



Київський національний
університет
імені Тараса Шевченка

ПРАКТИКУМ
ЗІ СПЕЦКУРСІВ
„МЕТОДИ МОЛЕКУЛЯРНОЇ
СПЕКТРОСКОПІЇ”
ТА
„ФОТОМЕТРИЧНІ Й ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ
МЕТОДИ АНАЛІЗУ”

Для студентів 4 курсу хімічного факультету
спеціалізацій “Аналітична хімія” та
“Хімічний контроль навколишнього
середовища”

Запорожець О.А., Зінько Л.С.

Запорожець О.А., Зінько Л.С.

Практикум зі спецкурсів „Методи молекулярної спектроскопії” та „Фотометричні й люмінесцентні методи аналізу”. Для студентів 4 курсу хімічного факультету спеціалізацій “Аналітична хімія” та “Хімічний контроль навколишнього середовища”. Ірпінь: Видавництво та друкарня НАДПС України, 2007. – 108 с.

Рецензенти: Сухан В.В. д.х.н., проф.
Лисенко О.М., к.х.н., доц.

Затверджено Вченою радою хімічного
факультету 13.09.2006 р., протокол № 1

Вступ

Методична розробка присвячена методам молекулярної спектроскопії, які широко застосовуються в аналітичній практиці через такі їх важливі характеристики, як: а) широкий асортимент фотометричних реагентів (на сьогодні розроблено величезну кількість методик для визначення переважної більшості металів, неметалів, а також ряду органічних сполук); б) висока чутливість (можливість визначення сполук на рівні $n \cdot 10^{-7}$ моль/л) та вибірковість визначення; в) задовільна точність визначення мікрокомпонентів (відносна похибка аналізу зазвичай не перевищує 1–3 %); г) відносно не висока вартість обладнання та простота у виконанні; д) можливість автоматизації вимірювань для безперервного контролю технологічних процесів, забруднення повітря та води тощо.

Останнім часом все більшого значення в аналітичній практиці набувають методи твердофазної спектрофотометрії та спектроскопії дифузного відбиття, і особливо із застосуванням, так званих твердофазних реагентів (ТР) – сорбентів, модифікованих аналітичними реагентами. Зростання інтересу до цих методів обумовлено їх високою чутливістю, вибірковістю, екологічною безпечністю. Розроблені на їх основі тест-методи дозволяють виконувати експрес-аналіз безпосередньо на місці відбору проби („in site”).

Згідно навчального плану хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка для студентів кафедри аналітичної хімії передбачено спецкурс, що включає лекційний курс (36 годин), лабораторний практикум (46 годин) та самостійну роботу (18 годин) з методів молекулярної спектроскопії. У зв'язку із практичною відсутністю виданих українською мовою сучасних підручників та навчальних посібників із цієї дисципліни, основним джерелом для вивчення курсу є лекційний матеріал.

Дана методична розробка, яка включає інструкції до виконання **16** лабораторних робіт (**59** варіантів методик) з **8** найважливіших тем курсу абсорбційного молекулярного аналізу, є важливим доповненням лекційного матеріалу та має на меті сприяння кращому засвоєнню студентами теоретичних та практичних основ дисципліни. У розділі *Загальні рекомендації до виконання лабораторних робіт* наведено вимоги до студентів, настанови щодо обробки та оформлення ними результатів аналізу, а також критерії оцінювання. У цьому ж розділі містяться наведені у стислій формі відомості з *метрологічних основ хімічного аналізу*, зокрема пояснення щодо *значущості цифр* і *статистичної обробки результатів визначення*, а також приклади розрахунків, які допоможуть студентам грамотно обробити результати, отримані при виконанні лабораторних робіт. *Питання для самоконтролю* з тем, які вивчаються (наведені в кінці), а також *Контрольні запитання*, які містить кожна лабораторна робота, допоможуть при підготовці до лабораторної роботи та сприятимуть комплексному засвоєнню студентами матеріалу дисципліни.

ЗАГАЛЬНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ДО ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

Підготовка до лабораторної роботи

При підготовці до лабораторної роботи студент повинен дотримуватись таких правил:

1. Завчасно отримати від викладача завдання на наступну лабораторну роботу.
2. Підготуватись до роботи теоретично (опрацювати наявні в літературі відомості щодо властивостей реагенту (структурні формули реагенту та його комплексів, умови взаємодії з іонами металів, чутливість та вибірковість) та металу.

Студент допускається до виконання лабораторної роботи після співбесіди з викладачем.

Виконання лабораторної роботи

Під час лабораторної роботи слід підтримувати робоче місце та кюветне відділення приладу у чистоті та порядку, а після виконання роботи здати помитий посуд та приведенне до ладу обладнання інженеру.

При виконанні роботи **слід дотримуватись Правил техніки безпеки при роботі в хімічній лабораторії**. З концентрованими розчинами кислот, лугів та амоніаку працювати *лише* у витяжній шафі.

При виконанні лабораторних робіт використовують *прилади*: спектрофотометр СФ-46 (СФ), Spесord M 40, чи фотоелектроколориметри КФК-2МП (ФЕК) та КФК-3. При вимірюванні оптичної густини розчинів на СФ встановлюють довжину хвилі λ з точністю ± 1 нм. При вимірюванні на ФЕК використовують світлофільтр з ефективною довжиною хвилі ($\lambda_{\text{еф}}$) що є найближчою до максимуму поглинання визначуваної форми.

Обробка та оформлення отриманих результатів

За результатами виконання роботи складається протокол, що повинен містити:

Приклад оформлення протоколу виконаної роботи

Лабораторна робота №

Назва роботи

Варіант 1. Назва варіанту

Теоретичні відомості (з посиланням на використану літературу). Коротка характеристика реагенту чи „індикаторної системи”, а саме: формула реагенту, протолітичні властивості і значення pK_a , хіміко-аналітичні властивості реагенту, зокрема чутливість та вибірковість реакції

за його участю тощо, та продукту реакції, усунення впливу заважаючих іонів. Рівняння реакції, яка покладена в основу фотометричної методики.

Мета роботи.

Розчини. Перелік реактивів із зазначенням їх концентрацій та способу приготування (у випадку необхідності).

Посуд.

Обладнання.

Порядок виконання роботи. Містить детальний опис процедури виконання аналізу та порядку проведення вимірювань. Результати вимірювань та розрахунків представляють у формі таблиць та у графічній формі.

Графічне оформлення результатів роботи. Обов'язковим (!) є наявність у протоколі **градувального графіка** (ГГ), побудованого у координатах $A=f(C, \text{ мг/л})$ чи $A=f(m, \text{ мг})$, а також його **рівняння**. Приклад оформлення графіка та підпису до нього, а також рівняння ГГ наведено на рис.1. За необхідності з використанням програми Origin 5.0 (і вище) будують **спектри поглинання розчинів реагентів та комплексів**. На рис.2, як приклад, наведено спектри поглинання ксиленолового оранжевого (КО).

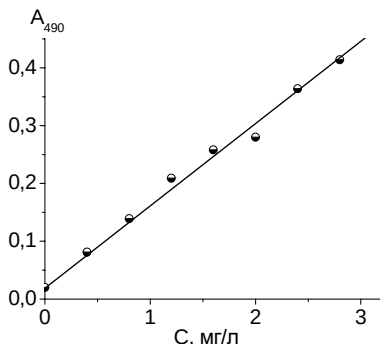


Рис.1. Градувальний графік для визначення Zn(II) з ПАР. рН=9,18, $\ell=3,0$ см.
 $A_{490}=(0,02\pm0,01)+(0,14\pm0,07)C_{\text{Zn}}$, мг/л, $R^2=0,990$, $n=7$

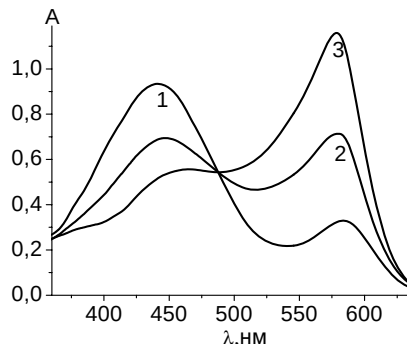


Рис.2. Спектр поглинання розчину КО при рН 6 за відсутності (1) та в присутності Zn(II) (2, 3). Концентрація, 10^{-5} моль/л: КО–10, Zn(II)– 2 (2), 4 (3). $\ell=1,0$ см

Висновок. У роботах, які стосуються вивчення протолітичних та оптичних властивостей реагентів у висновку необхідно співставити отримані дані і дані літератури (наявність посилання обов'язкова). У роботах, які стосуються фотометричного визначення елемента висновок повинен містити відомості щодо основних метрологічних характеристик методики, зокрема правильності та повторюваності результатів.

Значущі цифри та правила заокруглення

Експериментальні дані та результати розрахунків у хімічному аналізі прийнято виражати лише *значущими цифрами*. Значущими називають усі достовірно відомі цифри плюс перша з недостовірних. Тому результати слід заокруглювати до першої недостовірної цифри.

При оцінці недостовірності результатів вимірювань необхідно враховувати реальні можливості методу чи методики. Як статистичний критерій може виступати, наприклад, стандартне відхилення або довірчий інтервал. У випадку відсутності таких відомостей, недостовірність приймають рівною ± 1 в останній значущій цифрі.

Якщо за першою недостовірною цифрою слідує цифра 5, то результат заокруглюють до найближчого парного числа. Наприклад, число 10,245 слід заокруглити до 10,24, а число 10,255 — до 10,26.

Рекомендується заокруглювати кінцевий результат після виконання всіх арифметичних дій.

Нулі, що стоять на початку числа, завжди не значущі і лише вказують на місце коми в десятковому дробі. Наприклад, число 0,0002 містить лише одну значущу цифру. Нулі, що стоять між цифрами, завжди значущі. Наприклад, у числі 0,306 є три значущі цифри. Нулі в кінці числа можуть бути значущими та не значущими. Наприклад, у числі 4000,0 п'ять значущих цифр. Нулі в кінці цілого числа можуть означати значущу цифру, а можуть вказувати на порядок величини. Наприклад, у числі 70 значущих цифр може бути одна (7) або дві (7 та 0). У таких випадках з метою запобігання невизначеності слід представити число у *нормальному вигляді*, тобто у вигляді добутку числа, яке містить лише значущі цифри, на 10^n , де n – так званий *порядок* числа. Наприклад, якщо в числі 600 одна значуща цифра, то його слід записати як $6 \cdot 10^2$, якщо три — $6,00 \cdot 10^2$. Надалі нулі в кінці числа вважаємо значущими, а *порядок* числа вказуватимемо, використовуючи його нормальний вигляд.

Додавання і віднімання. Значимість суми або різниці визначається значимістю числа з *найменшою кількістю десяткових знаків*. Так, при додаванні чисел 28,3; 5,1 та 0,46 значимість суми визначається недостовірністю числа 5,1, тому її значення 33,88 слід заокруглити до десятків: 33,9.

Числа, які містять степені, перетворюють, зводячи показники степенів доданків до *найбільшого*. Наприклад, при додаванні чисел $6,0 \cdot 10^{-2}$ і $2,5 \cdot 10^{-3}$ їх потрібно звести до чисел одного (другого) порядку, тобто представити як $6,0 \cdot 10^{-2}$ і $0,25 \cdot 10^{-2}$. Найменшу кількість десяткових знаків (один) має перший доданок. Тому в результаті ($6,25 \cdot 10^{-2}$) слід залишити один десятковий знак: $6,2 \cdot 10^{-2}$.

Множення та ділення. Для оцінки значимості добутку (або частки) зазвичай користуються таким правилом: *кількість значущих цифр у добутку чисел (або частці) визначається їх кількістю у числі з найменшою*

кількістю значущих цифр. Наприклад: $2,56 / 2,3 = 11130... \approx 11$; $0,004 / 2,34 = 0,01709... \approx 0,02$; $2,4 \cdot 5,25 = 12,6 \approx 13$; $1,2 \cdot 5,36 = 6,408 \approx 6,4$.

При більш строгому підході враховують відносні недостовірності чисел, які перемножують або ділять. Відносна недостовірність числа дорівнює відношенню абсолютної недостовірності числа до самого числа. Відносна недостовірність добутку (частки) чисел дорівнює сумі відносних недостовірностей чисел. Наприклад, потрібно знайти частку $306/52,25$. Відносні недостовірності діленого та дільника складають відповідно: $1/306 \approx 3 \cdot 10^{-3}$ та $0,01/52,25 \approx 1 \cdot 10^{-4}$. Тому відносна недостовірність частки становить $0,003 + 0,0001 \approx 3 \cdot 10^{-3}$, і недостовірною є третя цифра після коми. Число $5,8564...$, отримане при діленні чисел за допомогою калькулятора слід округлити до $5,856$.

Піднесення до степеня. При піднесенні числа до степеня відносна недостовірність результату збільшується у число разів, рівне показнику степеня. Наприклад, при піднесенні до квадрату вона подвоюється, до кубу – потроюється. Кількість значущих цифр при піднесенні до квадрату не збільшується. Наприклад: $1,2^2 = 1,44 \approx 1,4$.

Отримання квадратного кореня. Відносна недостовірність результату отримання кореня вдвічі менша відносної недостовірності підкореневого виразу, тому в деяких випадках після отримання кореня кількість значущих цифр збільшується. Наприклад, $\sqrt{2,00} = 1,414$. В отриманому результаті недостовірним є третій знак після коми (відносна недостовірність числа $2,00$ становить $1 \cdot 10^{-2}$, а результату – $1 \cdot 10^{-2}/2 \approx 0,005$). Значущих десяткових знаків у результаті на один більше, ніж у підкореному виразі.

Логарифмування. При логарифмуванні кількість значущих цифр у дробовій частині мантиси (кількість *значущих десяткових знаків*) дорівнює кількості *значущих цифр* у не степеневій частині числа, що стоїть під знаком логарифма. Наприклад, $\lg 0,1 \cdot 10^{-2} = -3,0$ (один значущий десятковий знак), $\lg 0,10 \cdot 10^{-2} = -3,00$ (два значущі десяткові знаки), $\lg 3,13 \cdot 10^{-2} = -1,504$.

Абсолютна недостовірність логарифма приблизно в 2,5 рази менша відносної недостовірності числа під логарифмом. Наприклад, якщо логарифм відомий з точністю $1 \cdot 10^{-2}$, то відносна похибка величини під знаком логарифма не менша, ніж $2,5 \cdot 10^{-2}$. При розрахунку антилогарифмів у не степеневій частині результату *залишають стільки значущих цифр*, скільки *значущих десяткових знаків* було у виразі під знаком антилогарифма (у *показнику степеня*). При цьому кількість значущих цифр зазвичай зменшується. Наприклад, $\text{ant}\lg 10,23 = 10^{10,23} = 1,698... \cdot 10^{10} \approx 1,7 \cdot 10^{10}$; $\text{ant}\lg (-5,7) = 10^{-5,7} = 1,995... \cdot 10^{-6} \approx 2 \cdot 10^{-6}$. (Примітка: жирним шрифтом виділено значущі цифри).

Приклади розрахунків у фотометричному аналізі

Приклад 1. Яка концентрація хлорид-іонів у розчині, отриманому при зливанні рівних об'ємів розчинів, що містять $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л натрію хлориду, $0,33 \cdot 10^{-4}$ моль/л калію хлориду та $5,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л хлороводневої кислоти?

Розв'язок. Спочатку перетворимо числа так, щоб показники ступенів у множнику 10^n були однаковими у всіх доданках (приводячи їх до найбільшого порядку), а потім додаємо числа:

$$0,2 \cdot 10^{-4} + 0,33 \cdot 10^{-4} + 0,050 \cdot 10^{-4} = 0,580 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}.$$

Кількість значущих цифр суми визначається їх кількістю у числі $0,2 \cdot 10^{-4}$, яке має найменшу кількість *значущих десяткових знаків*. Тому округлюємо отриману суму до десятих, тобто $0,6 \cdot 10^{-4} = 6 \cdot 10^{-5}$. В кінцевому об'ємі концентрація хлорид-іонів становить $(6 \cdot 10^{-5})/3 = 2 \cdot 10^{-5}$ (моль/л).

Відповідь: $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Приклад 2. Робочий розчин солі металу готували розбавленням стандартного розчину з концентрацією $1,523 \cdot 10^{-2}$ моль/л у 100 разів двома різними способами.

1 спосіб. У мірну колбу ємністю 50,0 мл відбирали аліквотну частину розчину об'ємом 0,50 мл, доводили 0,01 моль/л нітратною кислотою до риски та перемішували.

2 спосіб. Спершу готували перехідний розчин. Для цього відбирали аліквотну частину стандартного розчину об'ємом 2,50 мл, переносили у мірну колбу ємністю 25,0 мл, доводили 0,01 моль/л нітратною кислотою до риски та перемішували. Потім відбирали аліквотну частину перехідного розчину об'ємом 5,00 мл, переносили у мірну колбу ємністю 50,0 мл та доводили 0,01 моль/л нітратною кислотою до риски.

Розрахуйте концентрацію робочих розчинів, отриманих першим та другим способами.

Розв'язок. Розраховуємо концентрацію робочого розчину, отриманого першим способом:

$$C = \frac{0,01523 \text{ моль/л} \cdot 0,50 \text{ мл}}{50,0 \text{ мл}} = 1,523 \cdot 10^{-4} \approx 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

Достовірність результату визначається достовірністю числа з найменшою кількістю значущих цифр. Значущих цифр у цьому результаті буде дві, бо стільки їх є у числі 0,50 мл.

Розраховуємо концентрацію робочого розчину, отриманого другим способом:

$$C = \frac{0,01523 \text{ моль/л} \cdot 2,50 \text{ мл} \cdot 5,00 \text{ мл}}{25,0 \text{ мл} \cdot 50,0 \text{ мл}} = 1,523 \cdot 10^{-4} \approx 1,52 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

У цьому випадку результат має три значущих цифри.

Як видно з результатів розрахунку, для приготування робочих розчинів краще використовувати другий спосіб приготування (через перехідні розчини).

Відповідь: $1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (спосіб 1), $1,52 \cdot 10^{-4}$ моль/л (спосіб 2).

Приклад 3. При визначенні фосфору у формі відновленої молібдофосфорної гетерополікислоти аліквотну частину досліджуваного розчину ($V_a = 10,00$ мл) перенесли в мірну колбу об'ємом 25,0 мл, додали

всі реактиви, як при побудові градувального графіка, та виміряли оптичну густину розчину: $A=0,189$. Розрахуйте вміст фосфору (мкг) у досліджуваному розчині, якщо його об'єм становив 50,0 мл, а рівняння градувального графіка має вигляд: $A=(0,051\pm0,003)\cdot C_p$, мкг/мл.

Розв'язок. З рівняння градувального графіка виражаємо концентрацію фосфору у розчині, який фотометрують:

$$C_p, \text{мкг / мл} = \frac{A}{0,051}.$$

Підставляємо вираз у формулу для розрахунку маси фосфору у розчині:

$$m_p, \text{мкг} = \frac{C_p, \text{мкг / мл} \cdot 25,0 \text{мл} \cdot 50,0 \text{мл}}{10,00 \text{мл}} = \frac{0,189 \cdot 25,0 \cdot 50,0}{0,051 \cdot 10,00} = 4,63235 \dots \cdot 10^2 (\text{мкг}) = 4,6 \cdot 10^2 \text{мкг}.$$

У отриманому результаті слід залишити дві значущі цифри.

