характеристика наиболее применяемых индикаторов

Индикатор	Группа индикаторов	Окраска форм индикатора	*pH* переход	pT
1	2	3	4	5
Кристаллический фиолетовый (1 переход)	ТМФ	Ж – З	0 -1,0	0,5
Кристаллический фиолетовый (II переход)	ТМФ	З - Ф	1,0 - 2,6	1,8
Тимоловый синий	СФТ	К - Ж	1,2 - 2,8	2,0
Тронеолин 00	АЗО	К – Ж	1,4 - 2,6	2,0
Метиловый фиолетовый	ТМФ	З - Ф	1,0 - 3,0	2,6
Метиловый оранжевый	АЗО	К – Ж	3,1 - 4,4	4;0
Бромфеноловый синий	СФТ	Ж - С	3,0 - 4,6	4,1
Метиловый красный	АЗЭ	К – Ж	4,8 - 6,0	5,0
н-Нигрофенол		Б – Ж	5,2 - 7,6	7,2
Бромтимоловнй синий	СФТ	Ж - С	6,0 - 7,6	7,3
Бромкрезоловнй пурпуровнй	СФТ	Ж - П	5,2 - 6,8	6,4
Тимоловый синий (П переход)	СФТ	Ж - С	8,0 - 9,6 С	8,0
Фенолфталеин	ФТ	Б - К	8,2 – 10,0	9,0
Тимолфталеин	ФТ	Б - С	9,4 – 10,6	10,0
Лакмоид	Фт	К - С	4,0 – 6,4	4,3
Ализариовый желтый		Ж - С	11,0 – 13,0	12,0
Ализариновый красный С (1 переход)		Ж - Ф	3,7 – 5.2	4,6

Примечание: Здесь обозначены Ж – желтая, З – зеленая, Ф – фиолетовая, К – красная, С – синяя, Б – бесцветная, П - пурпурная

Значение *pH*, при котором можно зафиксировать изменение окраски индикатора, зависит от соотношения интенсивностей окрашенных форм индикатора и его общей концентрации. При этом в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера оптическая плотность раствора пропорциональна концентрации и толщине слоя:

$$A = \varepsilon\, lC,$$

где A – оптическая плотность раствора;
C – концентрация раствора, моль/л;
l – толщина светопоглощающего слоя, см; ε – молярный коэффициент поглощения.
ε = A, если C = 1 моль/л, l = 1 см.

Если принять среднюю толщину фотометрируемого слоя равна 4 – 5 см., то при 10%-ном пропускании света этим раствором по основному закону светопоглощения концентрация индикатора не должна превышать (0,2 – 0,25)/ ε_{Ind} моль/л, где ε_{Ind} – наибольшее значение молярного коэффициента светопоглощения наиболее интенсивно окрашенной формы индикатора в видимой области спектра. Для двухцветных индикаторов изменение окраски раствора будет наблюдаться в тот момент, когда

$$C_{HInd} \cdot \varepsilon_{HInd} = C_{Ind^-} \cdot \varepsilon_{Ind} \quad (5)$$

Если интенсивность окраски равновесных форм индикатора неодинакова, то из уравнения (1) с учетом равенства (5) получим значение *pH*, при котором изменяется окраска и соответственно, значение константы диссоциации индикатора:

$$pK = pH - \lg\frac{\varepsilon_{Ind^-}}{\varepsilon_{HInd}} \quad (6)$$

Для определения показателя константы диссоциации индикатора (pK) необходимо определить соотношение концентраций равновесных форм индикатора C_{Ind^-} / C_{HInd}, используя стандартный раствор.

Если принять, что кислотно-основной индикатор диссоциирован полностью (α = 1), то оптическая плотность такого раствора достигает своего максимального значения ε_{max}. Концентрация C_{Ind^-} в этом случае равна общей концентрации индикатора C_{HInd}. В буферных растворах, в которых α < 1, диссоциирует только часть молекул индикатора, и оптическая плотность (A) раствора пропорциональна концентрации C_{ind^-}. Поэтому отношение ε / ε_{max} равно отношению концентрации C_{Ind^-} в буферном раство-

ре к концентрации C_{Ind^-} в стандартном растворе, а также равно степени диссоциации α:

$$\alpha = \varepsilon / \varepsilon_{max} = C_{Ind^-} / C_{HInd}; \quad (7)$$

где молярный коэффициент поглощения ε вычисляют исходя из основного закона светопоглощения (закон Бугера-Ламберта-Бера)

$$\varepsilon = \frac{A}{C \cdot l} \quad (8)$$

Учитывая, что $C_{Ind^-} = \alpha \cdot C$; $C_{HInd} = (1 - \alpha) \cdot C$, приходим к выражению (3) для определения показателя константы диссоциации индикатора:

$$pK_{инд.} = pH - \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

Лабораторная работа

Цель работы: Определить рК двухцветного индикатора (по выбору преподавателя) и сравнить полученное значение с табличным.

Порядок выполнения работы

1. Приготовить серию буферных растворов в интервале перехода индикатора согласно таблице 3. В каждый буферный раствор влить по 5 капель индикатора.