Відповідь: $4,6 \cdot 10^2$ мкг.

Приклад 4. Розрахуйте рН $6,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л розчину нітратної кислоти.

Розв'язок. $\text{pH} = -\lg 6,3 \cdot 10^{-5} = 4,2007$. У не степеневому члені числа під логарифмом є дві значущі цифри, тому округлюємо мантису до двох десяткових знаків: $\text{pH}=4,20$.

Відповідь: 4,20.

Приклад 5. Розрахуйте концентрацію H_3O^+ -іонів у розчині з $\text{pH}=5,12$.

Розв'язок. $[\text{H}_3\text{O}^+] = -\text{antlg } 5,12 = 10^{-5,12} = 7,6 \cdot 10^{-6}$ (моль/л).

Відповідь: $7,6 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

Приклад 6. Розрахуйте константу дисоціації барвника (K_a) за результатами спектрофотометричних досліджень. Значення оптичних густин еквімолярних розчинів барвника в протонованій та дисоційованій формах становлять $A_{\text{HA}}=1,104$ та $A_{\text{A}^-}=0,082$ відповідно, а оптична густина розчину барвника при рН 3,40 дорівнює $A=0,713$.

Розв'язок. Розраховуємо значення константи дисоціації барвника за формулою:

$$K_a = \frac{A - A_{\text{HA}}}{A_{\text{A}^-} - A} \cdot [\text{H}^+] = \frac{0,713 - 0,082}{1,104 - 0,713} \cdot 10^{-3,40} = \frac{0,631}{0,391} \cdot 3,981 \cdot 10^{-4} = 6,4246 \cdot 10^{-4} \approx 6,4 \cdot 10^{-4}.$$

Значення не степеневі частини отриманого в результаті розрахунків виразу слід заокруглити до десятих, залишивши лише дві значущі цифри (саме стільки їх є у найбільш недостовірній не степеневій частині знайденого антилогарифма: $10^{-\text{pH}} = 10^{-3,40} = -\text{antlg } 3,40 = 4,0 \cdot 10^{-4}$).

Відповідь: $K_a=6,4 \cdot 10^{-4}$.

Рекомендована література

1. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / Под. ред. акад. Золотова Ю.А. – М., 2002. – 412 с.
2. Основы аналитической химии В 2-х книгах / под ред. акад. Ю.А. Золотова, – М., 2000. – т.1, с.31–32, т.2 с. 198–282.
3. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии / Пер. с англ. под ред. акад. Золотова Ю.А. – М., 1979. – С. 96 –171.

Статистична обробка результатів визначення

Статистична обробка результатів фотометричного визначення є обов'язковою. Зазвичай проводять 3 чи 4 паралельних фотометричних вимірювання.

Через наявність систематичної та (або) випадкової похибок результати окремих вимірювань, як правило, завжди відрізняються одне від одного. Визначення величини похибки є необхідним завданням, оскільки результати аналізу, виконаного з невідомим ступенем надійності, не мають практичної цінності. Для визначення достовірності результату аналізу отримані дані обробляють з використанням методів математичної статистики.

Нехай $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ – результати аналізу, отримані при проведенні n паралельних вимірювань. Метою їх статистичної обробки є представлення результату у формі: $m = \bar{x} + \Delta x$, де $\bar{x}$ – середнє значення, а Δx – довірчий інтервал.

Спершу варто оцінити відсутність випадкової грубої помилки при аналізі. Для цього всі отримані результати розміщують у порядку зростання (від $x_{\min}$ до $x_{\max}$) та розраховують для результатів, що викликають сумнів так званий Q – критерій:

$$Q_{\text{експ}} = \frac{|x_1 - x_2|}{x_{\max} - x_{\min}} = \frac{|x_1 - x_2|}{R}, \quad (1)$$

де x_1 – значення, яке викликає сумнів; x_2 – сусіднє з ним значення; R – розмах варіювання $R = x_{\max} - x_{\min}$. Розраховану величину $Q_{\text{експ}}$ порівнюють із значеннями $Q_{\text{теор}}(P, n)$, наведеними у табл.1.

Таблиця 1. Числові значення $Q_{\text{теор}}(P, n)$ від n для різних значень ймовірностей P [1]

n	3	4	5	6	7	8
$P = 0,90$	0,89	0,68	0,56	0,48	0,43	0,40
$P = 0,95$	0,94	0,77	0,64	0,56	0,51	0,48
$P = 0,99$	0,99	0,89	0,76	0,70	0,64	0,58

Порівняння зазвичай проводять при 95 % – ній довірчій ймовірності ($P = 0,95$). Довірча ймовірність $P = 0,95$ (95%) показує, що дійсний результат

співпадає із знайденим на 95%. Якщо $Q_{\text{експ}} > Q_{\text{теор}}(P, n)$, результат x_1 є грубою помилкою. Цей результат відкидають і перевіряють наступний сумнівний. Подальші розрахунки проводять тільки після того, як всі сумнівні результати відкинуто.

Приклад 7. При визначенні концентрації фосфору в задачі одержали такі результати: 0,55; 0,84; 0,86 та 0,90 мг/л. Результат 0,55 викликає сумнів. За рівнянням (1) для нього знаходять $Q_{\text{експ}}$ і порівнюють з табличним:

$$Q_{\text{експ}} = \frac{|0,55 - 0,83|}{0,90 - 0,55} = 0,80; \quad Q_{\text{теор}} = 0,77(P = 0,95; n = 4).$$

Отже, $Q_{\text{експ}} > Q_{\text{теор}}$, результат 0,55 мг/л є грубою помилкою і його відкидають.

Далі обчислюють *середнє арифметичне значення* результатів аналізу:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (2)$$

де n – кількість паралельних визначень.

Розсіювання результатів відносно середнього характеризується дисперсією (s^2), *стандартним відхиленням* (s) та *відносним стандартним відхиленням* (s_r):

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (3)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (4)$$

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \quad (5)$$

В фотометричному аналізі прийнятним є відносне стандартне відхилення $s_r \leq 0,05$ (5 %).

Значення довірчого інтервалу, який характеризує відтворюваність результатів аналізу, розраховують за формулою:

$$\Delta x = \frac{t(p) \cdot s}{\sqrt{n}}, \quad (6)$$

де $t(p)$ – t -розподіл (коефіцієнт Ст'юдента). Його величини при різних значеннях n наведені в табл. 2.

Таблиця 2. Значення коефіцієнту Ст'юдента залежно від n для різних значень ймовірностей P [1]

n	$P=0,90$	$P=0,95$	$P=0,99$
2	6,31	12,7	63,6
3	2,92	4,30	9,93
4	2,35	3,18	5,84
5	2,13	2,78	4,60
6	2,02	2,57	4,03
7	1,94	2,45	3,71
8	1,86	2,37	3,50

Результати аналізу записують у формі: $m = \bar{x} \pm \Delta x$.

Рекомендована література

1. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / Под. ред. акад. Золотова Ю.А. – М., 2002. – 412 с.
2. Основы аналитической химии В 2–х книгах / под ред. акад. Ю.А. Золотова, – М., 2000.
3. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. В 2–х книгах / Пер. с англ. под ред. акад. Золотова Ю.А. – М., 1979.

Оцінювання результатів

Лабораторна робота слід здати викладачеві на наступному занятті. Вона оцінюється викладачем по 10-бальній шкалі за формулою:

$$\text{Оцінка} = KB - 2k,$$

де KB – кількість балів, на які заслуговує робота, а k – кількість тижнів, на яку прострочено здачу роботи. Оцінка включає такі важливі моменти:

- попередня теоретична підготовка та відповідність протоколу вимогам;
- правильність отриманих результатів;
- техніка роботи в лабораторії;
- охайність при виконанні роботи та оформленні протоколу.

Впродовж семестру кожен студент повинен скласти **3 колоквіуми по фотометричному та 1 колоквіум** по люмінесцентному аналізу (кожен оцінюється максимум в 10 балів). Оцінка практикуму буде врахована при підведенні підсумкової оцінки (табл. 3). Загальну суму балів розраховують за формулою: $\Sigma B = 0,4 \cdot \Sigma B_1 + 0,6 \cdot \Sigma B_2$, де ΣB_1 — сума балів, набраних в процесі виконання лабораторного практикуму, ΣB_2 — сума балів за колоквіуми та самостійну роботу.

Таблиця 3. Підрахунок рейтингу знань студента за результатами виконання ним лабораторних робіт та складання колоквиумів

Оцінка	Лабораторний практикум (ΣБ1)	Теорія (колоквиуми та самостійна робота) (ΣБ2)	Сума балів (ΣБ)
Відмінно	100 – 90	50 – 45	70 – 63
Добре	89 – 70	44 – 36	62 – 50
Задовільно	69 – 55	35 – 30	49 – 40
Не задовільно*	≤ 54	≤ 29	≤ 39

* в такому разі студент не допускається до складання іспиту.

Тема 1

ПРОТОЛІТИЧНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФОТОМЕТРИЧНИХ РЕАГЕНТІВ

1.1. Дослідження протолітичних рівноваг

Більшість фотометричних реагентів є слабкими кислотами або основами. Спектрофотометричний метод застосовують для визначення констант дисоціації (K_a) органічних реагентів кислотної природи, якщо спектри поглинання їх окремих протолітичних форм суттєво різняться між собою. У тому випадку, коли реагент є слабкою багатоосновною кислотою, можливе визначення ступінчастих констант дисоціації за умови, що ці константи відрізняються не менш, ніж на 4 порядки, тобто $K_a^i / K_a^{i+1} \geq 10^4$.

Попередні дослідження. Готують серію еквімолярних розчинів реагенту зі значеннями рН розчинів, що лежать в широких межах ($1 \leq \text{pH} \leq 12$) з інтервалом в одиницю рН, додаючи до розчину розраховану кількість сильної кислоти ($\text{pH} \div 1 - 4$), буферних розчинів ($\text{pH} \div 4 - 8$) або лугу ($\text{pH} \div 12 - 8$). Далі з серії розчинів вибирають розчини з $\text{pH} = \text{pH}^* \pm 2$, де $\text{pH}^* - \text{pH}$, яке відповідає максимальній зміні забарвлення реагенту.

Готують серію еквімолярних розчинів реагенту зі значеннями рН розчинів, що лежать в межах $\text{pH}^* - 2 \leq \text{pH} \leq \text{pH}^* + 2$, використовуючи для цього буферні розчини. Іонну силу підтримують сталою, додаючи до розчину певну кількість сильного електроліту. Реєструють спектри поглинання розчинів (рис.1.1).

На основі отриманих спектрів обирають довжини хвиль, де різниця в світлопоглинанні окремих протолітичних форм є максимальною (наприклад, на рис.1.1 обирають $\lambda_1 = 440$ нм (де $A_{\text{HR}} \gg A_{\text{R}}$) і $\lambda_2 = 580$ нм (де $A_{\text{R}} \gg A_{\text{HR}}$). Визначають K_a графічним або розрахунковим способом.

Графічний спосіб визначення K_a . Отримані результати представляють у формі табл.1.1 та графічної залежності $A_\lambda = f(\text{pH})$, A_λ – оптична густина розчину серії при обраній довжині хвилі (рис. 1.2).

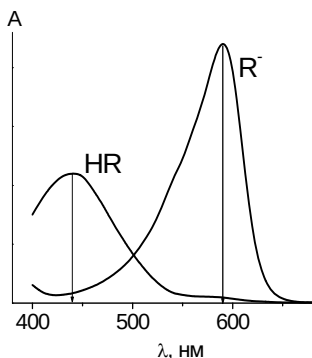


Рис. 1.1. Спектри поглинання протолітичних форм реагенту

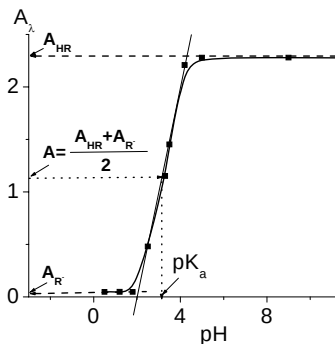


Рис. 1.2. Поглинання органічного реагенту залежно від pH розчину

Таблиця 1.1. Дані для розрахунку K_a реагенту графічним методом

№	pH	$A(\lambda_1)$	$A(\lambda_2)$	$\frac{dA(\lambda_1)}{dpH}$	$\frac{dA(\lambda_2)}{dpH}$

Функція $A_\lambda = f(pH)$ є безперервною, має дві асимптоти $A=A_{HR}$ та $A=A_{R-}$. В розчинах з $pH < pK_a$ домінує протонувана форма реагенту, а в розчинах з $pH > pK_a$ – дисоційована. При $pH = pK_a$ (в точці перегину висхідної ділянки кривої) концентрації обох форм рівні: $[HA] = [A^-]$. Визначають pK_a , опускаючи перпендикуляр з точки перегину кривої на вісь абсцис (рис. 1.2) або диференціальним методом. Для цього можна скористатись програмою Origin версії 5.0 і вище (наступні опції: Analysis: Calculus: Differentiate).

Розрахунковий спосіб визначення K_a . При обраній довжині хвилі вимірюють значення оптичної густини протонованої (A_{HR}) та дисоційованої (A_{R-}) форм реагенту (для розчинів з $pH \leq pH^* - 2$ та $pH \geq pH^* + 2$ відповідно). При цій же довжині хвилі вимірюють оптичні густини розчинів з проміжними значеннями pH в діапазоні $pH^* - 2 \leq pH \leq pH^* + 2$ (A). Величину K_a розраховують за формулою (1.1):

$$K_a = \frac{A - A_{HR}}{A_{R-} - A} \cdot [H^+] = \frac{A - A_{HR}}{A_{R-} - A} \cdot 10^{-pH} \quad (1.1)$$

Отримують сукупність значень K_a , представляють у *нормальному вигляді* $K_a^i = n \cdot 10^{-n}$. Дані обробляють, як описано в розділі Статистична обробка результатів визначення. Результати отримують у формі: $K_a^i = \overline{K_a^i} \pm \Delta K_a^i$.

Лабораторна робота 1

Визначення константи дисоціації органічного барвника

Варіанти 1 – 10

Мета роботи: Визначити константу дисоціації органічного реагенту розрахунковим та графічним методами.

Розчини:

1. Розчини барвників:
 - а) Метиловий оранжевий (МО) (0,05 %-ний водний)
 - б) Бромфеноловий синій (БФС) (0,03 %-ний водний)
 - в) Бромтимоловий синій (БТС) (0,03 %-ний водний)
 - г) Метиловий червоний (МЧ) (0,20 %-ний розчин у 20% етанолі)
 - д) Крезоловий червоний (КЧ) (0,01 %-ний водний)
 - е) Тимоловий синій (ТС) (0,03 %-ний водний)
 - ж) Феноловий червоний (ФЧ) (0,1 %-ний розчин у 50% етанолі)
 - з) Бромкрезоловий синій (БКС) (0,25 %-ний розчин у 50% етанолі)
 - и) Піридилазорезорцин (ПАР) (0,02 %-ний водний).
2. Буферні розчини зі значенням рН від 2,0 до 10,0.
3. LiNO_3 , 1,0 моль/л.
4. NaOH , 0,1 моль/л.
5. Розчин хлороводневої кислоти 0,1 моль/л.

Посуд:

1. Мірні колби ємністю 25,0 мл (7 шт.).
2. Піпетки з поділками ємністю 1,00, 2,00, 5,00 мл та 10,00 мл.
3. Кювети кварцові або скляні з $l=1,0$ (2 шт.).

Порядок виконання роботи.

Готують серію еквімолярних розчинів барвників з різними рН (табл. 1.2) та однаковою іонною силою.

Таблиця 1.2. Дані для приготування розчинів барвників

Варіант	Барвник	$V_{\text{ал}},$ мл	рН						
			№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7
1	МО	0,50	1,0	3,0	3,4	3,8	4,0	4,4	7,0
2	БФС	2,00	1,0	3,0	3,4	3,8	4,2	4,6	7,0
3	БТС	2,00	3,0	6,0	6,4	6,8	7,2	7,6	11,0
4	МЧ	0,20	2,0	4,4	4,8	5,2	5,6	6,2	9,0
5	КЧ	2,00	3,0	7,0	7,5	7,8	8,4	8,8	11,0
6	ТС	1,00	5,0	7,0	7,8	8,4	9,0	10,0	11,0
7		1,00	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	2,8	5,0
8	ФЧ	1,00	2,0	6,4	6,8	7,2	7,6	8,2	11,0
9	БКС		2,0	3,8	4,4	4,8	5,2	5,4	9,0
10	ПАР	1,00	5,2	7,5	7,8	8,4	9,0	10,0	13,0

Для цього до 7 мірних колб вносять аліквотну частину розчину барвника (як вказано у табл. 1.2), по 2,50 мл розчину LiNO_3 . Для створення певного рН до колби додають розраховану кількість розчину HCl (для створення рН від 0,5 до 3,0), розчину луку (для створення рН 10 та 11) чи 10 мл необхідного буферного розчину. Розбавляють дистильованою водою до риски та ретельно перемішують.

Реєструють спектри поглинання *розчинів протонованої (№1) та дисоційованої (№7) форм* реагенту. Розчин порівняння – вода. Визначають робочі довжини хвиль (λ^{HR} та $\lambda^{\text{R-}}$), при яких різниці оптичних густин розчинів є максимальними (в області поглинання однієї та іншої протолітичних форм реагенту). Дані заносять до табл. 1.3.

Таблиця 1.3. Дані для визначення константи дисоціації барвника (конкретно вказати якого). $l = \dots$ см.

№	рН	$\lambda_{\text{HA}} = \dots$ нм		$\lambda_{\text{A-}} = \dots$ нм	
		A, відн.од.	K_a	A, відн.од.	K_a

Вимірюють оптичні густини всіх розчинів серії при обраних довжинах хвиль.

За даними табл. 1.3 для λ_{HA} та $\lambda_{\text{A-}}$ будують залежність $A=f(\text{pH})$ та визначають константу дисоціації барвника графічним способом, як вказано вище (рис. 1.2).

Розраховують константу дисоціації барвника за формулою (1.1), представляють у формі $K_a^i = n \cdot 10^{-n}$. Дані обробляють, як описано в розділі Статистична обробка результатів визначення. Результати отримують у формі: $K_a^i = \overline{K_a^i} \pm \Delta K_a^i$ та порівнюють з даними літератури.

Примітка. Для отримання розчинів з необхідними значеннями рН використовують універсальну буферну суміш з фосфорної, оцтової та борної кислоти, 0,04 моль/л відносно кожної з них. Для отримання буферного розчину з необхідним рН до 100 мл суміші додають x мл 0,2 моль/л NaOH (табл. 1.4).

Таблиця 1.4. Дані для приготування універсальних буферних розчинів

NaOH, х мл	рН	NaOH, х мл	рН	NaOH, х мл	рН	NaOH, х мл	рН
0	1,81	32,5	4,78	55,0	7,24	72,5	9,37
10,0	2,21	35,0	5,02	57,5	7,54	75,0	9,62
15,0	2,56	37,5	5,33	60,0	7,96	77,5	9,91
20,0	3,29	40,0	5,72	62,5	8,36	80,0	10,38
25,0	4,10	42,5	6,09	65,0	8,69	82,5	10,88
27,5	4,35	50,0	6,80	67,5	8,95	87,5	11,40
30,0	4,56	52,5	7,00	70,0	9,15	92,5	11,70

Контрольні запитання

1. Наведіть структурну формулу досліджуваного Вами реагенту. Які хромофорні та ауксохромні групи обумовлюють здатність молекули барвника поглинати світло видимого діапазону?
2. Як змінюється характер спектру барвника внаслідок дисоціації?
3. Які попередні дослідження і з якою метою слід провести при визначенні константи дисоціації барвника?
4. Яким чином обирають робочі довжини хвиль для фотометричного визначення K_a ?
5. Поясніть, як визначають K_a барвника графічним способом.
6. Поясніть, як визначають K_a барвника розрахунковим способом.

Рекомендована література

1. *Marchenko Z., Balcerzak M.* Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej. – Warszawa, 1998. – 526 p.
2. *Булатов М.И., Калинин И.П.* Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л., 1986. – С. 280 – 284.
3. Основы аналитической химии. Практическое руководство: Учебн. пособие для вузов/ под. ред. Ю.А. Золотова. – М., 2001. – С. 407 – 410.
4. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. –М.,1989.– 448 с.
5. *Перрин Д.* Органические аналитические реагенты / Пер. с англ.–М., 1967. – 432 с.
6. Stability Constants of Metal ion Complexes: Part B. Organic Ligands / Ed. Douglas D. Perrin.-Oxford-N.Y.-Toronto-Sidney-Paris-Francfurt: Pergamon Press, 1988.

1.2. Спектрофотометричні характеристики аналітичних реагентів

Однією з найбільш важливих характеристик фотометричного реагенту є контрастність реакції за його участю. Кількісно контрастність реакції характеризується величиною ϵ : $\Delta\lambda = \lambda_{\max}^{MR} - \lambda_{\max}^R$. Наприклад, два органічні реагенти R та L утворюють комплексні сполуки з металом M. На рис.1.3 наведено спектри поглинання реагентів та їх комплексних сполук.

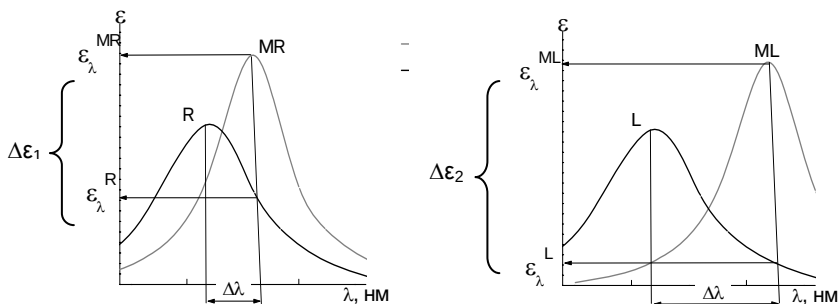


Рис.1.3. Спектри поглинання розчинів реагентів (R та L) та їх комплексів з металом М.

У першому випадку $\lambda_{\max}^{MR}$ та $\lambda_{\max}^R$ є близькими і смуги поглинання реагенту та комплексу суттєво перекриваються. Зазвичай фотометричну реакцію проводять у присутності надлишку реагенту, що дозволяє якомога повніше перевести метал у аналітичну форму, а вимірювання проводять при довжині хвилі $\lambda_{\max}^{MR}$. З рис.1.3 видно, що за таких умов реагент заважатиме визначенню металу у формі комплексної сполуки MR через значний внесок світлопоглинання надлишку реагенту. Для реагенту L величина $\Delta\lambda$ є більшою, перекривання смуг поглинання реагенту та комплексу – значно меншим, а тому заважаючий вплив надлишку реагенту буде не таким суттєвим. Отже, контрастність фотометричної реакції для L є більшою. Напівширина смуг поглинання органічних фотометричних реагентів зазвичай становить $a \div 50 - 100$ нм. Тому, якщо $\Delta\lambda \leq 30$ нм, перекривання буде значним. Таким чином, слід віддавати перевагу слід фотометричним реагентам, для яких $\Delta\lambda \geq 30$.

Ступінь накладання смуг комплексу і реагенту в максимумі поглинання комплексу $\lambda_{\max}^{MR}$ (A_{MR}/A_R) задовільно характеризує величина: $\varepsilon_{\lambda}^{MR}/\varepsilon_{\lambda}^R$, де $\varepsilon_{\lambda}^{MR}$ та ε_{λ}^R – молярні коефіцієнти поглинання комплексу та реагенту відповідно в максимумі поглинання комплексу (рис.1.3). Якщо ступінь накладання смуг комплексу та реагенту значний, то чутливість фотометричного реагенту краще характеризується величиною: $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\lambda}^{MR} - \varepsilon_{\lambda}^R$. При вимірюванні поглинання розчинів комплексів MR та ML проти розчинів порівняння, що містять всі компоненти, окрім М, оптична густина, згідно закону Бугера-Ламберта-Бера, буде прямо пропорційна $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\lambda}^{MR} - \varepsilon_{\lambda}^R$. У другому випадку (рис. 1.3) ця величина є більшою, тому більшим буде і тангенс кута нахилу прямої (рис. 1.4), а отже і чутливість фотометричної реакції буде ліпшою.

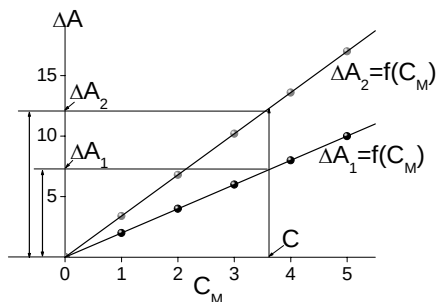


Рис.1.4. Градувальні графіки для фотометричного визначення металу М у формі комплексів MR та ML

Лабораторна робота 2

Визначення спектрофотометричних характеристик реагенту та вибір оптимальної для фотометрування довжини хвилі

Мета роботи: Визначити спектрофотометричні характеристики реагенту та вибрати оптимальну довжину хвилі для фотометричного визначення елемента.

Порядок виконання роботи. Для однієї системи (варіант 1 – варіант 5) готують розчини фотометричного реагенту за відсутності та у присутності іонів металу за оптимальних умов комплексоутворення у розчині. З кроком $\lambda=5$ нм (10 нм) реєструють спектри поглинання отриманих розчинів ($A_\lambda(R)$ та $A_\lambda(M+R)$). При всіх довжинах хвиль розраховують ΔA_λ для розчинів реагенту в присутності металу та за його відсутності ($\Delta A_\lambda = A_\lambda(M+R) - A_\lambda(R)$).

З використанням програми Origin (версії 5.0 і вище) наносять на одному графіку спектри поглинання розчинів та $\Delta A_\lambda = f(\lambda)$. За цими даними визначають: $\lambda_{\max}^R$ поглинання реагенту ($\lambda_{\max}^R$), $\lambda_{\max}^{MR}$ поглинання комплексу ($\lambda_{\max}^{MR}$).

Оцінюють величини:

- контрастності реакції за участю фотометричного реагенту $\Delta\lambda = \lambda_{\max}^{MR} - \lambda_{\max}^R$,
- молярного коефіцієнта поглинання комплексу (ϵ_λ^{MR}) в максимумі поглинання комплексу ($\lambda_{\max}^{MR}$) та порівнюють його з даними літератури $\epsilon_{\text{літ}}^{MR}$,
- молярного коефіцієнта поглинання реагенту (ϵ_λ^R) в максимумі поглинання комплексу (!) ($\lambda_{\max}^{MR}$);
- ступінь накладання *смуг реагенту та комплексу* в максимумі поглинання комплексу (!) ($\epsilon_\lambda^{MR} / \epsilon_\lambda^R$),
- чутливості фотометричного реагенту $\Delta\epsilon_\lambda = \epsilon_\lambda^{MR} - \epsilon_\lambda^R$.

Порівнюють отримані результати з даними літератури. В межах групи порівнюють між собою органічні реагенти різних класів: фталексони (КО),

гетарилазосполуки (ПАР), N-вмісні сполуки (Phen) та реагенти групи арсеназо-торону (арсеназо I, арсеназо III) за такими критеріями, як контрастність та чутливості фотометричної реакції з певними металами.

Варіант 1

Ксиленоловий оранжевий (КО)

(на прикладі системи „Zn(II) – КО”)

Розчини:

1. Zn(II), $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (0,001 моль/л відносно HCl).
2. КО, $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
3. Ацетатний буферний розчин з pH=6,0 (51,0 мл 0,2 моль/л НАс і 49,0 мл 0,2 моль/л $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на кожні 100,0 мл буферного розчину).

Посуд:

1. Мірні колби ємністю 25,0 мл (3 шт.).
2. Піпетки з поділками ємністю 1,00, 2,00, 5,00 мл та 10,00 мл.
3. Кювети кварцові з $l=1,0$ см (2 шт.).

Порядок виконання роботи. В три мірні колби вносять (дотримуючись порядку зливання розчинів !), реактиви: 0,0, 0,50 та 1,00 мл розчину Zn(II), по 2,50 мл розчину КО, по 10,00 мл буферного розчину, доводять дистильованою водою до риски. Через 15 хв. реєструють спектри поглинання розчинів (розчин порівняння містить усі компоненти, окрім металу та реагенту) у видимій області спектру. Отримані дані заносять до табл.1.5.

Таблиця 1.5. Результати визначення спектрохімічних характеристик реагенту (вказати якого)

№	V, мл		C, моль/л		$C_M : C_R$	$\lambda_{\max}^R$	$\lambda_{\max}^{MR}$	$\Delta\lambda$	$\lambda_{\max}^{MR}$			
	M	R	M	R								
1					—		—		ϵ_{λ}^{MR}	ϵ_{λ}^R	$\epsilon_{\lambda}^{MR} - \epsilon_{\lambda}^R$	$\epsilon_{\lambda}^{MR} / \epsilon_{\lambda}^R$
2						—	—					
3						—	—					

Варіант 2

Піридилазорезорцин (ПАР)

(на прикладі системи „Cu(II) – ПАР”)

Розчини:

1. Cu(II), $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л (pH 3).
2. ПАР, $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
3. Боратний буферний розчин з pH=9,18.

Посуд:

1. Мірні колби ємністю 25,0 мл (3 шт.).
2. Піпетки з поділками ємністю 1,00, 2,00, 5,00 мл та 10,00 мл.

3. Кювети кварцові з $l=1,0$ см (2 шт.).

Порядок виконання роботи. В три мірні колби вносять (дотримуючись порядку зливання розчинів !), реактиви: 0,0, 2,50 та 5,00 мл розчину Cu(II) , по 0,50 мл розчину ПАР, по 10,00 мл буферного розчину, доводять дистильованою водою до риски. Через 15 хв. реєструють спектри поглинання розчинів (розчин порівняння містить усі компоненти, окрім металу та реагенту) у видимій області спектру. Отримані дані заносять до табл. 1.5.

Варіант 3

Арсеназо I

(на прикладі системи „ La(III) – арсеназо-I”)

Розчини:

1. La(III) , $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (рН 3).
2. Арсеназо-I, $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
3. Уротропін, 20 %-ний водний розчин.

Посуд:

1. Мірні колби ємністю 25,0 мл (3 шт.).
2. Піпетки з поділками ємністю 1,00, 2,00, 5,00 мл та 10,00 мл.
3. Кювети кварцові з $l=1,0$ см або скляні з $l=1,0, 2,0, 3,0$ см (2 шт.).

Порядок виконання роботи. В три мірні колби вносять (дотримуючись порядку зливання розчинів !) реактиви: 0,0, 0,20 та 1,00 мл розчину La(III) , по 1,00 мл розчину арсеназо-I, по 4,00 мл уротропіну, доводять дистильованою водою до риски. Через 30 хв. реєструють спектри поглинання розчинів (розчин порівняння містить усі компоненти, окрім металу та реагенту) у видимій області спектру. Отримані дані заносять до табл. 1.5.

Варіант 4

Арсеназо III

(на прикладі системи „ Ba(II) – арсеназо-III”)

Розчини:

1. BaCl_2 , $5,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л.
2. Арсеназо-III, $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
3. Ацетатний буферний розчин з рН 6,0 (51 мл 0,2 моль/л HAc і 49 мл 0,2 моль/л $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на кожні 100 мл буферного розчину).

Посуд:

1. Мірні колби ємністю 25,0 мл (3 шт.).
2. Піпетки з поділками ємністю 1,00, 2,00, 5,00 мл та 10,00 мл.
3. Кювети кварцові з $l=1,0$ см (2 шт.).

Порядок виконання роботи. В три мірні колби вносять реактиви: 0,0, 2,50 та 10,00 мл розчин BaCl_2 , по 0,5 мл арсеназо-III, по 4,00 мл буферного розчину, доводять дистильованою водою до риски. Через 10 хв. реєструють спектри поглинання розчинів (розчин порівняння містить усі

компоненти, окрім металу та реагенту) у видимій області спектру. Отримані дані заносять до табл. 1.5.

Варіант 5

о-Фенантролін (Phen)

(на прикладі системи „Fe(II) – Phen”)

Розчини:

1. Fe(III), $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л (рН 1).
2. Гідроксиламін солянокислий, 0,5 моль/л.
3. о-Фенантролін, $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л
4. Ацетатний буферний розчин з рН 6,0 (51,0 мл 0,2 моль/л НАс і 49,0 мл 0,2 моль/л $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на кожні 100,0 мл буферного розчину).

Посуд:

1. Мірні колби ємністю 25,0 мл (3 шт.).
2. Піпетки з поділками ємністю 1,00, 2,00, 5,00 мл та 10,00 мл.
3. Кювети кварцові з $l=1,0$ см (2 шт.).

Порядок виконання роботи. В три мірні колби вносять (дотримуючись порядку зливання розчинів !) реактиви: 0,0, 1,0 та 3,0 мл розчину Fe(III), по 1,0 мл розчину гідроксиламіну солянокислого, по 4,0 мл о-фенантроліну, по 4,0 мл буферного розчину, доводять дистильованою водою до риски. Через 30 хв. реєструють спектри поглинання розчинів (розчин порівняння містить усі компоненти, окрім металу та реагенту) у видимій області спектру. Отримані дані заносять до табл. 1.5. (Примітка: для о-фенантроліну λ_{max}^R слід знайти в літературі.)

Контрольні запитання до варіантів 1–5

1. Наведіть структурну формулу реагенту КО.
2. Чи має хромофорні властивості КО? Чим вони обумовлені?
3. В якій формі може існувати КО у водному розчині залежно від рН?
4. Які функціонально-аналітичні угруповання наявні в молекулі реагенту? До яких атомів координуються іони металів?
5. Які елементи утворюють комплексні сполуки з КО?
6. Наведіть структурну формулу реагенту ПАР.
7. Чи має хромофорні властивості молекула ПАР? Чим вони обумовлені?
8. В якій формі може існувати ПАР у водному розчині залежно від рН?
9. Які функціонально-аналітичні угруповання наявні в молекулі реагенту? До яких атомів координуються іони металів?
10. Які елементи утворюють комплексні сполуки з ПАР?
11. Наведіть структурну формулу реагенту арсеназо І.
12. Чи має хромофорні властивості арсеназо І? Чим вони обумовлені?
13. В якій формі існує арсеназо-І у водному розчині залежно від рН?
14. Які функціонально-аналітичні угруповання наявні в молекулі реагенту? До яких атомів координуються іони металів?
15. Які елементи утворюють комплексні сполуки з арсеназо І?

16. Наведіть структурну формулу реагенту арсеназо-III.
17. Чи має хромофорні властивості арсеназо-I? Чим вони обумовлені? У якій формі може існувати арсеназо III у водному розчині залежно від pH?
18. Які функціонально-аналітичні угруповання наявні в молекулі реагенту? До яких атомів координуються іони металів?
19. Які елементи утворюють комплексні сполуки з арсеназо III? Які з них є найстійкішими?
20. Наведіть структурну формулу о-фенантроліну.
21. Вкажіть атоми елементів у молекулі реагенту, до яких координуються іони металів.
22. В якій протолітичних формах може існувати о-фенантролін у водному розчині залежно від pH?
23. Які елементи утворюють комплексні сполуки з фенатроліном [5]? Які з них є найстійкішими?
24. Які електронні переходи обумовлюють забарвлення комплексу феруму (II) з о-фенантроліном?

Рекомендована література

1. *Marchenko Z., Balcerzak M.* Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej. – Warszawa, 1998. – 526 p.
2. *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. – М., 1971. – с. 9 – 35.
3. Основы аналитической химии В 2–х книгах / под ред. акад. Ю.А.Золотова, – М., 2000.
4. *М.И.Булатов, И.П.Калинkin.* Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л., 1986. – С. 31 – 50, 291 – 299.
5. *Бабко А.К., Пилипенко А.Т.* Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. – М., 1968. – 388 с.
6. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. – М., 1989. – 448 с.
7. *Саввин С.Б.* Органические реагенты группы арсеназо III. – М., 1971.

Тема 2

ВИЗНАЧЕННЯ МЕТАЛІВ У ФОРМІ КОМПЛЕКСІВ З ОРГАНІЧНИМИ ТА НЕОРГАНІЧНИМИ РЕАГЕНТАМИ

Лабораторна робота 3

Визначення металів у формі оксоаніонів, аквакомплексів та комплексів з неорганічними реагентами

Особливе місце серед фотометричних методів визначення металів займають так звані *безреагентні* методи. До них відносять методики

визначення елементів у формі оксоаніонів, які застосовуються, наприклад, для визначення Хрому у формі CrO_4^{2-} в лужному або $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ в кислому середовищах, а також Мангану у формі MnO_4^{2-} -іонів. До безреагентних методів слід також віднести методики визначення деяких перехідних металів, як от Cu(II) , Co(II) , Ni(II) тощо, у формі аквакомплексів. Основною перевагою перерахованих вище методик є простота виконання аналізу, однак важливим недоліком – невисока чутливість визначення через низькі молярні коефіцієнти поглинання аналітичної форми ($\epsilon_{\text{max}} \sim n \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, де $n \div 0,01-1$).

Для фотометричного визначення металів широко застосовуються реакції утворення комплексних сполук з лігандами неорганічної природи. Серед таких комплексів у фотометрії використовують забарвлені аміні, тіоціанатні, галогенідні, пероксидні комплекси металів, а також гетерополікомплекси. В спектрах поглинання перерахованих комплексних форм наявні інтенсивні смуги переносу заряду з $\epsilon_{\text{max}} \sim n \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, $n \div 1-10$. Реагенти неорганічної природи є стійкими в часі, не мають власного поглинання на видимій ділянці спектру. Тому методики на їх основі характеризуються високою контрастністю, задовільною відтворюваністю, і водночас є простими у виконанні. Недоліками методик є порівняно невисока чутливість, тому їх застосовують для визначення іонів металів при їх високому вмісті в об'єкті, наприклад основи сплаву тощо.

Мета роботи: Ознайомитись з деякими фотометричними методами визначення металів у формі комплексних сполук неорганічної природи.