2. Путем измерения оптической плотности наиболее окрашенного раствора при различных длинах волн подобрать соответствующий светофильтр. Для этого:

- Заполнить одну кювету (l = 1 см.) раствором сравнения (в данном случае - вода), вторую – приготовленным раствором.
- Установить светофильтр (λ = 400 нм.).
- Измерить оптическую плотность в соответствии с правилами работы на приборе ФЭК-340.
- Повторить измерения, используя светофильтры: 450 нм., 500 нм., 550 нм., 600 нм., 650 нм., 700 нм., 750 нм., 800 нм.

В качестве оптимального для данных измерений признается такой светофильтр, при котором величина оптической плотности максимальна для

данного раствора (соответственно, величина пропускания должна быть минимальной). Построить график зависимости оптической плотности раствора от длины волны падающего света λ (нм). По максимуму светопоглащения выбрать светофильтр, с которым будут производиться дальнейшие измерения.

3. Замерить оптическую плотность каждого из приготовленных растворов на приборе в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 мм. при выбранной длине волны.

Обработка результатов эксперимента

1. Рассчитать молярный коэффициент поглощения **ε** по формуле (8) для каждого буферного раствора.
2. Рассчитать степень диссоциации данного индикатора по формуле (7), учитывая, что $\boldsymbol{\varepsilon}_{max}$ - наибольшее из всех рассчитанных значений.
3. Рассчитать значение рК данного индикатора по основному уравнению (3), найти среднее значение, сравнить с табличными данными (см. табл.1). Результаты оформить в виде таблицы 2.

Таблица 2

Номер опыта	pH	Оптическая Плотность, А	ε_i	α_i	pK_i	$pK_{ср}$
1						
2						
и т.д.						

Вопросы для самопроверки

1. Что такое кислотно-основные индикаторы?
2. От чего зависит окраска индикатора?
3. Что такое показатель титрования?
4. Как определяется показатель константы диссоциации двухцветного индикатора?
5. Что такое оптическая плотность раствора?
6. Охарактеризуйте основной закон светопоглощения.
7. Что такое буферные растворы? Буферная емкость?
8. Как производится подбор светофильтров в фотоколориметрии?

Приготовление буферных растворов

Таблица 3

№\№ п.п	Индикатор	Концентрация индикатора С, моль/л	Буферные растворы				pH
			Лимонная кислота + NaOH, мл.	HCl 0,1 Н, мл	Раствор А, мл	NaOH 0,2 Н, мл	
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Метиловый фиолетовый	$2,8 \cdot 10^{-3}$					
			0,4	10,0			1,10
			1,0	9,0			1,18
			1,5	8,5			1,28
			2,0	8,0			1,43
			2,2	7,8			1,50
			3,1	6,9			2,04
			3,5	6,5			2,35
			3,8	6,2			2,77
			4,0	6,0			3,00
			4,3	5,7			3,23
2	Метиловый оранжевый	$3,06 \cdot 10^{-3}$		10,0	-	-	1,10
					10,0	-	1,81
					10,0	1,5	2,56
					10,0	1,75	2,87
					10,0	2,00	3,29
					10,0	2,25	3,78
					10,0	2,50	4,10
					10,0	2,75	4,35
					10,0	3,00	4,56
					10,0	3,75	4,78
3	Бромфеноловый синий	$1,5 \cdot 10^{-3}$	4,0	6,0			3,00
			4,5	5,5			3,37
			4,7	5,3			3,51
			4,9	5,1			3,64
			5,2	4,8			3,81
			5,5	4,5			3,96
			5,7	4,3			4,04
			6,0	4,0			4,16
			6,5	3,5			4,32
			6,8	3,2			4,40
			7,2	2,8			4,50

4	Метиловый красный	$3,7 \cdot 10^{-3}$			10,0 10,0 10,0 10,0 10,0 10,0	3,30 3,50 4,00 4,30 4,50 4,80	4,78 5,02 5,72 6,08 6,37 6,60
5	Бромтимоловый синий	$1,6 \cdot 10^{-3}$			10,0 10,0 10,0 10,0 10,0 10,0 10,0 10,0 10,0	4,0 4,25 4,50 4,75 5,00 5,25 5,50 5,75 6,00	5,72 6,09 6,37 6,60 6,80 7,00 7,24 7,54 7,96
6	Бромкрезоловый пурпуровый	$0,8 \cdot 10^{-3}$	9,6 8,5 7,7 6,3 6,0 5,7 5,4			0,1H NaOH 0,40 1,50 2,35 3,60 4,00 4,30 4,60	5,00 5,20 5,40 5,80 6,00 6,20 6,40
1	2	3	4	5	6	7	8
7	Ализариновый красный С (1 переход)	$2,8 \cdot 10^{-3}$			10,0 10,0 10,0 10,0 10,0 10,0 10,0	2,25 2,50 2,75 3,00 3,25 3,50 3,75	3,78 4,10 4,35 4,56 4,78 5,02 5,33
8	Лакмоид	$9,2 \cdot 10^{-3}$			10,0 10,0 10,0 10,0 10,0 10,0 10,0	2,20 2,50 3,30 3,50 4,00 4,50 4,80	3,78 4,35 4,78 5,02 5,72 6,37 6,60