Варіант 1

Визначення Мангану у формі перманганату

В основу методики покладено вимірювання світлопоглинання розчину, в якому манган міститься у формі іонів MnO_4^- . При визначенні мангану у інших ступенях окиснення або сумарного вмісту Mn його попередньо окиснюють у кислому середовищі періодатом калію або персульфатом амонію в присутності іонів аргентуму (I) як каталізатора. Метод є досить вибіркоким. Молярний коефіцієнт поглинання при $\lambda_{\text{max}}=528 \text{ нм}$ дорівнює $\epsilon_{\text{max}}=2,4 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Визначенню мангану заважають хлориди, їх попередньо відокремлюють. Ферум (III) маскують фосфатом.

Мета роботи: Фотометричне визначення мангану (II) у формі перманганату.

Розчини:

1. Калію перманганат, 0,1 мг/мл Mn(VII) . Стандартний розчин (1 мг/мл Mn(VII)) готують розчиненням 1,4365 г KMnO_4 у воді з додаванням 1,00 мл концентрованої H_2SO_4 в мірній колбі ємністю 500,0 мл. Робочий розчин готують розбавленням аліквотної частини вихідного розчину об'ємом 10,00 мл в мірній колбі ємністю 100,00 мл 0,01 н. HNO_3 .
2. Амонію персульфат $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 20 %-ний.

3. Аргентуму нітрат, $\approx 0,001$ н. Розчиняють 0,085 г AgNO_3 у 500 мл води. Зберігають у темній склянці.
4. Сульфатна кислота, конц.
5. Нітратна кислота, конц. та 0,01 н
6. Фосфатна кислота, конц.

Посуд:

1. Мірні колби ємністю 25,0 мл (10 шт.).
2. Конічні колби ємністю 50 мл (3 шт.)
3. Піпетки з поділками ємністю 1,00, 2,00, 5,00 мл та 10,00 мл.
4. Кювети скляні з $l=3,0$ см (2 шт.).

Порядок виконання роботи. Для побудови градувального графіка готують серію розчинів. Для цього в мірні колби вносять по 0,40, 0,80, 1,20, 1,60, 2,00 мл розчину Mn(II) , розбавляють водою до риски та ретельно перемішують. Вимірюють оптичну густину розчинів при 530 нм (СФ) або $\lambda_{\text{еф}}=540$ нм (ФЕК). Розчин порівняння – вода. Результати вимірювань заносять до табл. 2.1.

Таблиця 2.1. Дані для побудови градувального графіка. $\ell=\dots$, $\lambda=\dots$

№	V_M , мл	C_M , моль/л	C_M , мг/л	A_λ , відн. од.

Із застосуванням програми Origin (версія 5.0 і вище) будують градувальний графік в координатах A_λ — концентрація Mn(II) , мг/л. Лінеаризують отриману залежність (з використанням наступних опцій у зазначеній програмі: Analysis: Fit Polynomial: Order=1), отримують рівняння ГГ вигляду: $A_\lambda=(a \pm \Delta a)+(b \pm \Delta b)C_{Mn}$, мг/л, ($R^2=\dots$), де Δa та Δb – похибки розрахунку вільного члена та тангенса кута нахилу прямої відповідно.

Визначення мангану в задачі. Задачу отримують в мірній колбі ємністю 25,0 мл. Розбавляють 0,01 моль/л розчином HNO_3 до риски та ретельно перемішують. Відбирають аліквотні частини розчину (по 5,00 мл) в чотири конічні колби, додають по 1,00 мл H_2SO_4 , по 1,00 мл HNO_3 , по 1,00 мл H_3PO_3 , 2,00 мл розчину AgNO_3 та 2,00 мл $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Нагрівають розчини майже до кипіння, витримують 5 хв., охолоджують, кількісно переносять у мірні колби, доводять водою до риски та ретельно перемішують. Вимірюють оптичну густину розчинів.

За рівнянням ГГ розраховують концентрацію Mn(II) в розчинах, які фотометрували (C_i , мг/л), перераховують на вміст його у розчині задачі (m_i , мг) за формулою: $m_i = C_i \cdot 0,0250 \cdot V_{\text{зад}} / V_a$, де $V_{\text{зад}}$ – об'єм розчину задачі, мл (25,0 мл), V_a – об'єм аліквотної частини (5,00 мл). Результати заносять до табл. 2.2.

Таблиця 2.2. Результати визначення мангану в задачі. $l=...$ см, $n=...$, $p=0,95$, $t_{0,95}=...$

№	A_{λ} , відн. од.	C_M , мг/л (з ГГ)	m_M , мг

Отримані дані обробляють, як зазначено в розділі Статистична обробка результатів визначення. Результати отримують у формі:
 $m(Mn), мг = \bar{m} \pm \Delta m$.

Варіант 2

Визначення купруму у формі амінного комплексу

Визначення купруму при відносно високих концентраціях його у розчині базується на вимірюванні світлопоглинання його амінного комплексу, що має смугу поглинання з $\lambda_{\max}=610$ нм ($\epsilon_{\max}=1,0 \cdot 10^2$ л·см⁻¹·моль⁻¹).

Мета роботи: Фотометричне визначення Купруму у формі гексаамінкупруму (II).

Розчини:

1. CuSO_4 , $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л (рН 2,0).
3. Амоніак, 25 %-ний водний розчин.

Посуд:

1. Мірні колби ємністю 25,0 мл (10 шт.) та 50,0 мл (1 шт.).
2. Піпетки з поділками ємністю 1,00, 2,00, 5,00 мл та 10,00 мл.
3. Кювети $l=2,0$ см (2 шт.).

Порядок виконання роботи. Для побудови градувального графіка готують серію розчинів. До мірних колб вносять по 0,5, 1,0, 2,0, 4,0, 6,0, 8,0, мл розчину CuSO_4 , додають по 10 мл розчину амоніаку, перемішують, доводять до риски водою і знову добре перемішують. Вимірюють оптичну густину розчинів при 620 нм (СФ) або $\lambda_{\text{еф}}=590$ нм (ФЕК). Розчин порівняння містить всі компоненти, окрім розчину Cu(II) . Результати вимірювань заносять до табл. 2.1. Будують градувальний графік та лінеаризують залежність, як зазначено у варіанті 1.

Визначення купруму в задачі. Задачу отримують в мірній колбі ємністю 50 мл. Розбавляють водою до риски, ретельно перемішують. Відбирають аліквотні частини розчину (по 10,00 мл) в чотири мірні колби, додають всі реактиви, як при побудові градувального графіка, і вимірюють оптичну густину розчинів. Концентрацію Cu(II) в розчині, який фотометрують, та вміст його в розчині задачі розраховують, як вказано у варіанті 1. Результати заносять до табл. 2.2. Отримані дані обробляють, як зазначено в розділі Статистична обробка результатів визначення. Результати отримують у формі: $m(\text{Cu}), мг = \bar{m} \pm \Delta m$.

Визначення Феруму у формі тіоціанатного комплексу

Визначення феруму (III) базується на вимірюванні світлопоглинання розчину його тіоціанатних комплексів. Склад комплексу, який домінує в розчині, та інтенсивність його світлопоглинання залежать від концентрації тіоціанат-іонів та кислотності середовища. Смуги поглинання різних комплексних форм лежать в діапазоні довжин хвиль $\lambda=470\text{--}530$ нм. Молярні коефіцієнти поглинання в максимумі поглинання комплексів не перевищують $8,5 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Утворені комплекси є нестійкими в часі.

Мета роботи: Фотометричне визначення феруму (III) у формі тіоціанатного комплексу.

Розчини:

1. Феруму (III) нітрат, $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л (на 0,1 н. HNO_3).
2. KSCN , 10 %-ний розчин.
3. Нітратна кислота, 1 : 1.

Посуд:

1. Мірні колби ємністю 25,0 мл (10 шт.) та 50,0 мл (1 шт.).
2. Піпетки з поділками ємністю 1,00, 2,00, 5,00 мл та 10,00 мл.
3. Кювети кварцові або скляні з $l=1,0$ (2 шт.).

Порядок виконання роботи. Для побудови градувального графіка готують серію розчинів. Для цього в мірні колби вносять по 0,1, 0,2, 0,4, 0,8, 1,6 мл розчину Fe(III) , додають по 0,5 мл розчину HNO_3 , 5,0 мл розчину KSCN , перемішують, доводять до риски водою і знову добре перемішують. Через 15 хв. вимірюють оптичну густину розчинів при 490 нм (СФ) або $\lambda_{\text{еф}} = 490$ нм (ФЕК). Розчин порівняння містить всі компоненти, окрім Fe(III) . Результати заносять до табл. 2.1. Будують градувальний графік та лінеаризують залежність, як зазначено у варіанті 1.

Визначення феруму в розчині задачі. Задачу отримують в мірній колбі ємністю 50,0 мл. Додають 1,0 мл розчину HNO_3 , розбавляють водою до риски та ретельно перемішують. Відбирають аліквотні частини розчину (по 10,00 мл) в чотири мірні колби, додають всі реактиви, як при побудові градувального графіка, і через 15 хв. вимірюють оптичну густину розчинів. Концентрацію Fe(III) в розчині, який фотометрують, та вміст його в розчині задачі розраховують, як вказано у варіанті 1. Результати заносять до табл. 2.2. Отримані дані обробляють, як зазначено в розділі Статистична обробка результатів визначення. Результати отримують у формі: $m(\text{Fe}), \text{мг} = \bar{m} \pm \Delta m$.

Визначення Бісмуту у формі йодидного комплексу

В основу методики покладено здатність бісмуту утворювати з йодидом в середовищі 0,4 – 4,0 моль/л H_2SO_4 помаранчево-червоний комплекс $[\text{BiI}_4]^-$ з $\lambda_{\text{max}}=465$ нм та молярним коефіцієнтом поглинання $\epsilon_{465} = 9,1 \cdot 10^3$ л см⁻¹ моль⁻¹. Визначенню Bi(III) заважають Sb(III) та елементи, які утворюють нерозчинні йодиди.

Мета роботи: Фотометричне визначення Бісмуту у формі тетрайодидного комплексу.

Розчини:

1. Бісмуту (III) нітрат, $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л (1,0 мг/мл). Розчиняють 1,1605 г $\text{Bi(NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 50 мл нітратної кислоти (1 : 3) і доводять водою до риски в мірній колбі ємністю 500,0 мл. Робочі розчини готують розбавленням вихідного 0,01 моль/л розчином нітратної кислоти.
2. KI , 20 %- ний розчин.
3. Сульфатна кислота (1 : 1).
4. Нітратна кислота, 0,01 моль/л.
5. Аскорбінова кислота, 2 %- ний розчин (свіжо виготовлений).

Посуд:

1. Мірні колби ємністю 25,0 мл (10 шт.).
2. Піпетки з поділками ємністю 1,00, 2,00, 5,00 мл та 10,00 мл.
3. Кювети кварцові або скляні з $l=1,0$ см (2 шт.).

Порядок виконання роботи. Для побудови градуувального графіка готують серію розчинів. Для цього в мірні колби вносять по 0,10, 0,20, 0,40, 0,50, 0,60, 0,70 мл стандартного розчину Bi(III) , додають по 2,0 мл розчину H_2SO_4 , по 0,50 мл аскорбінової кислоти, по 5,00 мл розчину KI , перемішують, доводять до риски водою і знову добре перемішують. Через 10 хв. вимірюють оптичну густину розчинів при 460 нм (СФ) або $\lambda_{\text{эф}}=440$ нм (ФЕК). Розчин порівняння містить всі компоненти, окрім розчину Bi(III) . Результати вимірювань заносять до табл. 2.1. Будують градуувальний графік та лінеаризують залежність, як зазначено у варіанті 1.

Визначення бісмуту в задачі. Задачу отримують в мірній колбі ємністю 25,0 мл. Розбавляють розчином HNO_3 до риски та ретельно перемішують. Відбирають аліквотні частини розчину (по 5,00 мл) в чотири мірні колби, додають всі реактиви, як при побудові градуувального графіка, і через 10 хв. вимірюють оптичну густину розчинів. Концентрацію Bi(III) в розчині, який фотометрують, та вміст його в розчині задачі розраховують, як вказано у варіанті 1. Результати заносять до табл. 2.2. Отримані дані обробляють, як зазначено в розділі Статистична обробка результатів визначення. Результати отримують у формі: $m(\text{Bi}), \text{мг} = \bar{m} \pm \Delta m$.

Контрольні запитання до варіантів 1–4

1. Напишіть рівняння реакцій окиснення мангану (II) в кислому середовищі в присутності персульфату амонію та періодату калію.
2. Які електронні переходи обумовлюють інтенсивні смуги поглинання перманганат-іону в видимій області спектру?
3. В якому спектральному діапазоні знаходиться максимум поглинання в спектрі перманганат-іону? Яка величина молярного коефіцієнта поглинання в максимумі?
4. Охарактеризуйте заважаючий вплив та способи його усунення при визначенні $Mn(II)$ за описаною методикою.
5. Які елементи утворюють комплексні сполуки з амоніаком? Напишіть відповідні рівняння реакцій та охарактеризуйте стійкість комплексів.
6. Які електронні переходи обумовлюють найбільш інтенсивні смуги поглинання аміних комплексів у видимій області спектру?
7. В якому спектральному діапазоні знаходиться максимум поглинання амінного комплексу $Cu(II)$? Яка величина молярного коефіцієнта поглинання в максимумі?
8. Вкажіть оптимальні умови визначення $Cu(II)$ у формі гексаамінокупруму (II). Охарактеризуйте заважаючий вплив сторонніх іонів та способи його усунення.
9. Які елементи утворюють комплексні сполуки з тiocіанат-іонами? Напишіть відповідні рівняння реакцій та охарактеризуйте стійкість комплексів.
10. Які електронні переходи обумовлюють найбільш інтенсивні смуги поглинання тiocіанатних комплексів $Fe(III)$ в видимій області спектру?
11. В якому спектральному діапазоні знаходиться максимум поглинання тiocіанатних комплексів $Fe(III)$? Яка величина молярного коефіцієнта поглинання в максимумі?
12. Вкажіть оптимальні умови визначення $Fe(III)$ у формі тiocіанатного комплексу. Охарактеризуйте заважаючий вплив та способи його усунення.
13. Які елементи утворюють комплексні сполуки з йодид-іонами? Напишіть відповідні рівняння реакцій та охарактеризуйте стійкість.
14. Які електронні переходи обумовлюють інтенсивні смуги поглинання йодидних комплексів $Bi(III)$ в видимій області спектру?
15. В якому спектральному діапазоні знаходиться максимум поглинання в спектрі поглинання $[BiI_4]^-$? Яка величина молярного коефіцієнта поглинання в максимумі?
16. Вкажіть оптимальні умови визначення $Bi(III)$ у формі йодидного комплексу. Охарактеризуйте заважаючий вплив та способи його усунення.

Рекомендована література

1. Marchenko Z., Balcerzak M. Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej. – Warszawa, 1998. – 526 p.
2. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. – М., 1971. – С. 162 – 175 (Fe), 139–148 (Bi), 230–239 (Mn).
3. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. – М., 1968. – С. 240–250.

Лабораторна робота 4

Визначення металів у формі комплексних сполук з органічними реагентами

Визначення металів у формі комплексних сполук з N-вмісними органічними реагентами

N-вмісні органічні реагенти широко застосовуються для фотометричного визначення металів, що мають спорідненість до нітрогену, зокрема Cu(I, II) та Fe(II). Самі реагенти поглинають в області близького ультрафіолету, а утворені за їх участю стійкі комплекси мають інтенсивне забарвлення, що обумовлене наявністю в спектрах поглинання смуг переносу заряду.

Мета роботи: Ознайомитись з методами визначення металів у формі комплексних сполук з нітрогеновмісними реагентами.

Варіант 1

Визначення Феруму у формі комплексу з о-фенантроліном (Phen)

В основу методики покладено реакцію утворення інтенсивно забарвленої у помаранчевий колір комплексної сполуки Fe(Phen)_3^{2+} . При pH 2 – 9 у присутності ЕДТА, як маскуючого агента, реакція є практично специфічною на Fe(II). Молярний коефіцієнт поглинання комплексу при $\lambda=510$ нм становить $1,1 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹. Межа виявлення дорівнює 0,05 мг/л Fe. Іони Fe(III) за відсутності відновника у розчині не заважають фотометричному визначенню Fe(II).

Мета роботи: Фотометричне визначення феруму у формі комплексу з о-фенантроліном.

Розчини:

1. Феруму (III) нітрат, $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л (на 0,01 моль/л HNO_3).
2. о-Фенантролін, $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л водний розчин, зберігають у склянці з темного скла на холоді.
3. Гідроксиамін солянокислий, 10 %-ний водний розчин (pH~5).
4. Нітратна кислота, 0,01 моль/л.

5. Ацетатний буферний розчин з pH=5,8.

Посуд:

1. Мірні колби ємністю 25,0 мл (10 шт.) та 50,0 мл (1 шт.).
2. Піпетки з поділками ємністю 1,00, 2,00, 5,00 мл та 10,00 мл.
3. Кювети кварцові або скляні з $l=1,0$ (2 шт.).

Порядок виконання роботи. Для побудови градувального графіка готують серію розчинів. Для цього в мірні колби вносять по 0,10, 0,20, 0,40, 0,80, 1,60 мл розчину Fe(III), додають по 0,50 мл розчину гідроксиламіну солянокислого, по 2,50 мл о-фенантроліну, по 5,00 мл буферного розчину, перемішують, доводять до риски водою і знову добре перемішують. Через 10 хв. вимірюють оптичну густину розчинів при 510 нм (СФ) або $\lambda_{\text{еф}} = 490$ нм (ФЕК). Розчин порівняння містить всі компоненти, окрім розчину Fe(III). Результати вимірювань заносять до табл. 2.3.

Таблиця 2.3. Дані для побудови градувального графіка. $\ell = \dots$, $\lambda = \dots$, pH ...

№	V_M , мл	C_M , моль/л	C_M , мг/л	A_λ , відн. од.

Із застосуванням програми Origin (версія 5.0 і вище) будують градувальний графік в координатах A_λ — концентрація Fe, мг/л. Лінеаризують отриману залежність (з використанням наступних опцій у зазначеній програмі: Analysis: Fit Polynomial: Order=1), отримують рівняння ГГ вигляду: $A_\lambda = (a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b) \cdot C_{\text{Fe}}$, мг/л, ($R^2 = \dots$), де Δa та Δb — похибки розрахунку вільного члена та тангенса кута нахилу прямої відповідно.

Визначення феруму в задачі. Задачу отримують в мірній колбі ємністю 50,0 мл. Додають 1,0 мл розчину HNO_3 , розбавляють водою до риски та ретельно перемішують. Відбирають аліквотні частини розчину (по 10,00 мл) в чотири мірні колби, додають всі реактиви, як при побудові градувального графіка, і через 10 хв. вимірюють оптичну густину розчинів. За рівнянням ГГ розраховують концентрацію феруму в розчинах, які фотометрували (C_i , мг/л), перераховують на вміст його в розчині задачі (m_i , мг) за формулою: $m_i = C_i \cdot 0,0250 \cdot V_{\text{зад}} / V_a$, де $V_{\text{зад}}$ — об'єм розчину задачі, мл (50,0 мл), V_a — об'єм аліквотної частини (10,00 мл), а результати заносять до табл. 2.4.

Таблиця 2.4. Результати визначення Феруму в задачі. $\ell = \dots$, $n = \dots$, $p = 0,95$, $t_{0,95} = \dots$

№	A_λ , відн. од.	C_M , мг/л (з ГГ)	m_M , мг

Отримані дані обробляють, як зазначено в розділі Статистична обробка результатів визначення. Результати отримують у формі: $m(\text{Fe}), \text{мг} = \bar{m} \pm \Delta m$.

Визначення металів у формі комплексів з гетарилазосполуками

1-(2-Піридилазонафтол) (ПАН) 1-(2-піридилазорезорцин) (ПАР), та 1-(2-тіазолілазонафтол) (ТАН) відносяться до піридинових (ПАН та ПАР) та тіазолових (ТАН) азосполук з гідроксильною групою в *орто*-положенні по відношенню до азогрупи. Реагенти такого типу утворюють з іонами багатьох металів стійкі комплексні сполуки. Утворені комплекси інтенсивно забарвлені (величина молярних коефіцієнтів поглинання коливається в межах $2 \cdot 10^4 - 6 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹), що дозволяє використовувати їх у спектрофотометрії. Реагенти ПАН, ТАН, а також їх комплекси погано розчинні у воді. Тому на основі ТАН розроблено ряд екстракційно-спектрофотометричних методик, а ПАН використовують як фотометричний реагент на іони металів у водно-спиртовому або водно-ацетоновому середовищі.

Реагент ПАР та його комплекси є добре розчинними у воді, тому фотометричне визначення металів з ПАР проводять у водному розчині. Реагент може існувати в розчині залежно від кислотності в різних протолітичних формах: H_5R^{3+} (90 % H_2SO_4 , $\lambda_{\text{max}}=433$ нм) H_4R^{2+} (50 % H_2SO_4 , $\lambda_{\text{max}}=390$ нм) H_3R^+ (рН < 2, $\lambda_{\text{max}}=395$ нм) H_2R (рН 2,1 – 4,2, $\lambda_{\text{max}}=385$ нм), HR^{2-} (рН 4,5 – 7,0, $\lambda_{\text{max}}=413$ нм) та HR^{3-} (рН 10,5 – 13,2, $\lambda_{\text{max}}=490$ нм). З іонами металів ПАР утворює комплексні сполуки зі співвідношенням компонентів М : ПАР = 1 : 1 чи 1 : 2. Вибірковість реагенту вдається поліпшити шляхом проведення реакції в кислому середовищі або використанням маскуючих агентів.

Мета роботи: Ознайомитись з методами визначення металів у формі комплексних сполук з гетарилазосполуками.

Варіанти 2–4

Визначення цинку, купруму (II) та кобальту (II) з 4-(2-піридилазорезорцином)

В основу фотометричного визначення покладено взаємодію металів з ПАР у водному розчині.

Цинк (II) реагує з ПАР при рН 8 – 9 з утворенням забарвленої у червоний колір комплексної сполуки зі співвідношенням $\text{Zn(II)} : \text{ПАР} = 1 : 2$. Максимум в спектрі поглинання комплексу знаходиться при $\lambda_{\text{max}}=495$ нм, а $\epsilon_{\text{max}}=6,2 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹. Межа виявлення Zn(II) дорівнює 0,065 мг/л. Недоліком реакції є незадовільна вибірковість.

Купрум (II) може взаємодіяти з ПАР у водному розчині залежно від кислотності середовища з утворенням комплексних сполук зі співвідношенням компонентів $\text{Cu(II)} : \text{ПАР} = 1 : 1$ та $1 : 2$. Максимум в спектрі поглинання комплексу найпростішої стехіометрії (утворюється при рН 2 – 5) знаходиться при $\lambda_{\text{max}}=540$ нм, а $\epsilon_{\text{max}}=2,7 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹. При рН 6 – 9 купрум (II) утворює з ПАР інтенсивніше забарвлений комплекс вищої стехіометрії з максимумом поглинання при $\lambda_{\text{max}}=505$ нм ($\epsilon_{505}=5,9 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹). Вибірковість визначення Cu(II) з ПАР вдається суттєво підвищити при

проведенні реакції в кислому середовищі (при рН 2 – 3), або при використанні маскуючих агентів.

Кобальт (II) утворює з ПАР у водному розчині з рН 6 – 9 комплексну сполуку зі співвідношенням $\text{Co(II)} : \text{ПАР} = 1 : 2$. Максимум в спектрі поглинання комплексу знаходиться при $\lambda_{\text{max}}=510$ нм, а $\epsilon_{510}=6,0 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹. Вибірковість визначення Co(II) з ПАР вдається суттєво підвищити при проведенні реакції в кислому середовищі (при рН 3) або при підкисленні розчину після утворення комплексу кобальту (II) з ПАР. Сполука, що утворилась в розчині при рН 6 – 9 при підкисленні до 1 М H_2SO_4 переходить в іншу стійку комплексну сполуку, що поглинає при $\lambda_{\text{max}}=560$ нм, а $\epsilon_{560}=1,9 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹. На цьому базується методика визначення кобальту в залізних рудах та сталях [7].

Мета роботи: Фотометричне визначення Zn(II) , Cu(II) та Co(II) з ПАР.

Розчини:

1. Цинку (II) нітрат, $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (на 0,001 н. HNO_3).
2. Купруму (II) сульфат, $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (на 0,01 н. H_2SO_4).
3. Кобальту (II) сульфат, $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (на 0,01 н. H_2SO_4).
4. ПАР, $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
5. Боратний буферний розчин з рН=9,18.

Посуд:

1. Мірні колби ємністю 25,0 мл (10 шт.) та 50,0 мл (1 шт.).
2. Піпетки з поділками ємністю 1,00, 2,00, 5,00 мл та 10,00 мл.
3. Кювети кварцові або скляні з $l=1,0$ (2 шт.).

Порядок виконання роботи. Для побудови градувального графіка готують серію розчинів. Для цього в мірні колби вносять по 0,10, 0,20, 0,40, 0,80, 1,60 мл розчину солі металу: Zn(II) (варіант 2), Cu(II) (варіант 3) або Co(II) (варіант 4), – додають по 2,5 мл ПАР, по 10 мл буферного розчину, перемішують, доводять до риски водою і знову добре перемішують. Через 15 хв. вимірюють оптичну густину розчинів при λ , нм (СФ): 495 (варіант 2), 505 (варіант 3), 510 (варіант 4) або при $\lambda_{\text{еф}} = 490$ нм (ФЕК). Розчин порівняння містить всі компоненти, окрім солі металу. Результати заносять до табл. 2.3. Будують градувальний графік для визначення металу та лінеаризують залежність, як зазначено у варіанті 1.

Визначення Zn(II) (варіант 2), Cu(II) (варіант 3) або Co(II) (варіант 4) в задачі. Задачу отримують в мірній колбі ємністю 50,0 мл. Розбавляють водою до риски та ретельно перемішують. Відбирають аліквотні частини розчину (по 10,00 мл) в мірні колби, додають всі реактиви, як при побудові градувального графіка, і через 15 хв. вимірюють оптичну густину розчинів. Концентрацію металу в розчині, який фотометрують, та вміст його в розчині задачі розраховують, як зазначено у варіанті 1. Результати заносять до табл. 2.4. Отримані дані обробляють, як зазначено в розділі Статистична обробка результатів визначення. Результати отримують у формі: $m, m\bar{e} = \bar{m} \pm \Delta m$.

Визначення металів у формі комплексних сполук з О-вмісними органічними реагентами

О-вмісні реагенти, зокрема поліфеноли та ароматичні оксикислоти утворюють комплексні сполуки з іонами багатьох металів. Для фотометричного аналізу наважливішими є ті реагенти, що містять в *орто*-положенні дві ОН–групи або ОН– та СООН– групи. Такі ліганди утворюють з іонами металів халатні сполуки, у яких метал зв'язаний з обома групами з утворенням п'яти– або шестичленних циклів. Реагенти поглинають в області ультрафіолету, і забарвлені комплексні сполуки утворюють тільки при взаємодії з деякими іонами перехідних металів, що мають хромофорні властивості. З іонами металів, що не мають хромофорних властивостей феноли та оксикислоти утворюють безбарвні комплекси. Ця особливість використовується у фотометрії для визначення металів з хромофорними властивостями в присутності металів, що їх не мають.

Мета роботи: Ознайомитись з методами визначення металів у формі комплексних сполук з О-вмісними реагентами на прикладі сульфосаліцилової кислоти.

Варіанти 5 та 6

Визначення феруму з сульфосаліциловою кислотою

Ферум (III) утворює з сульфосаліциловою кислотою (H_2SSaI^-) залежно від кислотності середовища три забарвлені комплексні сполуки. При pH 1,8 – 2,5 утворюється червоно-фіолетовий катіонний комплекс $[\text{FeHSSaI}]^+$, що має смугу поглинання з $\lambda_{\text{max}}=510$ нм ($\epsilon_{510}=1,8 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹). Ця реакція покладена в основу визначення Fe(III) в присутності Fe(II), Mg, Mn(II), Al, Cu(II), РЗЕ. Флуориди заважають визначенню Fe(III) у такий спосіб.

В лужному середовищі (9<pH<11,5) Fe(III) утворює з сульфосаліциловою кислотою забарвлену в жовтий колір комплексну сполуку складу $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{SSaI})_2]^{4-}$ зі смугою поглинання $\lambda_{\text{max}}=416$ нм ($\epsilon_{416}=5,8 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹). Реакцію використовують для фотометричного визначення суми Fe(II) та Fe(III) у розчині, оскільки Fe(II) в лужному середовищі легко окислюється киснем повітря. Флуориди в цьому випадку не заважають визначенню.

Мета роботи: Фотометричне визначення феруму (III) з сульфосаліциловою кислотою.

Розчини:

1. Феруму (III) нітрат, $1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (на 0,01 н. HNO_3).
2. Сульфосаліцилова кислота, 10 %-ний водний розчин.
3. Сульфатна кислота, 1 моль/л.
4. Амоніак, 10 %-ний розчин.

Посуд:

1. Мірні колби ємністю 25,0 мл (10 шт.) та 50,0 мл (1 шт.).
2. Піпетки з поділками ємністю 1,00, 2,00, 5,00 мл та 10,00 мл.

3. Кювети кварцові або скляні з $l=1,0$ (2 шт.).

Порядок виконання роботи. Для побудови градувального графіка готують серію розчинів. Для цього в мірні колби вносять по 0,20, 0,40, 0,80, 1,60, 2,00 мл розчину Fe(III), додають по 2,50 мл сульфосаліцилової кислоти, реактиви для створення оптимальної кислотності (табл. 2.5), перемішують, доводять до риски водою і знову добре перемішують.

Таблиця 2.5. Дані для приготування та фотометрування розчинів

Варіант	V, мл		λ , нм	
	H ₂ SO ₄	NH ₃	СФ	ФЕК
4	0,50	—	510	490
5	—	2,50	415	400

Через 10 хв. вимірюють оптичну густину розчинів при робочій довжині хвилі (табл. 2.5). Розчин порівняння містить всі компоненти, окрім розчину феруму (III). Результати вимірювань заносять до табл. 2.3. Будують градувальний графік для визначення металу та лінеаризують залежність, як зазначено у варіанті 1.

Визначення феруму в задачі. Задачу отримують в колбі ємністю 50,0 мл, доводять до риски водою та перемішують. Відбирають аліквотні частини розчину (по 10,00 мл) в чотири мірні колби, додають всі реактиви, як при побудові градувального графіка, і через 10 хв. вимірюють оптичну густину розчинів. Концентрацію металу в розчині, який фотометрують, та вміст його в розчині задачі розраховують, як зазначено у варіанті 1. Результати заносять до табл. 2.4. Отримані дані обробляють, як зазначено в розділі Статистична обробка результатів визначення. Результати отримують у формі: $m(\text{Fe}), m_{\text{г}} = m \pm \Delta m$.

Визначення металів у формі комплексів з похідними хромотропової кислоти

Похідні хромотропової кислоти широко застосовуються у фотометрії як чутливі фотометричні реагенти на іони металів, що мають спорідненість до кисню. До цієї групи належать такі реагенти, як торон I–II, арсеназо I–III. Всі реагенти є водорозчинними. Реагенти групи арсеназо – торону мають розвинену хромофорну систему, що дозволяє успішно використовувати їх для фотометричного визначення елементів, які не мають хромофорних властивостей. Наявність у молекулах реагентів різних центрів комплексоутворення, чи так званих функціонально-аналітичних угруповань (ФАУ), зокрема ФАУ хромотропової кислоти та розташованих поряд арсоно- та азогруп впливає на їхню вибірковість щодо іонів металів. Просторова будова молекули та кількість у ній ФАУ визначають контрастність реакції з іоном металу, а також склад та стійкість утворених комплексів.

Мета роботи: Ознайомлення із властивостями реагентів групи арсеназо – торону як фотометричних реагентів на іони лужноземельних металів та лантанодів.

Варіант 7

Визначення лантану з арсеназо I

Мета роботи: Фотометричне визначення лантану (III) у формі комплексу з арсеназо I.

Розчини:

1. Лантану (III) нітрат, 20 мкг/мл La (0,001 моль/л відносно HNO_3).
2. Арсеназо I, 0,05 %-ний розчин.
3. Уротропін, 20 %-ний водний розчин.

Посуд:

1. Мірні колби ємністю 25,0 мл (10 шт.) та 50,0 мл (1 шт.).
2. Піпетки з поділками ємністю 1,00, 2,00, 5,00 мл та 10,00 мл.
3. Кювети скляні з $l=3,0$ (2 шт.).

Порядок виконання роботи. Для побудови градуувального графіка в мірні колби вносять 0,50, 1,00, 1,50, 2,00, 2,50, 3,00 та 3,50 розчину La(III), додають по 3,00 мл арсеназо I, 2,50 мл розчину уротропіну, розбавляють водою до риски, ретельно перемішують і через 30 хв. вимірюють оптичну густину розчинів при 570 нм (СФ) або $\lambda_{\text{ef}}=590$ нм (ФЕК). Розчин порівняння містить усі перелічені компоненти, окрім La(III). Результати вимірювань заносять до табл. 2.3. Будують градуувальний графік для визначення металу та лінеаризують залежність, як зазначено у варіанті 1.

Визначення лантану в задачі. Задачу отримують в колбі ємністю 50,0 мл, доводять до риски водою та перемішують. Відбирають аліквотні частини розчину (по 10,00 мл) в чотири мірні колби, додають всі реактиви, як при побудові градуувального графіка, і через 30 хв. вимірюють оптичну густину розчинів. Концентрацію металу в розчині, який фотометрують, та вміст його в розчині задачі розраховують, як зазначено у варіанті 1. Результати заносять до табл. 2.4. Отримані дані обробляють, як зазначено в розділі Статистична обробка результатів визначення. Результати отримують у формі: $m(\text{La}), \text{мг} = \bar{m} \pm \Delta m$.

Варіанти 8–10

Визначення металів з арсеназо III

Мета роботи: Фотометричне визначення металів у формі комплексів з арсеназо III.

Розчини:

1. Лантану (III) нітрат, 20 мкг/мл (рН 3).

2. Кальцію хлорид, $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (0,0125 мкг/мл) (рН 5), готують розведенням вихідного 0,05 моль/л (1,25 мкг/мл) розчину.
3. Барію хлорид, $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л (0,0036 мкг/мл) (рН 5), готують розведенням вихідного 0,05 (0,364 мкг/мл) моль/л розчину.
4. Арсеназо III, $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчин.
5. Розчин HCl (0,1 моль/л).
6. Буферний розчин з рН=6,0 (51 мл 0,2 моль/л CH_3COOH і 49 мл 0,2 моль/л $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на кожні 100 мл буферного розчину).

Посуд:

1. Мірні колби ємністю 25,0 мл (10 шт.) та 50,0 мл (1 шт.).
2. Піпетки з поділками ємністю 1,00, 2,00, 5,00 мл та 10,00 мл.
3. Кювети кварцові або скляні з $\ell=1,0$ (2 шт.).

Порядок виконання роботи. Для побудови градувального графіка в мірні колби вносять аликвотну частину розчину солі металу (як вказано у табл. 2.6), арсеназо III (табл. 2.6). Для створення оптимальної кислотності до розчину додають кислоту або буферний розчин (табл. 2.6), розбавляють водою до риски, ретельно перемішують і через 10 хв. вимірюють оптичну густину розчинів при робочій довжині хвилі (табл. 2.6). Розчин порівняння містить усі перелічені компоненти, окрім металу. Результати вимірювань заносять до табл. 2.6. Будують градувальний графік для визначення металу та лінеаризують залежність, як зазначено у варіанті 1.

Таблиця 2.6. Дані для приготування, фотометрування розчинів та побудови градувального графіка. $C_{\text{арс III}}=...$, рН..., $\ell=...$, $\lambda=...$

Вариант	Катіон	№	V, мл				λ, нм		C _м , мг/л	A _λ
			Сіль металу	Арс-III	HCl	Буфер	СФ	ФЕК		
8	La(III)	1	0,10	1,00	2,50	—	670	670		
		2	0,20							
		3	0,40							
		4	0,80							
		5	1,60							
9	Ca(II)	1	0,50	5,00	—	3,00	650	590		
		2	1,00							
		3	1,40				600	590		
10	Ba(II)	4	1,80							
		5	2,00							

Визначення лантану (III) (варіант 8), кальцію (II) (варіант 9) чи барію (II) (варіант 10) у задачі. Задачу отримують в колбі ємністю 50,0 мл, доводять до риски водою та перемішують. Відбирають аликвотні частини розчину (по 10,00 мл) в чотири мірні колби, додають всі реактиви, як при побудові градувального графіка, і через 10 хв. вимірюють оптичну густину розчинів. Концентрацію металу в розчині, який фотометрують, та вміст його в розчині задачі розраховують, як зазначено у варіанті 1.

Результати заносять до табл. 2.4. Отримані дані обробляють, як зазначено в розділі Статистична обробка результатів визначення. Результати отримують у формі: $m, m\% = \bar{m} \pm \Delta m$.