9	Ализариновый желтый	$2,4 \cdot 10^{-3}$			10,0	7,50	9,62
					10,0	7,80	9.91
					10,0	8,00	10,38
					10,0	8,20	10,81
					10,0	8,50	11,20
					10,0	8,80	11,40
					10,0	9,00	11,58
					10,0	9,30	11,70
					10,0	9,50	11,82
					10,0	10,0	12,00

Таблица 4

№\№ пп	Индикатор	Концентрация индикатора С, моль/л	Буферные растворы			pH
			NaOH, 0,1 Н, мл	Бура, 0,1Н, мл	HCl, 0,1 Н, мл	
1	2	3	4	5	6	7
1	Тимолфталеиновый	$1,86 \cdot 10^{-3}$	1,5	8,5		9,40
			2,7	7,3		9,60
			3,5	6,5		9.76
			3,9	6,2		9,90
			4,3	5,7		10,10
			4,5	5,5		10,30
			4,7	5,3		10,50
			4,8	5,2		10,60
1	2	3	4	5	6	7
2	Ализариновый красный С (II переход)	$2,8 \cdot 10^{-3}$	4,1	5,9		10,00
			4,4	5,6		10,20
			4,7	5,3		10,46
			4,9	5,1		10,78
			5,0	5,0		11,20
3	Фенолфталеин	$3,14 \cdot 10^{-3}$		7,0	3,0	8,68
				8,0	2,0	8,91
				9,0	1,0	9,09
				9,0	-	9,36
				8,0	-	9,50
				7,0	-	9,68
				5,0	-	11,07
				4,0	-	12,37
				3,0	-	13,00

Порядок работы на приборе ФЭК-340

1. Установить длину волны, на которой проводятся измерения раствора. Длина волны высветится на верхнем цифровом табло.
2. При закрытой крышке кюветного отделения нажать клавишу «Г». Следом нажать клавишу «Е». Слева от мигающей запятой высветится «Е», а справа – значение «,0000 – 0,002», означающее, что отсчет оптической плотности установился правильно.
3. Открыть крышку кюветного отделения и нажать клавишу «НУЛЬ», закрыть крышку, нажать клавишу «Е».
4. Передвинуть кюветодержатель в рабочее положение.
5. Отсчет на световом табло, справа от мигающей запятой, соответствует оптической плотности исследуемого раствора.

ПРИБОР ГОТОВ К ИЗМЕРЕНИЯМ.

ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ТРУДА

1. Перед включением прибора необходимо тщательно изучить принцип его работы, правила эксплуатации, убедиться в надежности заземления.
2. При работе с химической посудой необходимо соблюдать меры предосторожности.
3. Не оставлять включенный прибор без присмотра. По окончании работы прибор должен быть выключен.

Лабораторная работа № 4
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА (III) В БЕЛЫХ ВИНАХ

Цель работы: Установление содержания железа в вине фотометрическим методом.

Материалы и оборудование:

1. Роданид калия или аммония, 5 % раствор.
2. Стандартный раствор Fe^{3+}, 0,0200 мг/мл
3. Пероксид водорода, 30 % раствор.
4. Азотная кислота, 1,20 г/мл.
5. Спектрофотометр или фотоколориметр, кюветы с толщиной поглощающего слоя 1 см.
6. Пипетки вместимостью 2, 5, 20 мл.
7. Мерные колбы ка 50,0 мл - 7 шт.

Содержание катиона трехвалентного железа в ординарных винах колеблется от 3 до 20, а в выдержанных и марочных винах - от 3 до 10 мг/л (ГОСТ 7208-93 «Вина виноградные и виноматериалы виноградные обработанные. Общие технические условия»).

Определение железа оптическими методами основано на получении окрашенных комплексов (гексацианоферрата, роданида) с последующим фотометрированием и установлением концентрации по градуировочному графику.

Данная работа основана на взаимодействии железа (III) с роданид-анионом, в результате чего образуется комплексное соединение кроваво-красного цвета:

$$Fe^{3+} + nSCN^{-} \qquad Fe(SCN)n^{3-n}$$

Содержание железа определяют по градуировочному графику.

Ход работы.

Для построения градуировочного графика в 5 мерных колб вместимостью 50,0 мл последовательно вводят 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 и 10,0 мл стандартного раствора Fe^{3+} с концентрацией 0,0200 мг/мл. В каждую колбу добавляют по 1 мл азотной кислоты, 3 капли пероксида водорода, 20 мл раствора роданида калия или аммония, объем растворов доводят водой до метки и перемешивают. Получают серию окрашенных в красный цвет растворов, содержащих соответственно 0,40; 1,00; 2,00; 3,00 и 4,00 мг железа в литре.

Для учета примесей соединений железа в применяемых реактивах и воде в мерную колбу на 50,0 мл помещают 1 мл азотной кислоты, 3 капли пероксида водорода, 20 мл раствора роданида и дистиллированную воду до метки. Полученный раствор является раствором сравнения.

Черев 30 минут измеряют оптическую плотность растворов при 490 нм (спектрофотометр) или 440 нм (КФК-2, КФК-3) по отношению к раствору сравнения.

По полученным данным строят градуировочный график в координатах; оптическая плотность раствора (А) - концентрация железа, *мг/л*

В мерную колбу объемом 50,0 мл помещают аликвоту анализируемого белого вина объемом 15-25 мл, 1 мл азотной кислоты, 3 капли пероксида водорода, 20 мл раствора роданида калия или аммония, объем раствора доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Через 30 минут измеряют оптическую плотность исследуемого раствора, по градуировочному графику находят содержание железа (III).

Вычисление результатов.

Содержание железа в исследуемом вине (в мг/л) определяют по формуле:

$$Q = C\,\frac{50{,}0}{V_{ал}}$$

С- найденное по графику содержание Fe, мг/л

50,0- объем мерной колбы, мл

$V_{ал}$ - объем аликвоты вина, мл

Лабораторная работа № 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГЛЮКОЗЫ В ФАРМПРЕПАРАТАХ МЕТОДОМ ГРАДУИРОВОЧНОГО ГРАФИКА

Цель работы: Поляриметрическое установление содержания глюкозы в фармпрепаратах методом градуировочного графика

Приборы и реактивы: поляриметр круговой СМ-3, технические весы, бюксы, колбы на 100 мл, глюкоза, фармпрепарат, воронка, фильтровальная бумага.

1.1. Определение нулевой точки поляриметра.

Для определения нулевой точки в трубку поляриметра наливают дистиллированную воду. Отвинчивают муфту и вынимают пришлифованное стеклышко. Трубку держат в вертикальном положении и наполняют ее дистиллированной водой так, чтобы сверху выступал мениск. Затем, надвигая стеклышко, срезают мениск и завинчивают муфту. Пузырьки воздуха мешают определению. Если в трубке остается пузырек, то наклоном трубки его перемещают в расширение. Заполненную водой трубку помещают в желоб поляриметра между поляризатором и анализатором. С помощью выдвижного окуляра получают резкое изображение поля зрения и, медленно вращая анализатор, устанавливают нулевую точку по равномерной освещенности поля. Показания шкалы отмечают, пользуясь нониусом. Целое число градусов отсчитывают по верхней шкале, а десятые доли градуса - по нижней шкале (нониусу). Для этого отсчитывают число делений от нуля нониуса до штриха нониуса, совпадающего со штрихом верхней шкалы. Целая часть определяется обычно, по показаниям нулевого деления нониуса, а дробная часть определяется по номеру того деления нониуса, которое точно совпадает с делением основной шкалы (обведено пунктиром). Определяют среднее значение нулевой точки из пяти отсчетов.

Полученную поправку на нулевую точку учитывают при определении удельного вращения оптически активного вещества. Значение нулевой точки алгебраически вычитают из величины угла вращения, найденного при исследовании веществ.

1.2. Исследование угла вращения плоскости поляризации от концентрации глюкозы в растворе. Определение удельного оптического вращения

глюкозы. Построение калибровочной кривой.

Взвешивают на технических весах 5, 10, 15, 20, 25 г глюкозы. Навески переносят в мерные колбы емкостью 100 мл, растворяют в дистиллированной воде и доводят растворы до метки.

Включают осветитель поляриметра, устанавливают его на максимальную яркость освещения объектива и добиваются равной освещенности оптических полей передвижением анализатора, отсчитывают нулевую точку.

Затем промывают поляриметрическую трубку раствором меньшей концентрации, заполняют ее полностью раствором и определяют угол вращения плоскости поляризации β.

Аналогично определяют β для всех приготовленных растворов, переходя от раствора меньшей концентрации к раствору большей концентрации. Полученные результаты заносят в таблицу 1. Рассчитывают $[\alpha]^{20}_{D}$ по формуле:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\beta * 100}{m * l}$$

Таблица 1.

№ п/п	Концентрация раствора, С, г/100 мл	Навеска, г	β	$[\alpha]^{20}_{D}$
1				
2				
3				
4				
5				

Используя данные таблицы 1, строят в координатах «β - С глюкозы». Такой график называется калибровочной кривой, которая используется для экспресс-контроля содержания глюкозы в растворе по величине β.