Контрольні запитання до варіантів 1–10

1. Які елементи утворюють комплексні сполуки з фенатроліном? Які з них є найстійкішими?
2. Напишіть рівняння реакції утворення комплексної сполуки Fe(II) з о-фенантроліном при pH 3 – 6.
3. Які електронні переходи обумовлюють інтенсивні смуги поглинання трісфенантролінферуму (II) в видимій області спектру?
4. При якій довжині хвилі знаходиться максимум поглинання? Яка величина молярного коефіцієнта поглинання при $\lambda_{\max}$?
5. Наведіть приклади екстракційного-спектрофотометричного визначення металів у формі іонних асоціатів за участю їх комплексів з фенантроліном.
6. Напишіть рівняння взаємодії ПАР з Zn(II) та Co(II) при pH 8 – 9, а з Cu(II) – при pH 5 та 9. При написанні рівнянь реакцій врахуйте домінуючу при цьому pH протолітичну форму реагенту [2].
7. В якій спектральній області поглинають комплексні сполуки Zn(II), Cu(II) та Co(II) з ПАР складу 1 : 2? При яких довжинах хвиль знаходиться максимуми поглинання? Яка величина молярного коефіцієнта при $\lambda_{\max}$?
8. Зобразіть схематично спектри поглинання ПАР та його комплексів з Zn(II), Cu(II) та Co(II) при pH 9. Врахуйте при цьому протолітичну форму ПАР, що домінує в розчині за таких умов.
9. В якій спектральній області поглинають комплексні сполуки зі співвідношенням компонентів Cu(II) : ПАР = 1 : 1 та 1 : 2? При якій довжині хвилі знаходяться максимуми поглинання? Поясніть, чому різняться величини молярних коефіцієнтів поглинання (при $\lambda_{\max}$) комплексів різної стехіометрії.
10. Охарактеризуйте вибіркковість ПАР як фотометричного реагенту та способи підвищення вибіркковості визначення.
11. Які елементи заважають визначенню Zn(II) з ПАР? Запропонуйте спосіб усунення стороннього впливу при визначенні Zn(II).
12. Перерахуйте елементи, які заважають визначенню Cu(II) з ПАР, та запропонуйте способи підвищення вибіркковості визначення?
13. Перерахуйте елементи, які заважають визначенню Co(II) з ПАР, та запропонуйте способи підвищення вибіркковості визначення?
14. Які фотометричні реагенти зарекомендували себе як найкращі при фотометричному визначенні Zn(II), Cu(II) та Co(II)? Зобразіть формули реагентів та відповідних комплексних сполук. Вкажіть умови проведення реакцій та колір утворених комплексів.
15. Напишіть рівняння реакції утворення комплексної сполуки феруму (III) з сульфосаліциловою кислотою при pH 2 та pH 10. При написанні

- рівняння реакції врахуйте протолітичну форму реагенту, яка домінує в розчині за умов реакції [2].
16. В якій спектральній області поглинають утворені комплексні сполуки? При якій довжині хвилі знаходяться максимуми поглинання? Яка величина молярного коефіцієнту поглинання при $\lambda_{\max}$?
 17. Які процеси відбуватимуться в розчині Fe(III) в присутності надлишку сульфосаліцилової кислоти при підвищенні pH від 2 до: а) pH 8; б) pH 10; в) pH 13? Напишіть рівняння відповідних реакцій.
 18. Чому визначенню Fe(III) в кислому середовищі заважає флуорид? Напишіть рівняння реакції руйнування комплексної сполуки в кислому середовищі в присутності флуориду.
 19. Які процеси відбуватимуться в розчині при зміні pH до: а) pH 6; б) pH 2; в) pH 13? Напишіть рівняння відповідних реакцій.
 20. Порівняйте максимальні молярні коефіцієнти поглинання комплексів Fe(III) з сульфосаліциловою кислотою в кислому та лужному середовищах. Яка з реакцій є більш чутливою? Зобразіть на одному рисунку спектри поглинання еквімолярних розчинів обох комплексних сполук та обґрунтуйте свою відповідь.
 21. Поясніть більшу вибірковість реакції при pH 9 відносно флуориду.
 22. Напишіть рівняння реакції утворення комплексних сполук: а) La(III) з арсеназо I та III; б) Ba(II) та Ca(II) з арсеназо III. Які умови її утворення (кислотність розчину)? При написанні рівнянь реакції врахуйте домінуючі в розчині за умов реакції протолітичні форми реагентів [2].
 23. Чи можливе утворення в присутності надлишку реагентів арсеназо I та III в розчині комплексних сполук вищої стехіометрії? Відповідь аргументуйте.
 24. Зобразіть схематично спектри поглинання арсеназо I та арсеназо III та їх комплексів з лантаном (III). Поясніть природу змін в спектрах реагентів при комплексоутворенні.
 25. Які елементи заважають визначенню лантану з арсеназо I? Які елементи заважають визначенню лантану з арсеназо III?
 26. Зобразіть схематично спектр поглинання реагенту та його комплексу з кальцієм (барієм). Поясніть природу змін в спектрі реагенту при комплексоутворенні.
 27. Які ще методики фотометричного визначення кальцію та барію Вам відомі?

Рекомендована література

1. *Marchenko Z., Balcerzak M.* Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej. – Warszawa, 1998. – 526 p.
2. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. – М., 1989. – 448 с.
3. *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. – М., 1971. – С. 162 – 175. – С. 213 – 214.
4. *Бабко А.К., Пилипенко А.Т.* Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. – М., 1968. – 388 с. (с. 296 – 303, 272 – 292).

5. *Иванов А., Фигуровская В.Н., Иванов В.М.* // Вестник моск. ун.-та. Сер.2. Химия. – т.33, №6. – 1992. – С.570 – 574.
6. *Иванов В.М.* Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М., 1982. – С. 49, 144 – 145 (Co); С. 42, 107–109 (Cu).
7. *Ахмедов С.А., Татаев О.А., Абдулаев Р.Р.* // Завод. лаб., 1971. – т.37. – С. 756–757 (Co).
8. Основы аналитической химии. Практическое руководство: Учеб. Пособие для вузов / Под. ред. акад. Золотова Ю.А. – М., 2001. – С.416–417.
9. *Саввин С.Б.* Органические реагенты группы арсеназо III. – М., 1971.

Тема 3

ВИЗНАЧЕННЯ АНІОНІВ

Лабораторна робота 5

Визначення елементів у формі гетерополісполук

Здатність Фосфору (V), Силіцію (IV), Арсену (V) в присутності молібдату амонію в сильно кислому середовищі утворювати забарвлені в жовтий колір гетерополісполуки успішно використовується для фотометричного їх визначення. В присутності відновників середньої сили частина атомів молібдену (VI), що входять до складу утворених гетерополісполук, відновлюється до молібдену (V), що супроводжується появою у спектрі поглинання продукту відновлення інтенсивних смуг в області 650 – 950 нм. Ці смуги пов'язують з міжвалентними та d–d електронними переходами між атомами Mo(V) та Mo(VI). Відновлені гетерополісполуки широко застосовуються для фотометричного визначення центральних атомів, зокрема Фосфору, Силіцію, Арсену тощо, а також деяких відновників. У фотометрії успішно застосовують як окиснені, так і відновлені форми не лише молібденвмісних, а й вольфрамововмісних та ванадієвовмісних, а також змішаних гетерополісполук.

Мета роботи: Ознайомитись з особливостями застосування окиснених та відновлених форм гетерополісполук у фотометрії.

Варіант 1

Визначення фосфору у формі молібдофосфорної гетерополікислоти

Мета роботи: Фотометричне визначення фосфату у формі ГПК.

Розчини:

1. Розчин молібденового реактиву. Готують так: наважку перекристалізованого молібдату амонію масою 7,5000 г переносять у мірну колбу ємністю 100,0 мл, додають 9,00 мл концентрованої H_2SO_4 ,

розчиняють, доводять водою до риски та ретельно перемішують. Зберігають розчин у поліетиленовому посуді.

2. Калію дигідрофосфат, $1,30 \cdot 10^{-3}$ моль/л (0,04 мг/мл фосфору). Наважку $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ масою 0,4393 г розчиняють у воді в колбі ємністю 500,0 мл. Цей розчин містить 0,20 мг/мл фосфору. Робочий розчин готують розбавленням 5,00 мл вихідного водою у мірній колбі ємністю 25,0 мл.

Посуд:

1. Мірні колби ємністю 25,0 мл (10 шт.) та 50,0 мл (1 шт.).
2. Піпетки з поділками ємністю 1,00, 2,00, 5,00 мл та 10,00 мл.
3. Кювети скляні з $\ell=3,0$ (2 шт.).

Порядок виконання роботи. Для побудови градувального графіка готують серію розчинів. Для цього в мірні колби вносять по 0,50, 1,00, 2,00, 3,00, 5,00 мл розчину фосфату, додають по 10 мл води, по 2,50 мл молібденового реактиву та доводять водою до риски. Перемішують розчини та залишають на 30 хв. Вимірюють оптичну густину розчинів при 400 нм (СФ) чи $\lambda_{\text{еф}}=400$ нм (ФЕК). Розчин порівняння містить всі перелічені компоненти, окрім фосфату. Результати вимірювань заносять до табл. 3.1.

Таблиця 3.1. Дані для побудови градувального графіка. $\text{C}(\text{H}_2\text{SO}_4)=\dots$, $\ell=\dots$, $\lambda=\dots$.

№	V, мл	C, 10^{-3} моль/л	Вміст елемента, мг/л	A_λ , відн. од.

Із застосуванням комп'ютерної програми Origin (версія 5.0 і вище) будують градувальний графік в координатах A_λ — концентрація $P(V)$, мг/л. Лінеаризують отриману залежність (з використанням наступних опцій у зазначеній програмі: Analysis: Fit Polynomial: Order=1), отримують рівняння ГГ вигляду: $A_\lambda=(a \pm \Delta a)+(b \pm \Delta b)C_P$, мг/л, ($R^2=\dots$), де Δa та Δb — похибки розрахунку вільного члена та тангенса кута нахилу прямої відповідно.

Визначення фосфору в задачі. Задачу отримують в колбі ємністю 50,0 мл, доводять до риски водою та перемішують. Відбирають аліквотні частини розчину (по 10,00 мл) в чотири мірні колби, додають всі реактиви, як при побудові градувального графіка, і через 30 хв. вимірюють оптичну густину розчинів. За рівнянням ГГ розраховують концентрацію фосфору в розчинах, які фотометрували (C_i , мг/л), перераховують на вміст його в розчині задачі (m_i , мг) за формулою: $m_i = C_i \cdot 0,0250 \cdot V_{\text{зод}} / V_a$, де $V_{\text{зод}}$ — об'єм розчину задачі, мл (50,0 мл), V_a — об'єм аліквотної частини (10,00 мл), а результати заносять до табл. 3.2.

Таблиця 3.2. Результати визначення фосфору у задачі. $\ell=\dots$, $n=\dots$, $p=0,95$, $t_{0,95}=\dots$

№	A_λ , відн.од.	Вміст елемента, мг/л (з ГГ)	m, мг

Отримані дані обробляють, як зазначено в розділі Статистична обробка результатів визначення. Результати отримують у формі:
 $m(P), \text{мг} = \bar{m} \pm \Delta m$.

Варіант 2

Визначення фосфору у формі відновленої молібдофосфорної гетерополікислоти

Мета роботи: Фотометричне визначення фосфату у сталі.

Розчини:

1. Калію дигідрофосфат, $1,30 \cdot 10^{-3}$ моль/л (0,04 мг/мл фосфору). Наважку KH_2PO_4 масою 0,4393 г розчиняють у воді в колбі ємністю 500,0 мл. Цей розчин містить 0,20 мг/мл фосфору. Робочий розчин готують розбавленням 5,00 мл вихідного водою у мірній колбі ємністю 25,0 мл.
2. Сульфат натрію, 20 %-ний розчин. Наважку $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ масою 100,000 г розчиняють у 450 мл води, через дві доби фільтрують через два щільні фільтри та розбавляють водою до 500 мл.
3. Молібдат амонію, 5 %-ний водний розчин. Розчиняють 50,000 г перекристалізованого (з додаванням спирту) $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ у воді при нагріванні, фільтрують і розбавляють до 1,00 л водою.
4. Залізо-амонійні галуни, 0,040 г/мл Fe.
5. Амоніак, 5 %-ний розчин.
6. Хлороводнева кислота, 4,0 моль/л.

Посуд:

1. Мірні колби ємністю 25,0 мл (10 шт.) та 50,0 мл (1 шт.).
2. Піпетки з поділками ємністю 1,00, 2,00, 5,00 мл та 10,00 мл.
3. Кювети скляні з $l=1,0$ (2 шт.).

Порядок виконання роботи. Для побудови градувального графіка готують серію розчинів. Для цього в мірні колби вносять по 0,50, 1,00, 2,00, 3,00, 4,00 мл розчину фосфату, по 0,50 мл залізо-амонійних галунів. Додають розчин амоніаку до початку утворення осаду гідроксиду феруму. Осад, що утворився, розчиняють у кількох краплинах HCl і вносять ще 1,00 мл надміру кислоти. Потім додають по 1,00 мл сульфату натрію і кип'ятять суміш впродовж 1 хв. для відновлення Fe(III) до Fe(II) . Розчин охолоджують, додають 3,00 мл HCl , потім, краплями, збовтуючи, 2,00 мл молібдату амонію та розбавляють до риски водою. Через 10 хв. вимірюють оптичну густину розчинів при 670 нм (СФ) чи $\lambda_{\text{еф}}=670$ нм (ФЕК). Розчин порівняння містить всі компоненти, окрім фосфату. Результати вимірювань заносять до табл. 3.1. Будують градувальний графік для визначення $P(V)$ та лінеаризують залежність, як зазначено у варіанті 1.

Визначення фосфору в задачі. Задачу отримують в колбі ємністю 50,0 мл, доводять до риски водою та перемішують. Відбирають аліквотні частини розчину (по 10,00 мл) в чотири мірні колби, додають всі реактиви, як при побудові градувального графіка, і через 10 хв. вимірюють оптичну

густину розчинів. Концентрацію фосфору в розчині, який фотометрують, та вміст його в розчині задачі розраховують, як зазначено у варіанті 1. Результати заносять до табл. 3.2. Отримані дані обробляють, як зазначено в розділі Статистична обробка результатів визначення. Результати отримують у формі: $m(P), \text{мг} = \bar{m} \pm \Delta m$.

Варіанти 3 та 4

Визначення силіцію у формі молібдосиліцієвої гетерополікислоти

Мета роботи: Фотометричне визначення силіцію у формі „жовтої” (варіант 3) та „синьої” (варіант 4) ГПК.

Розчини:

1. Молібденовий реактив. Наважку $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ масою 9,000 г переносять у конічну колбу ємністю 100 мл, додають 4,00 мл концентрованої H_2SO_4 , ~ 75 мл води, розчиняють при нагріванні, охолоджують. Відфільтрований розчин переносять у мірну колбу ємністю 100,0 мл, доводять водою до риски та ретельно перемішують. Зберігають розчин у поліетиленовому посуді.
2. Натрію силікат, $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
3. Сульфатна кислота, 4,0 моль/л.
4. Аскорбінова кислота, 2 % –ний розчин. Готують розчиненням 0,250 г аскорбінової кислоти у воді у мірній колбі ємністю 25,0 мл.

Посуд:

1. Мірні колби ємністю 25,0 мл (10 шт.) та 50,0 мл (1 шт.).
2. Піпетки з поділками ємністю 1,00, 2,00, 5,00 мл та 10,00 мл.
3. Кювети кварцові або скляні з $\ell=1,0$ (2 шт.) та $\ell=3,0$ (2 шт.).

Порядок виконання роботи. Для побудови градуувального графіка готують серію розчинів. Для цього в мірні колби вносять по 1,00, 2,00, 3,00, 4,00, 5,00 мл силікату (концентрація необхідного робочого розчину вказана в табл. 3.3), додають по 2,50 мл амонію молібдату та воду до риски (варіант 3) або до загального об'єму 10,0 мл (варіант 4) (табл. 3.3). Перемішують розчини та залишають на 15 хв. для утворення „жовтої” молібдосиліцієвої ГПК. Далі додають необхідну кількість H_2SO_4 та аскорбінової кислоти (табл. 3.3), доводять водою до риски і витримують розчин ще 15 хв.

Вимірюють оптичну густину розчинів при робочій довжині хвилі (вказана в табл. 3.3), в кюветі з $\ell=3,0$ см (варіант 3) та $\ell=1,0$ см (варіант 4). Розчин порівняння містить всі компоненти, окрім силікату. Результати вимірювань заносять до табл. 3.3. Будують градуувальний графік для визначення силіцію та лінеаризують залежність, як зазначено у варіанті 1.

Таблиця 3.3. Дані для приготування, фотометрування розчинів та побудови градуувального графіка. $C(H_2SO_4)=...$, $\ell=...$, $\lambda=...$

Варіант	№	C_{Si}^{Si} , моль/л	V, мл			λ , нм		C_{Si}^{Si}		A_{λ} , відн. од.
			H ₂ O	H ₂ SO ₄	Аск. к-та	СФ	ФЕК	моль/л	мг/л	
3	1 ...	$1 \cdot 10^{-3}$	Дориски	—	—	400	400			
4	1 2 3 4 5	$1 \cdot 10^{-4}$	6,50 5,50 4,50 3,50 2,50	2,00	1,00	810	750			

Визначення силіцію в задачі. Задачу отримують в колбі ємністю 50 мл, доводять до риски водою та перемішують. Відбирають аликвотні частини розчину (по 10 мл) в чотири мірні колби ємністю 25,0 мл, додають всі реактиви і вимірюють оптичну густину розчинів, як при побудові градуувального графіка. Концентрацію силіцію в розчині, який фотометрують, та вміст його в розчині задачі розраховують, як зазначено у варіанті 1. Результати заносять до табл. 3.2. Отримані дані обробляють, як зазначено в розділі Статистична обробка результатів визначення. Результати отримують у формі: $m(Si), mg = \bar{m} \pm \Delta m$.

Контрольні запитання до варіантів 1–4

1. Напишіть рівняння реакції утворення молібдофосфорної ГПК. Які умови її утворення (кислотність розчину, час, температура, надлишок реагентів)?
2. Де знаходиться максимум в спектрі поглинання окисненої молібдофосфорної ГПК? Яким є молярний коефіцієнт поглинання при цій довжині хвилі?
3. При якій довжині хвилі рекомендують проводити фотометричне визначення фосфору у формі окисненої молібдофосфорної ГПК? Відповідь аргументуйте.
4. Чим обумовлені хромофорні властивості відновленої („синьої”) молібдофосфорної ГПК? У якій спектральній області вона поглинає?
5. Які відновники застосовують при фотометричному визначенні фосфору у формі відновленої молібдофосфорної ГПК? Які з них зарекомендували себе найкраще?
6. Які оптимальні умови відновлення молібдофосфорної ГПК (кислотність розчину, час, температура)?
7. Порівняйте чутливість та вибірковість методик визначення фосфору у формі окисненої та відновленої молібдофосфорних ГПК.
8. Охарактеризуйте коротко сторонній вплив катіонів та аніонів при визначенні фосфору у формі окисненої та відновленої

молібдофосфорної ГПК. Запропонуйте способи усунення стороннього впливу силіцію при визначенні фосфору.

9. В яких об'єктах фосфор визначають у формі окисненої, а у яких – у формі відновленої молібдофосфорної гетерополікислоти?
10. Напишіть рівняння реакції утворення молібдосиліцієвої ГПК. Які умови її утворення (кислотність розчину, час, температура, надлишок реагентів)?
11. Чим обумовлені хромофорні властивості окисненої („жовтої“) та відновленої („синьої“) молібдосиліцієвих ГПК? У якій спектральній області вони поглинають? Якими є молярні коефіцієнти поглинання?
12. При якій довжині хвилі рекомендують проводити фотометричне визначення силіцію у формі окисненої молібдосиліцієвої ГПК? Відповідь аргументуйте.
13. Які відновники застосовують при фотометричному визначенні силіцію у формі відновленої молібдосиліцієвої ГПК? Які з них зарекомендували себе найкраще?
14. Які оптимальні умови відновлення молібдосиліцієвої ГПК (кислотність розчину, температура)?
15. Охарактеризуйте сторонній вплив інших аніонів при визначенні силіцію у формі окисненої та відновленої молібдосиліцієвої ГПК. Наведіть способи усунення стороннього впливу фосфору при визначенні силіцію.
16. Порівняйте чутливість та вибірковість методик визначення силіцію у формі окисненої та відновленої молібдосиліцієвих ГПК.
17. У яких об'єктах визначають силіцій у формі окисненої та відновленої молібдосиліцієвої ГПК?