Контрольный анализ. Получают у инженера таблетки фармпрепарата с неизвестным содержанием глюкозы. В фарфоровой ступке измельчают полученный препарат, берут на технических весах навеску от 8 до 12 г (по указанию преподавателя), переносят ее в коническую колбу объемом 100 мл, добавляют 50-60 мл дистиллированной воды, тщательно перемешивают. Затем фильтруют полученный раствор в мерную колбу на 100 мл через бумажный фильтр. Ополаскивают колбу дистиллированной

водой, промывную воду фильтруют в ту же мерную колбу. Доводят раствор в мерной колбе до метки сначала через тот же фильтр, затем удалив воронку. Измеряют на поляриметре оптической вращение *β,* и, используя калибровочный график, определяют содержание глюкозы в исследуемом растворе. По найденному значению рассчитывают массовую долю глюкозы в фармпрепарате:

$$\omega_{\text{глюкозы}} = \frac{C_{\text{пр}}}{m_{\text{навески}}} * 100\ \%$$

***Лабораторная работа* № 6**

Спектрофотометрическое определение перманганат-иона

Спектрофотометрия основана на измерении интенсивности строго монохроматического света, прошедшего через раствор. В качестве монохроматоров в спектрофотометрах используют призмы и дифракционные решетки, которые позволяют проводить измерения со светом высокой степени монохроматичности. Спектрофотометрические измерения проводят в видимой и УФ- областях спектрального диапазона. Для работы в УФ-области используют кварцевые кюветы, а для работы в видимой области – кюветы из пластмассы или стекла.

Цель работы: определить концентрацию MnO_4^- в анализируемом растворе спектрофотометрическим методом по величине коэффициента молярного поглощения.

Сущность работы. Количественный анализ содержания перманганат-иона является ключевым этапом определения ионов Mn^{2+} в растительных тканях или в почве. Для этого водную вытяжку из анализируемого объекта, содержащего $Mn^{2+,}$ подвергают окислению персульфатом аммония. В результате получается водный раствор перманганат-иона. Так как максимум поглощения этого раствора находится в видимой области спектрального диапазона, то можно проводить определение любым фотометрическим методом анализа.

В лабораторной работе содержание перманганат-иона определяют спектрофотометрически.

Так как для спектрофотометрических измерений используется свет высокой степени монохроматичности, то определение концентрации вещества можно выполнить по закону Бугера – Ламберта – Бера. При этом необходимо знать величину коэффициента молярного поглощения ε при длине волны максимального поглощения. Для расчета коэффициента молярного поглощения в лабораторной работе измеряют оптическую плотность стандартного раствора $KMnO_4$.

Реактивы: стандартный 0,0100 М раствор $KMnO_4$; 2 н. раствор H_2SO_4.
Посуда и оборудование: мерные колбы вместимостью 100,0 мл; пипетки градуированные вместимостью 5,0 мл; мерный цилиндр вместимостью 5 мл; спектрофотометр; кюветы длиной 1,0 см.

Выполнение работы

1. *Подготовка спектрофотометра к работе*.
Спектрофотометр включают в сеть и прогревают 30 мин.
2. *Приготовление разбавленного стандартного раствора* $KMnO_4$.
В мерную колбу вместимостью 100,0 мл пипеткой вносят 5,0 мл исходного 0,0100 М раствора перманганата калия и с помощью мерного цилиндра добавляют 5 мл раствора серной кислоты. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.
Рассчитывают молярную концентрацию приготовленного раствора перманганата калия $C(MnO_4^-)$, моль/л, по формуле:

$$C(MnO_4^-) = \frac{C_{\text{ст.ра–ра}} \cdot V_{\text{ст.ра–ра}}}{V_{\text{мер.колб.}}}$$

где $C_{\text{ст. р-ра}}$– концентрация стандартного раствора $KMnO_4$ (моль/л);
$V_{\text{ст. р-ра}}$– объем стандартного раствора $KMnO_4$ (мл);
$V_{\text{мерн. колбы}}$– объем мерной колбы (мл).
3. *Приготовление раствора сравнения.*
Для приготовления раствора сравнения в мерную колбу вместимостью 100,0 мл добавляют 5 мл раствора H_2SO_4, доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.
4. *Получение спектров поглощения*.
Готовят кюветы к работе. Далее заполняют одну кювету раствором сравнения, вторую – приготовленным стандартным раствором $KMnO_4$. Кюветы помещают в кюветное отделение спектрофотометра, крышку плотно закрывают. Рукояткой выбора длин волн устанавливают длину волны 400нм. Вращать рукоятку следует в сторону увеличения длин волн. Если при этом шкала повернется на большую величину, то следует возвратить ее назад на 3–5 нм и снова подвести к требуемому делению. Пользуясь инструкцией к прибору или указаниями преподавателя, измеряют величину оптической плотности. Результат измерения записывают в таблицу.

Данные для построения спектра поглощения $KMnO_4$

λ,нм.	400	410	420	430	и т.д.
А					

Рукояткой выбора длин волн устанавливают длину волны 410 нм и снова определяют величину оптической плотности. Аналогичным образом про-

водят измерения оптической плотности в диапазоне длин волн 400–600 нм, изменяя длину волны каждый раз на 10 нм. Вблизи 550 нм измерения оптической плотности следует проводить, изменяя длину волны на 5 нм. Все данные заносят в таблицу.

5. *Расчет коэффициента молярного поглощения при* λmax.