Рекомендована література

1. *Marchenko Z., Balcerzak M.* Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej. – Warszawa, 1998. – 526 p.
2. *Бабко А.К., Пилипенко А.Т.* Фотометрический анализ. Определение неметаллов. – М., 1972. – С.73–133.
3. *Бабко А.К., Пилипенко А.Т.* Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. – М., 1968. – С.258–266.
4. *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. – М., 1971. – С. 216–223, 426–433.

Лабораторна робота 6

Визначення аніонів методом знебарвлення

Більшість аніонів (An) не мають власного поглинання, не утворюють інтенсивно забарвлених сполук, але утворюють з іонами металів стійкі безбарвні комплексні сполуки. Тому для фотометричного визначення аніонів застосовують так званий метод знебарвлення, в основі якого – конкурентна реакція в системі „іон металу – фотометричний реагент – визначуваний аніон“.

Мета роботи: Ознайомитись з особливостями застосування методу знебарвлення для визначення аніонів.

Варіанти 1 та 2

Фотометричне визначення оксалату та тартрату

В основу фотометричних методик покладено конкурентну реакцію між Fe(III), саліциловою кислотою та оксалатом (тартратом) у розчині в середовищі 0,05 моль/л HNO_3 . За таких умов Fe(III) взаємодіє з саліциловою кислотою з утворенням забарвленої у фіолетовий колір комплексної сполуки ($\lambda_{\text{max}}=510$ нм, $\epsilon_{510}=2,66 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹). В присутності оксикислоти забарвлений комплекс руйнується внаслідок утворення безбарвного комплексу Fe(III). Саліцилова кислота, що при цьому вивільняється, поглинає у області близького ультрафіолету. Зі збільшенням концентрації оксикислоти інтенсивність забарвлення розчину і, відповідно, A_{510} зменшується.

Мета роботи: З використанням системи “ферум (III) – саліцилова кислота” за методом знебарвлення визначити вміст $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ або $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ в розчині.

Розчини:

1. Сульфат феруму, 0,01 моль/л Fe , 0,05 моль/л відносно HNO_3 .
2. Саліцилова кислота, $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 0,05 моль/л відносно HNO_3 .
3. Оксалатна кислота, $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (свіжо виготовлений).
4. Калію-натрію тартрат, $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л (свіжо виготовлений).
5. Нітратна кислота, 0,05 н.

Посуд:

1. Мірні колби ємністю 25,0 мл (10 шт.) та 50,0 мл (1 шт.).
2. Піпетки з поділками ємністю 1,00, 2,00, 5,00 мл та 10,00 мл.
3. Кювети кварцові або скляні з $l=3,0$ (2 шт.).

Порядок виконання роботи. Для побудови градуувального графіка готують серію розчинів. Для цього в мірні колби вносять по 1,00 мл розчину $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 4,00 мл саліцилової кислоти, 0,00, 0,50, 1,00, 1,50, 1,80 та 2,00 мл розчину оксалатної кислоти (варіант 1) або тартрату (варіант 2), доводять розчином HNO_3 до риски та перемішують. Через 10 хв. вимірюють оптичну густину розчинів при 510 нм (СФ) чи $\lambda_{\text{еф}}=490$ нм (ФЕК). Розчин порівняння – вода. Результати вимірювань заносять до табл. 3.4.

Таблиця 3.4. Дані для побудови градуувального графіка.

$C_M=\dots$; $C(R) = \dots$, pH ..., $\lambda=\dots$, $l=\dots$

№	$V_{\text{Ап}}$, мл	$C_{\text{Ап}}$, моль/л	$C_{\text{Ап}}$, мг/л	A_λ , відн. од.

Із застосуванням комп'ютерної програми Origin (версія 5.0 і вище) будують градуувальний графік в координатах A_λ — концентрація $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (варіант 1) або $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ (варіант 2), мг/л. Лінеаризують отриману

залежність (з використанням наступних опцій у зазначеній програмі: Analysis: Fit Polinomial: Order=1), отримують рівняння ГГ вигляду: $A_{\lambda} = (a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b) \cdot C$, мг/л, ($R^2 = \dots$), де Δa та Δb – похибки розрахунку вільного члена та тангенса кута нахилу прямої відповідно.

Визначення оксалату в задачі. Задачу отримують в мірну колбу ємністю 50,0 мл, доводять розчином нітратної кислоти до риски та перемішують. У чотири мірні колби вносять розчин $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, саліцилової кислоти, як при побудові градуувального графіка, та аліквотну частину розчину (10,00 мл) задачі, доводять до риски розчином нітратної кислоти та перемішують. Через 10 хв. вимірюють оптичну густину розчинів. За рівнянням ГГ розраховують концентрацію оксалату в розчинах, які фотометрували (C_i , мг/л), перераховують на вміст його в розчині задачі (m_i , мг) за формулою: $m_i = C_i \cdot 0,0250 \cdot V_{\text{зад}} / V_a$, де $V_{\text{зад}}$ – об'єм розчину задачі, мл (50,0 мл), V_a – об'єм аліквотної частини (10,00 мл), а результати заносять до табл. 3.5.

Таблиця 3.5. Результати визначення оксалату (тартрату) в задачі. $\ell = \dots$, $n = \dots$, $r = 0,95$, $t_{0,95} = \dots$

№	A_{λ} , відн. од.	C_{An} , мг/л (з ГГ)	m_{An} , мг

Отримані дані обробляють, як зазначено в розділі Статистична обробка результатів визначення. Результати отримують у формі: $m(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}), \text{мг} = \bar{m} \pm \Delta m$ або $m(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}), \text{мг} = \bar{m} \pm \Delta m$.

Варіант 3

Фотометричне визначення флуориду

В основу методики покладено конкурентну реакцію між Fe(III) , ксиленоловим оранжевим (КО) та флуоридом у розчині при рН 2–3. За таких умов Fe(III) взаємодіє з КО з утворенням інтенсивно забарвленої комплексної сполуки найпростішої стехіометрії з $\lambda_{\text{max}} = 550$ нм та $\varepsilon_{\text{max}} = 2,66 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹. В присутності F^- забарвлена комплексна сполука руйнується внаслідок утворення безбарвного флуоридного комплексу Fe(III) . Ксиленоловий оранжевий, що при цьому вивільняється з комплексної сполуки, поглинає при $\lambda_{\text{max}} = 440$ нм. Внаслідок конкурентної реакції забарвлення розчину змінюється. Для фотометричного визначення флуориду світлопоглинання розчину вимірюють при λ_{max} поглинання комплексу або λ_{max} поглинання регенту. У першому випадку при збільшенні концентрації F^- оптична густина розчину зменшується, а у другому – зростає.

Мета роботи: З використанням системи “ Fe(III) – КО” визначити вміст флуориду в розчині.

Розчини:

1. Натрію флуорид, 0,01 мг/мл F^- . Стандартний розчин NaF (1 мг/мл F^-) готують розчиненням 1,1050 г NaF у воді в мірній колбі ємністю 500,0 мл. Робочий розчин готують розбавленням аліквотної частини вихідного розчину об'ємом 1,00 мл водою у мірній колбі ємністю 100,0 мл. Зберігають у поліетиленовому посуді.
2. Сульфат феруму, $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л Fe (в 0,05 н H_2SO_4).
3. KO, $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л водний розчин.
4. Сульфатна кислота, 0,1 н.

Посуд:

1. Мірні колби ємністю 25,0 мл (10 шт.).
2. Піпетки з поділками ємністю 1,00, 2,00, 5,00 мл та 10,00 мл.
3. Кювети скляні з $l=2,0$ (2 шт.).

Порядок виконання роботи. Для побудови градувального графіка готують серію розчинів. Для цього в мірні колби вносять по 1,00 мл розчину феруму, по 1,00 мл розчину KO, по 2,50 мл H_2SO_4 , 10,00 мл води, ретельно перемішують та залишають на 15 хв. Додають по 0, 0,50, 1,00, 1,50, 2,00 та 3,00 мл розчину флуориду, доводять водою до риски та перемішують. Через 10 хв. вимірюють оптичну густину розчинів в максимумі поглинання комплексу (при 580 нм (СФ) чи $\lambda_{\text{еф}}=590$ нм (ФЕК)) або реагенту (при 440 нм). Розчин порівняння – вода. Результати вимірювань заносять до табл. 3.4. Будують градувальний графік для визначення F^- та лінеаризують залежність, як зазначено у варіанті 1.

Визначення флуориду в задачі. Задачу отримують в мірній колбі ємністю 25,0 мл, доводять водою до риски та перемішують. У чотири мірні колби вносять необхідні реактиви, як при побудові градувального графіка. Через 15 хв. додають аліквотні частини розчину задачі (по 5,00 мл), доводять до риски водою та перемішують. Через 10 хв. вимірюють оптичну густину розчинів. Концентрацію флуориду в розчині, який фотометрують, та вміст його в розчині задачі розраховують, як зазначено у варіанті 1. Результати вимірювань заносять до табл. 3.5. Отримані дані обробляють, як зазначено в розділі Статистична обробка результатів визначення. Результати отримують у формі: $m(F^-), m_{\Sigma} = \bar{m} \pm \Delta m$.

Контрольні запитання до варіантів 1–3

1. Напишіть рівняння реакції утворення комплексної сполуки Fe(III) з саліциловою кислотою в кислому середовищі. В якій спектральній області поглинає утворений комплекс? Який молярний коефіцієнт поглинання має?
2. Напишіть рівняння реакції руйнування в присутності оксалату та тартрату комплексу Fe(III) з саліциловою кислотою, що утворюється в кислому середовищі.

3. Напишіть рівняння реакції утворення комплексної сполуки Fe(III) з КО при pH 1,5 – 2,0, враховуючи домінуючу за таких умов протолітичну форму КО.
4. В якій спектральній області поглинають реагент та утворений комплекс? Які молярні коефіцієнти поглинання вони мають?
5. Напишіть рівняння реакції руйнування комплексної сполуки Fe(III) з КО в присутності флуориду при pH 2,0.
6. Які ще індикаторні системи застосовують для фотометричного визначення флуориду за методом знебарвлення? Які з них є найбільш чутливими?

Рекомендована література

1. Marchenko Z., Balcerzak M. Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej. – Warszawa, 1998. – 526 p.
2. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. – М., 1971. – С. 433 – 443.
3. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. – М., 1968. – С. 28–30.
4. А.К.Бабко, А.Т.Пилипенко. Фотометрический анализ. Определение неметаллов. – М., 1972. – С.288–306.
5. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. –М.,1989. – 448 с.

Тема 4

МЕТОД ДИФЕРЕНЦІЙНОЇ СПЕКТРОФОТОМЕТРІЇ

Метод диференційної абсорбційної спектрофотометрії застосовують для підвищення точності визначення високих концентрацій речовин у розчині. В методі диференційної спектрофотометрії вимірюють оптичну густину досліджуваного розчину проти розчину порівняння, який містить визначувану речовину. Концентрація визначуваної речовини у досліджуваному розчині може бути більшою або меншою, аніж у розчині порівняння. Більш зручним є *метод двосторонньої диференційної абсорбційної спектрофотометрії*, а більш поширеним – *метод високого поглинання*. Важливою перевагою останнього є відсутність необхідності побудови градувального графіка. Нижче описано особливості проведення диференційного спектрофотометричного визначення обома згаданими вище способами. Готують серію розчинів, що містить визначуваний компонент та додають необхідні реактиви для переведення його у забарвлену сполуку.

Перший спосіб (за *методом двосторонньої диференційної абсорбційної спектрофотометрії*) є методом *градувального графіка*. Для його побудови вимірюють оптичні густини розчинів проти розчину серії, що приблизно відповідає середині градувального графіка.

Отримують рівняння ГГ вигляду: $A_x = (a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b) \cdot C$, мг/л. Вимірюють оптичну густину досліджуваного розчину проти того ж самого розчину порівняння та розраховують вміст визначуваної речовини за рівнянням ГГ.

Другий спосіб (*метод високого поглинання*). Як розчин порівняння при такому способі вимірювань використовують перший розчин серії. Розраховують значення ΔC_i за формулою:

$$\Delta C_i = C_i - C_1, \quad (4.1)$$

де C_i та C_1 – концентрація визначуваної речовини в i -тому та першому розчинах відповідно.

За результатами вимірювання оптичної густини розчинів серії (A_i) для кожного з розчинів серії (крім першого) розраховують значення факторів перерахунку (F_i) за формулою:

$$F_i = \frac{C_i - C_1}{A_i} = \frac{\Delta C_i}{A_i}. \quad (4.2)$$

Знаходять середнє арифметичне значення ($\bar{F}$) за формулою:

$$\bar{F} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n F_i, \quad (4.3)$$

де n – кількість отриманих значень F_i .

При аналізі досліджуваного розчину вимірюють його оптичну густину (A_x) проти того ж розчину порівняння та розраховують вміст визначуваної речовини (C_x) за формулою:

$$C_x = \bar{F} \cdot A_x + C_1, \quad (4.4)$$

де A_x – оптична густина розчину, а C_1 – концентрація елемента в розчині порівняння, мг/л. Отримані результати обробляють статистично.

Мета роботи: Ознайомитись з принципом та можливостями методу диференційної спектрофотометрії.

Лабораторна робота 7

Визначення макро-кількостей речовин у розчині методом диференційної спектрофотометрії

Варіант 1

Визначення Нікелю у формі аквакомплексу

Методика визначення великих кількостей нікелю базується на вимірювання світлопоглинання його аквакомплексу. Спектр поглинання октаедричного комплексного іону $Ni(H_2O)_6^{2+}$ має чотири смуги поглинання в ультрафіолетовому та видимому діапазоні: при 714 нм (пара близько розташованих смуг $\epsilon \approx 1,8 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$), 540 нм ($\epsilon < 1 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$) та при

395 нм ($\epsilon \approx 4 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$). В аналітичній хімії нікелю для диференціальних визначень використовують найбільш інтенсивні смуги при 714 нм та 395 нм. Відносна похибка визначення нікелю у останньому випадку не перевищує $\pm 0,5 \%$.

Мета роботи: Визначенні нікелю в розчині його солі методом диференційної спектрофотометрії.

Розчини:

1. Стандартний розчин NiSO_4 , 50,00 мг Ni/мл.

Посуд:

1. Мірні колби ємністю 25,0 мл (10 шт.) та 50,0 мл (1 шт.).
2. Піпетки з поділками ємністю 1,00, 2,00, 5,00 мл та 10,00 мл.
3. Кювети кварцові або скляні з $\ell=3,0$ (2 шт.).

Порядок виконання роботи. Готують серію розчинів. Для цього в мірні колби вносять по 2,00, 3,00, 4,00, 5,00, 6,00, 7,00, 8,00 мл розчину NiSO_4 , доводять до риски водою і перемішують. Вимірюють оптичну густину розчинів при 395 нм (СФ) або $\lambda_{\text{еф}} = 400$ нм (ФЕК) одним із описаних нижче способів (за вказівкою викладача).

Спосіб I. Розчин порівняння – розчин № 4. Результати вимірювань заносять до табл. 4.1.

Таблиця 4.1. Дані для побудови градуовального графіка та розрахунку фактора перерахунку. $\ell = \dots$, $\lambda = \dots$

№	V_M , мл	C_i , мг/л	A_i , відн. од.	$\Delta C_i = C_i - C_1$, мг/л	F_i	$\bar{F}$

Із застосуванням комп'ютерної програми Origin (версія 5.0 і вище) будують градуовальний графік в координатах A_λ — концентрація Ni, мг/мл. Лінеаризують отриману залежність (з використанням наступних опцій у зазначеній програмі: Analysis: Fit Polynomial: Order=1), отримують рівняння ГГ вигляду: $A_\lambda = (a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b) C_M$, мг/мл, ($R^2 = \dots$), де Δa та Δb – похибки розрахунку вільного члена та тангенса кута нахилу прямої відповідно.

Спосіб II. Як розчин порівняння використовують розчин № 1. Результати вимірювань заносять до табл. 4.1. Розраховують значення ΔC_i , факторів перерахунку F_i та його середнє арифметичне значення $\bar{F}$ за формулами (4.1), (4.2) та (4.3) відповідно. Результати розрахунків заносять до табл. 4.1.

Визначення нікелю в задачі. Задачу отримують в колбі ємністю 50,0 мл, доводять до риски водою та перемішують. Відбирають аліквотні частини розчину (по 10,00 мл) в чотири мірні колби, розводять водою до риски, перемішують і вимірюють оптичну густину розчинів одним з описаних вище способів (за вказівкою викладача). Концентрацію нікелю в розчинах, які

фотометрували (C_i , мг/л), розраховують за рівнянням ГГ (спосіб I) або за формулою (4.4) (II спосіб). Результати розрахунків заносять до табл. 4.2.

Таблиця 4.2. Результати визначення нікелю в задачі. $\ell=...$, $n=...$, $p=0,95$, $t_{0,95}=...$

№	A_λ , відн. од.	C_i , мг/л	m_i , мг

Розраховують вміст нікелю в розчині задачі (m_i , мг) за формулою: $m_i = C_i \cdot 0,0250 \cdot V_{\text{зад}} / V_a$, де $V_{\text{зад}}$ – об'єм розчину задачі, мл (50,0 мл), V_a – об'єм аліквотної частини (10,00 мл), C_i , мг/л – концентрація нікелю в розчині, який фотометрують. Результати розрахунків заносять до табл. 4.2. Отримані дані обробляють, як зазначено в розділі Статистична обробка результатів визначення. Результати отримують у формі: $m(\text{Ni}), \text{мг} = \bar{m} \pm \Delta m$.

Варіант 2

Визначення Купруму у формі амінного комплексу

Методика диференційного визначення купруму у мідних сплавах (томпак, бронза) базується на реакції утворення амінного комплексу купруму (II), що має смугу поглинання з $\lambda=610$ нм та $\epsilon_{610} = 1,0 \cdot 10^2 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Відносна похибка визначення купруму у такий спосіб не перевищує $\pm 0,2 \%$.

Мета роботи: Застосувати метод диференційної спектрофотометрії при визначенні міді як основи сплаву.

Розчини:

1. Стандартний розчин CuSO_4 , 50,00 мг/мл Cu.
2. Амоніак, 25%-ний.

Посуд:

1. Мірні колби ємністю 25,0 мл (10 шт.) та 50,0 мл (1 шт.).
2. Піпетки з поділками ємністю 1,00, 2,00, 5,00 мл та 10,00 мл.
3. Кювети скляні з $\ell=2,0$ (2 шт.).

Порядок виконання роботи. Готують серію розчинів. Для цього в мірні колби вносять по 4,00, 5,00, 6,00, 7,00, 8,00, 9,00, 10,00 мл розчину CuSO_4 , додають по 10,00 мл розчину амоніаку, перемішують, доводять до риски водою і знову добре перемішують. Вимірюють оптичну густину розчинів при 610 нм (СФ) або $\lambda_{\text{еф}}=590$ нм (ФЕК) одним із описаних нижче способів (за вказівкою викладача).