По полученным данным строят график в координатах *A* – λ, нм. По графику выбирают длину волны, соответствующую максимальному поглощению λ_{max} и рассчитывают значение коэффициента поглощения ε по формуле

$$\varepsilon = \frac{A}{C(MnO_4^-)\cdot l}$$

где *A* – оптическая плотность при выбранной длине волны λ_{max};

$C(MnO_4^-)$ – концентрация стандартного раствора $KMnO_4$ (моль/л);

l – длина кюветы (см).

6. *Проведение анализа.*

Получают анализируемый раствор $KMnO_4$ в мерную колбу (100,0 мл). К полученному раствору добавляют 5 мл раствора H_2SO_4 и доводят до метки дистиллированной водой. Заполняют кювету анализируемым раствором и измеряют его оптическую плотность A_x при выбранной длине волны λ_{max} относительно раствора сравнения. Используя измеренную величину оптической плотности и рассчитанное значение коэффициента поглощения, находят концентрацию перманганат-иона в анализируемом растворе $C_x(MnO_4^-)$, моль/л:

$$C_x\ (MnO_4^-) = \frac{A_x}{\varepsilon \cdot l}$$

где A_x – оптическая плотность анализируемого раствора при длине волны λ_{max};

ε – молярный коэффициент поглощения $KMnO_4$ при длине волны λ_{max};

l – длина кюветы (см).

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1.Что такое оптическая плотность раствора?

2.На чем основано совместное определение двух окрашенных веществ?

3.Что такое спектр поглощения? Графическое изображение спектра поглощения.

4.Что понимается под аддитивностью поглощения?

5.Дайте понятие молярного коэффициента поглощения и укажите от каких факторов он зависит.

6.Какие возможны варианты при фотометрическом определении двух окрашенных веществ?

7.В чем сущность метода калибровочного графика?

8.Сформулируйте основной закон светопоглощения.

9.Как определяются концентрации хрома и марганца при совместном присутствии?

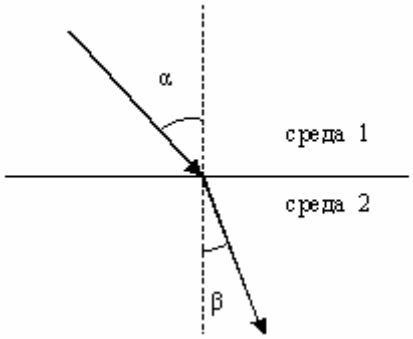
10. Назовите основные узлы спектрофотометра. Какие монохроматоры используют в спектрофотометрах?

11. Аналитические возможности метода спектрофотометрии.

12. Какие приемы определения неизвестной концентрации можно использовать в спектрофотометрии?

Лабораторная работа № 7
Рефрактометрия.

В основе рефрактометрического метода анализа лежит определение показателя преломления света на границе раздела различных сред.
Преломление света на границе двух сред – это изменение направления и скорости распространения светового луча при переходе из одной среды в другую.



Преломление светового луча на границе раздела сред

Показатель преломления *n* среды 2 по отношению к среде 1 можно выразить как отношение синуса угла падения α к синусу угла преломления β светового луча. Также относительный показатель преломления может быть выражен как отношение скоростей света *v* в средах 1 и 2:

$$n = \frac{\sin\alpha}{\sin\beta} = \frac{v_1}{v_2}$$

На величину показателя преломления влияют природа вещества, длина волны света, температура и концентрация (для растворов). При прочих по-

стоянных условиях показатель преломления линейно зависит от концентрации:

$$n_р = n_0 + F \cdot \omega,$$

где $n_р$ – показатель преломления раствора;
n_0 – показатель преломления растворителя;
F – аналитический рефрактометрический фактор;
ω – массовая доля вещества в растворе, %.

Измерение показателя преломления можно использовать в качественном анализе для идентификации индивидуальных веществ, а также в количественном анализе. В количественном анализе используют зависимость показателя преломления от концентрации вещества в растворе . Наилучшие результаты с использованием этой зависимости получаются при анализе двухкомпонентных систем. Для более сложных объектов анализа используют различные эмпирические уравнения.

Техника экспериментальных работ в рефрактометрии

Основные операции в рефрактометрическом методе анализа связаны с подготовкой рефрактометра к работе. Рефрактометр устанавливают на рабочем месте. Открывают заслонку верхней (осветительной) призмы рефрактометра. При этом окошко нижней (измерительной) призмы должно быть закрыто. Поднимают верхнюю призму рефрактометра и проверяют, чтобы на призмах рефрактометра отсутствовали пылинки и возможные загрязнения. Для предварительного промывания призм рефрактометра следует чистой капельной пипеткой равномерно нанести на нижнюю призму несколько капель дистиллированной воды и аккуратно распределить ее по поверхности, не касаясь пипеткой. Опустить и снова поднять верхнюю призму, аккуратно осушить обе призмы фильтровальной бумагой или ватой. Не следует интенсивно протирать призмы, чтобы не поцарапать их поверхность. Достаточно аккуратно промокнуть.

Для измерения показателя преломления следует равномерно нанести на нижнюю призму рефрактометра несколько капель анализируемой жидкости и аккуратно распределить их по поверхности. Опустить верхнюю призму и прижать специальным зажимом.

Осветительное окошко на левой стенке рефрактометра открывают. Наблюдая в окуляр рефрактометра, поворачивают зеркало осветительного окошка таким образом, чтобы добиться наилучшей освещенности шкалы. При наблюдении в окуляре должны быть видны: внизу поля зрения – шкала для измерения показателя преломления, выше шкалы – полукруглое поле с перекрестием в центре и с границей света и тени.

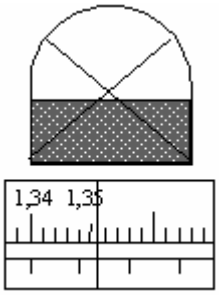


Схема поля зрения в рефрактометре

Вращением окуляра необходимо добиться отчетливой видимости перекрстия. Если граница светотени не видна в поле зрения, найти ее путем поворота нижнего маховика на правой стенке рефрактометра. Вследствие рассеивания света граница светотени может быть радужной или расплывчатой. Вращая верхний маховик, необходимо добиться исчезновения окраски границы светотени, при этом граница будет видна наиболее четко.
Чтобы измерить показатель преломления, следует с помощью нижнего маховика переместить границу светотени до совпадения с перекрестием.
По совпадению вертикального штриха с одним из делений шкалы рефрактометра определяют показатель преломления n исследуемой жидкости, который записывают в лабораторный журнал.
После определения показателя преломления необходимо очистить призмы рефрактометра. Для этого верхнюю призму рефрактометра поднимают и аккуратно промакивают обе призмы фильтровальной бумагой или ватой.

Опыт 1.

Идентификация органических веществ методом рефрактометрии

Цель работы: освоить навыки работы с рефрактометром и провести идентификацию жидких веществ методом рефрактометрии.

Сущность работы. Если вещество существует в жидком агрегатном состоянии, то его можно идентифицировать по величине показателя преломления. Анализ основан на том, что различные по природе жидкости имеют различные величины показателя преломления. Сравнив измеренный показатель преломления жидкого вещества со справочными данными, можно сделать вывод о том, какая жидкость подвергается анализу.
Реактивы: образцы анализируемых жидкостей.
Посуда и оборудование: рефрактометр; стеклянная палочка; капельная пипетка; вата.
Выполнение работы
1. Подготовка рефрактометра к работе.
Рефрактометр готовят к работе, как указано на с. 22.

2. Измерение показателя преломления анализируемой жидкости.
Несколько капель анализируемой жидкости наносят на подготовленную-призму рефрактометра и равномерно распределяют по поверхности стеклянной палочкой или капельной пипеткой. Определяют показатель преломления исследуемого вещества.
3. Идентификация исследуемых соединений.
Используя справочные данные, узнают, что за жидкость предложена для анализа. При этом следует иметь в виду, что справочные данные по показателям преломления обычно приводятся для величин, измеренных при 20°C. Небольшое различие между измеренным показателем преломления и справочной величиной может быть вызвано различием в температуре опытов.
Результаты измерений записывают в таблицу

Экспериментальные данные

№ пробы	Измеренный показатель преломления *n*	n_D^{20} по справочнику	Название вещества и его формула.

Анализ повторяют для каждой предложенной пробы. После определения показателя преломления важно каждый раз очищать призмы рефрактометра.

Опыт 2.

Рефрактометрическое определение водорастворимых органических веществ

Цель работы: определение концентрации органических веществ в растворе методом рефрактометрии.
Сущность работы. Для водных растворов некоторых органических веществ (сахара, мочевина, глицерин и т. д.) показатель преломления линейно зависит от концентрации. Выполнив измерение показателя преломления для серии эталонных растворов и показателя преломления для анализируемого раствора, можно найти содержание органического вещества в растворе. При использовании стандартных растворов с концентрациями вещества 1–20% могут быть применены метод градуировочного графика и расчетный.
В лабораторной работе используется расчетный метод. Определение основано на применении линейного уравнения , которое связывает показатель преломления и концентрацию анализируемого вещества. При этом вначале необходимо определить величину *F* для анализируемого вещества. Реф-

рактометрический фактор равен увеличению показателя преломления при увеличении концентрации на 1%.
Реагенты: концентрированные стандартные растворы или кристаллические водорастворимые органические соединения (сахара, мочевина, глицерин и т. д.).
Посуда и приборы: рефрактометр, технические весы, мерные пипетки,стеклянные стаканчики, стеклянная палочка, капельная пипетка, вата или фильтровальная бумага.
Выполнение работы
1. *Подготовка рефрактометра к работе.*
Рефрактометр готовят к работе, как указано на с. 22.
2. *Определение рефрактометрического фактора F.*
Для установления величины F необходимо приготовить серию эталонных растворов анализируемого вещества с концентрацией 2–20% (по указанию преподавателя).
Далее измеряют показатель преломления приготовленных растворов и растворителя. Для каждого раствора рассчитывают величину F:

$$F = \frac{n_{\text{р}} - n_0}{\omega}$$

где $n_{\text{р}}$ – показатель преломления раствора;
n_0 – показатель преломления растворителя;
ω – массовая доля растворенного вещества, %.
Полученные данные записывают в таблицу. Рассчитанные значения рефрактометрического фактора F усредняют.

Результаты измерений стандартных растворов

Концентрация эталонного раствора, ω %	2	4	6	8	10	и т.д.
$n_{р\text{-}р}$						
$n_{р\text{-}р} - n_0$						
F						

Приготовление эталонных растворов может быть осуществлено как с использованием твердого органического вещества (взвешиванием необходимой навески), так и разбавлением концентрированного стандартного раствора.
Использование твердого органического вещества.

Рассчитывают по формуле массу навески вещества $m_{нав}$, г, которую необходимо взвесить для приготовления 10 г эталонного раствора с заданной концентрацией $\omega_{эт.\ р\text{-}р}$,%:

$$m_{нав.} = \frac{\omega_{эт.р-р}}{10}$$

Необходимую навеску взвешивают на весах в стеклянном стаканчике или бюксе. Затем мерной пипеткой или цилиндром добавляют воду, объем которой, мл, рассчитывают по формуле:

$$V(H_2O) = 10 - \frac{\omega_{эт.р-р}}{10}$$

Полученную смесь перемешивают для растворения стеклянной палочкой и измеряют показатель преломления.

Использование концентрированного стандартного раствора органического вещества.

Рассчитывают объем концентрированного раствора органического вещества ($V_{конц.\ р\text{-}р}$, мл), который необходим для приготовления 10 г эталонного раствора с заданной концентрацией $\omega_{эт.\ р\text{-}р}$,%:

$$V_{конц.р-р} = \frac{10 \cdot \omega_{эт.р-р}}{\omega_{конц.р-р} \cdot \rho_{конц.р-р}}$$

где:

$\omega_{конц.\ р\text{-}р}$ – массовая доля вещества в концентрированном растворе, %;

$\rho_{конц.\ р\text{-}р}$ – плотность концентрированного раствора, г/мл.

Необходимый объем концентрированного раствора отмеряют мерной пипеткой или бюреткой в стеклянный стаканчик. Затем мерной пипеткой или цилиндром добавляют воду, объем которой ($V(H_2O)$, мл) рассчитывают по следующей формуле:

$$V(H_2O) = 10 - \frac{\omega_{эт.р-р}}{\omega_{конц.р-р}}$$

Полученную смесь перемешивают для получения однородного раствора стеклянной палочкой и измеряют показатель преломления.

3. *Проведение анализа.*

Получают анализируемый раствор, измеряют его показатель преломления n_x и, используя усредненную величину F, рассчитывают процентную концентрацию органического вещества в растворе:

$$\omega = \frac{n_x - n_0}{F}$$

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. На чем основан качественный и количественный рефрактометрический анализ?
2. Назовите основные достоинства и недостатки метода рефрактометрии.
3. Сущность рефрактометрического анализа. Закон преломления.
4. Факторы, влияющие на величину показателя преломления. Условия рефрактометрических измерений.
5. Метрологические характеристики и аналитические возможности метода.

ЛИТЕРАТУРА

1.Практикум по физико-химическим методам анализа / под ред О.М. Петрухина. М.: Химия, 1987. 248с.

2.Барковский В.Ф. Физико - химические методы анализа / В.Ф. Барковский, Т.Е. Городенцева, С.М. Горелик. М.: Высш. школа, 1972. 250с.

3.Пономарев В.Д. Аналитическая химия / В.Д. Пономарев. М.: Высш.школа, 1982. 395с.

4.Булатов М.И. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа / М.И.Булатов, И.П. Кадинкин. Л.:Химия, 1976. 376 с.

5. Васильев В.П. Аналитическая химия. – М.: Высшая школа, М.: Дрофа, 2003 т. 1,2 700 с

6.Крешков А.П. Основы аналитической химии в 3 т. / А.П.Крешков. М.: Химия, 1977. Т.3. 488 с.

7.Скуг Д. Основы аналитической химии в 2 т. / Д. Скут, Д.Уэст. / М.: Мир, 1979. Т.2. 230с.

8. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. В 2 кн. Общие вопросы. Методы разделения. Серия "Классический университетский учебник". Кн.1,2. 2004 М.: Высшая. школа

ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Методические указания
к выполнению лабораторных работ
по физико-химическим методам анализа

Составили:
доцент Неверная О.Г.
доцент Окишева Н.А.
профессор Остроумов И.Г.

Рецензент Т.О. Рябухова

Редактор _____

Лицензия ИД № 06268 от 14.11.01

Подписано в печать Формат 60 x 84 1/16
Бум. тип. Усл.-печ.л. Уч.-изд.л.
Тираж экз. Заказ Бесплатно
Саратовский государственный технический университет
410054 г. Саратов, ул. Политехническая, 77

Копипринтер СГТУ, 410054 г. Саратов, ул. Политехническая, 77