Спосіб I. Розчин порівняння – розчин № 4. Результати вимірювань заносять до табл. 4.1. Будують градувальний графік для визначення Cu(II) та лінеаризують залежність, як зазначено у варіанті 1.

Спосіб II. Як розчин порівняння використовують розчин № 1. Результати вимірювань заносять до табл. 4.1. Розраховують значення ΔC_i , факторів перерахунку F_i та його середнє арифметичне значення $\bar{F}$ за формулами (4.1), (4.2) та (4.3) відповідно. Результати розрахунків заносять до табл. 4.1.

Визначення купруму в задачі. Задачу отримують в мірній колбі ємністю 50,0 мл. Розбавляють водою до риски, ретельно перемішують. Відбирають аліквотні частини розчину (по 10,00 мл) у чотири мірні колби, додають всі реактиви, як описано вище, і через 10 хв. вимірюють оптичну густину розчинів одним з описаних вище способів (за *вказівкою викладача*). Концентрацію Cu(II) в розчинах, які фотометрували (C_i , мг/л), та його вміст в досліджуваному розчині розраховують, як зазначено у варіанті 1. Результати розрахунків заносять до табл. 4.2. Отримані дані обробляють, як зазначено в розділі Статистична обробка результатів визначення. Результати отримують у формі: $m(\text{Cu}), \text{мг} = \bar{m} + \Delta m$.

Визначення міді у мідному сплаві. Наважку мідного сплаву масою 0,8 – 1,0 г, зважену на аналітичних терезах, розчиняють у 20 мл конц. HNO_3 , кип'ятять до видалення NO_2 , охолоджують, фільтрують розчин, переносять у мірну колбу ємністю 50,0 мл, доводять водою до риски та перемішують. В чотири мірні колби вносять по 10 мл води, аліквотні частини розчину сплаву (5,00 мл), що містять 50 – 175 мг Cu(II) , додають необхідні реактиви та вимірюють оптичну густину розчинів одним з описаних вище способів (за *вказівкою викладача*). Концентрацію купруму в розчинах, які фотометрували (C_i , мг/л), розраховують за рівнянням ГГ або за формулою (4.4) та перераховують на вміст міді у сплаві за формулою: $\omega(\text{Cu}), \% = 100 \cdot C_i \cdot 0.0250 \cdot V_0 / (V_a \cdot m_0)$, де m_0 – маса наважки сплаву (г), V_0 та V_a – об'єм розчину (мл) та його аліквотної частини (мл) відповідно. Отримані дані обробляють, як зазначено в розділі Статистична обробка результатів визначення. Результати отримують у формі: $\omega(\text{Cu}), \% = \bar{\omega} \pm \Delta \omega$.

Варіант 3

Визначення Молибдену у формі тіоціанатного комплексу

В кислому середовищі в присутності відновника Молибден взаємодіє з тіоціанатом з утворення помаранчево-червоного тіоціанатного комплексу Mo(V) з максимумом поглинання при 470 нм ($\epsilon_{\text{max}} = 2,0 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). В присутності Cu(II) реакція прискорюється, а утворений продукт є більш стійким в часі, що позитивно впливає на відтворюваність результатів. Ферум (III) не заважає визначенню молибдену, якщо за умов реакції його відновлення до Fe(II) є повним. Визначенню заважають великі кількості V, Co, Cu, Bi. Вольфрам маскують лимонною чи винною кислотами, а Ti – флуоридом. Метод використовують для визначення молибдену методом

диференційної спектрофотометрії у вольфрамових сплавах при високому його вмісті.

Мета роботи: Фотометричне визначення великих кількостей молібдену у сплаві методом диференційної спектрофотометрії.

Розчини:

1. Натрію молібдат, 0,100 мг/мл Мо. Розчиняють наважку $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ масою 2,5220 г розчиняють у воді з додаванням до неї 1,00 мл конц. HCl . Розчин розбавляють водою в мірній колбі ємністю 1000 мл.
2. Суміш кислот. Змішують 725 мл води, 200 мл концентрованої сульфатної та 50 мл концентрованої хлороводневої кислот.
3. Купруму (II) сульфат, 1 %-ний розчин.
4. Тіосечовина, 5 %-ний розчин.
5. KSCN , 25 %-ний розчин.
6. Розчин сплаву з вмістом 0,100 мг/мл Мо.

Посуд:

1. Мірні колби ємністю 25,0 мл (10 шт.) та 50,0 мл (1 шт.).
2. Піпетки з поділками ємністю 1,00, 2,00, 5,00 мл та 10,00 мл.
3. Кювети кварцові або скляні з $l=1,0$ (2 шт.).

Порядок виконання роботи.

Готують серію розчинів. Для цього в мірні колби вносять по 1,0, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0, 4,5, 5,0, мл розчину натрію молібдату, 9,0 мл суміші кислот, 0,25 мл розчину CuSO_4 , 3,0 мл розчину тіосечовини, 5,0 мл розчину KSCN . Вміст колб доводять водою до риски водою, ретельно перемішують та залишають на 30 хв. Вимірюють оптичну густину розчинів при 470 нм (СФ) чи $\lambda_{\text{эф}}=490$ нм (ФЕК) одним із описаних нижче способів (за вказівкою викладача).

Спосіб I. Як розчин порівняння використовують розчин № 4. Результати вимірювань заносять до табл. 4.1. Будують градувальний графік для визначення купруму (II) та лінеаризують залежність, як зазначено у варіанті 1.

Спосіб II. Як розчин порівняння використовують розчин № 1. Результати вимірювань заносять до табл. 4.1. Розраховують значення ΔC_i , факторів перерахунку F_i та його середнє арифметичне значення $\bar{F}$ за формулами (4.1), (4.2) та (4.3) відповідно. Результати розрахунків заносять до табл. 4.2.

Визначення молібдену в задачі. Задачу отримують в мірній колбі ємністю 50,0 мл. Розбавляють водою до риски, ретельно перемішують. Відбирають аліквотні частини розчину (по 10,00 мл) в чотири мірні колби, додають всі реактиви, як при побудові градувального графіка. Через 30 хв. вимірюють оптичну густину розчинів одним з описаних вище способів (за вказівкою викладача). Концентрацію молібдену в розчинах, які фотометрували (C_i , мг/л), та його вміст в досліджуваному розчині

розраховують, як зазначено у варіанті 1. Результати розрахунків заносять до табл. 4.2. Отримані дані обробляють, як зазначено в розділі Статистична обробка результатів визначення. Результати отримують у формі: $m(\text{Mo}), m\text{g} = \bar{m} \pm \Delta m$.

Контрольні запитання до варіантів 1–3

1. Які метали утворюють тіоціанатні комплекси? Напишіть відповідні рівняння та охарактеризуйте стійкість комплексів.
2. Чи має хромофорні властивості тіоціанат-іон? Відповідь аргументуйте.
3. З якими елементами тіоціанат-іон утворює забарвлені комплекси? Який склад цих комплексних сполук? Яка природа хромофорних властивостей тіоціанатних комплексів металів?
4. У якій спектральній області поглинають забарвлені тіоціанатні комплекси? Які молярні коефіцієнти поглинання для них характерні?
5. Оцініть чутливість визначення елементів у формі тіоціанатних комплексів ($C_{\min}$, моль/л) при максимальній $l=5,0$ см.
6. Вкажіть оптимальні умови визначення молібдену у формі тіоціанатного комплексу. Охарактеризуйте коротко вплив заважаючих речовин та способи його усунення.
7. Тіоціанатний комплекс молібдену утворюється у присутності відновників. Поясніть причину впливу відновника на хромофорні властивості комплексу, спираючись при цьому на відомості щодо електронної будови зовнішніх електронних оболонок атома Mo та його іонів.
8. Які відновники застосовують для відновлення Mo(VI) при його визначенні у формі тіоціанатних комплексів і чому?
9. Іони яких металів утворюють амінні комплекси? Напишіть рівняння відповідних реакцій, охарактеризуйте стійкість.
10. Чи має хромофорні властивості NH_3 ? Відповідь аргументуйте.
11. Які елементи утворюють забарвлені комплекси з амоніаком? Який склад цих комплексних сполук? Чим обумовлені їх хромофорні властивості?
12. У якій спектральній області поглинають забарвлені амінні комплекси? Які молярні коефіцієнти поглинання для них характерні?
13. Оцініть чутливість визначення елементів у формі амінних комплексів ($C_{\min}$, моль/л) при максимальній $l=5,0$ см.
14. Вкажіть оптимальні умови визначення Cu(II) у формі амінного комплексу. Охарактеризуйте заважаючий вплив та способи його усунення.
15. Іони яких металів утворюють забарвлені аквакомплекси? Який склад цих комплексних сполук? Чим обумовлені їхні хромофорні властивості?
16. У якій спектральній області поглинають забарвлені аквакомплекси кобальту (II, III), мангану (II), нікелю (II) та хрому (III)? Які молярні коефіцієнти поглинання характерні для сполук такого типу?

17. Оцініть чутливість визначення елементів у формі аквакомплексів ($C_{\min}$, моль/л) при максимальній $\ell=5,0$ см.
18. Метод диференційної спектрофотометрії застосовують для визначення елементів у розчині при відносно високому вмісті. Які переваги цього підходу порівняно із класичним методом із попереднім розбавленням розчину?

Рекомендована література

1. Marchenko Z., Balcerzak M. Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej. – Warszawa, 1998. – 526 p.
2. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. – М., 1971. – С. 253–260 (Mo), 239 – 251 (Cu).
3. Бабко А.К., Пулипенко А.Т. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. – М., 1968. – С. 240 – 251 (Mo), 255, 256 (Cu).
4. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л., 1986. .200–210.
5. Основы аналитической химии. Практическое руководство: Учеб. Пособие для вузов / Под. ред. акад. Золотова Ю.А. –М., 2001. С. 423 – 427.
6. Малкина Т.Г., Подчайнова В.Н. // Журн. анал. химии. – Т.19, 1964. – С.668. (Cu).

Тема 5

АНАЛІЗ ДВОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ

Застосування в аналізі методів двохвильової та похідної спектрофотометрії дозволяє визначати компоненти суміші безпосередньо в розчині, який фотометрують, без їх попереднього розділення. Методи базуються на застосуванні законів Бугера-Ламберта-Бера та адитивності оптичних густин.

Лабораторна робота 8

Аналіз суміші методом двохвильової спектрофотометрії

Оптична густина суміші речовин (A^λ), які поглинають електромагнітне випромінювання з довжиною хвилі λ і не взаємодіють одна з одною, розраховується за законом адитивності оптичних густин:

$$A^\lambda = \sum_i A_i^\lambda = \ell \cdot \sum k_i \cdot C_i,$$

де A_i^λ – парціальна оптична густина i -ої речовини, k_i та C_i – відповідно питомий коефіцієнт поглинання ($\text{мг} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{л}^{-1}$) та концентрація цієї речовини (мг/л).

В основу кількісного аналізу суміші двох речовин з відомими коефіцієнтами поглинання покладено вимірювання світлопоглинання розчину при двох довжинах хвиль λ_1 та λ_2 (їх називають *аналітичними*) та наступне розв'язання системи двох рівнянь:

$$\begin{cases} A^{\lambda_1} = k_A^{\lambda_1} \cdot C_B \cdot \ell + k_B^{\lambda_1} \cdot C_A \cdot \ell \\ A^{\lambda_2} = k_A^{\lambda_2} \cdot C_B \cdot \ell + k_B^{\lambda_2} \cdot C_A \cdot \ell, \end{cases}$$

де А і В – компоненти суміші.

Важливим моментом для успішного застосування методу двоххвильової спектрофотометрії є правильний вибір аналітичних довжин хвиль. Як λ_1 та λ_2 можна використати довжини хвиль, при яких $k_A^{\lambda_1} - k_B^{\lambda_1}$ та $k_A^{\lambda_2} - k_B^{\lambda_2}$ є максимальними. Значення λ_1 та λ_2 можуть не співпадати з максимумами поглинання речовин. Відносна похибка визначення концентрації компонентів суміші буде мінімальною, якщо при обраних аналітичних довжинах хвиль значення A^{λ_1} і A^{λ_2} лежатимуть в межах 0,1–1,0.

Якщо спектри поглинання компонентів суміші суттєво різняться, обирають λ_1 в області максимуму поглинання одного з компонентів (з якомога більшим значенням k), а λ_2 – на ділянці спектру, де цей компонент практично не поглинає. У такому випадку для визначення концентрації компонентів суміші можна використати крім розрахункового ще й графічний метод.

Мета роботи: Ознайомитись з принципом та можливостями методу двоххвильової спектрофотометрії та застосувати його для визначення компонентів суміші.

Варіант 1

Визначення титану та ванадію у суміші у формі пероксидних комплексів

Мета роботи: Ознайомитись з принципом та можливостями методу двоххвильової спектрофотометрії та застосувати його для визначення титану та ванадію у суміші.

Розчини:

1. Стандартний розчин TiOSO_4 $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л (5 моль/л відносно H_2SO_4).
2. Стандартний розчин V(V) $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л (2 моль/л відносно H_2SO_4). Готують розчиненням наважки NaVO_3 у 2 моль/л H_2SO_4 .
3. Сульфатна кислота, H_2SO_4 (1:4).
4. Водню пероксид, 3%-ний розчин.

Посуд:

1. Мірні колби ємністю 25,0 мл (20 шт.).
2. Піпетки з поділками ємністю 1,00, 2,00, 5,00 мл та 10,00 мл.
3. Кювети скляні з $\ell=2,0$ (2 шт.).

Порядок виконання роботи.

Побудова градувального графіка для визначення ванадію

Готують серію розчинів. Для цього до мірних колб відбирають по 4,00, 5,00, 6,00, 7,00, 8,00, 9,00, 10,00 мл стандартного розчину V(V), додають по 0,20 мл розчину H_2O_2 , по 10,0 мл розчину H_2SO_4 , перемішують, доводять до риски водою і знову добре перемішують. Вимірюють оптичну густину розчинів при λ_1 та λ_2 ($\lambda_1=400$ нм та $\lambda_2=620$ нм (СФ) чи $\lambda_{\text{еф}1}=400$ нм та $\lambda_{\text{еф}2}=590$ нм (ФЕК)). Розчин порівняння містить усі перелічені компоненти, окрім V(V). Результати вимірювань заносять до табл. 5.1.

Побудова градувального графіка для визначення титану

Готують серію розчинів. Для цього до мірних колб відбирають по 0,20, 0,40, 0,80, 1,20, 1,50, 1,70, 2,00 мл стандартного розчину Ti(IV), додають по 0,20 мл розчину H_2O_2 , по 10,0 мл розчину H_2SO_4 , перемішують, доводять до риски водою і знову добре перемішують. Вимірюють оптичну густину розчинів при λ_1 . Розчин порівняння містить усі перелічені компоненти, окрім Ti(IV). Результати заносять до табл. 5.1 (Примітка: компоненти суміші Ti(IV) та V(V) в таблиці позначено А та В відповідно).

Таблиця 5.1. Результати вимірювання оптичної густини розчинів для побудови градувальних графіків. $\text{C}(\text{H}_2\text{SO}_4)=\dots$, $\ell=\dots$

№	V_A , мл	C_{Ti}		А, відн. од. ($\lambda_1=\dots$)	№	V_V , мл	C_V		А, відн.од.	
		моль/л	мг/л				моль/л	мг/л	$\lambda_1=$	$\lambda_2=$

Із застосуванням комп'ютерної програми Origin (версії 5.0 і вище) будують градувальні графіки в координатах A_λ — концентрація елемента, мг/л, для титану — при λ_1 , а для ванадію — при λ_1 та λ_2 . Лінеаризують отриману залежність (з використанням наступних опцій у зазначеній програмі: Analysis: Fit Polinomial: Order=1) та отримують рівняння ГГ вигляду:

$$A_{\lambda 2} = (a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b) C^V, \text{ мг/л, } (R^2=\dots), \quad (5.1)$$

$$A_{\lambda 1} = (a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b) C^V, \text{ мг/л, } (R^2=\dots), \quad (5.2)$$

$$A_{\lambda 1} = (a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b) C^{Ti}, \text{ мг/л, } (R^2=\dots), \quad (5.3)$$

де Δa та Δb – похибки розрахунку вільного члена та тангенса кута нахилу прямої.

Визначення титану та ванадію в суміші. Задачу отримують в мірній колбі ємністю 25,0 мл. Додають до неї 10,00 мл розчину H_2SO_4 , перемішують, доводять до риски водою і знову добре перемішують. В чотири мірні колби відбирають аліквотні частини розчину задачі (5,00 мл), додають всі реактиви, як при побудові градувальних графіків, та вимірюють оптичну густину розчинів при λ_1 ($A_{\lambda 1}$) та λ_2 ($A_{\lambda 2}$). Результати вимірювань заносять до табл. 5.2.

Таблиця 5.2. Результати визначення титану та ванадію в задачі. $l=...$ см, $n=...$, $p=0,95$, $t_{0,95}=...$

№	$A_{\lambda 2}$, відн.од.	C^V , мг/л	m^V , мг	$A_{\lambda 1}$, відн.од.	$A_{\lambda 1}^V$, відн.од.	$A_{\lambda 1}^{II}$, відн.од.	C^{II} , мг/л	m^{II} , мг
Формула		(5.1)			(5.2)	(5.4)	(5.3)	

Розраховують вміст елементів у задачі за наведеною нижче схемою.

Концентрацію $V(V)$ в розчині, що фотометрують (C_i^V , мг/л), розраховують за рівнянням (5.1). Використовуючи рівняння (5.2), розраховують *парціальну оптичну густину ванадію* при λ_1 . Розраховують *парціальну оптичну густину титану* при тій самій довжині хвилі λ_1 :

$$A_{\lambda_1}^{Ti} = A_{\lambda_1} - A_{\lambda_1}^V, \quad (5.4)$$

Концентрацію $Ti(IV)$ у розчині, що фотометрують (C_i^{Ti} , мг/л) розраховують, підставляючи значення $A_{\lambda 1}^{Ti}$ в рівняння (5.3).

Отримані C_i^V та C_i^{Ti} перераховують на вміст елементів у розчині задачі (m_i , мг) за формулою: $m_i = C_i \cdot 0,0250 \cdot V_{зad} / V_a$, де $V_{зad}$ – об'єм розчину задачі, мл (25,0 мл), V_a – об'єм алікотної частини (5,00 мл). Результати заносять до табл. 5.2. Отримані дані обробляють, як зазначено в розділі Статистична обробка результатів визначення. Результати отримують у формі: $m(Ti), мг = \bar{m} \pm \Delta m$ та $m(V), мг = \bar{m} \pm \Delta m$.

Варіант 2

Визначення кобальту та цинку у суміші з піридилазонафтолом

Мета роботи: Ознайомитись з принципом та можливостями методу двохвильової спектрофотометрії та застосувати його для визначення кобальту та цинку у суміші.

Розчини:

1. $ZnSO_4$, $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л на 0,001 н. H_2SO_4 .
2. $CoSO_4$, $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л на 0,001 н. H_2SO_4 .
3. Піридилазонафтол, $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л ацетоновий розчин.
4. Ацетатний буферний розчин з рН 3,0.
5. Розчин H_2O_2 , 3%-ний. (або розчин $KClO_4$).
6. Ацетон.

Посуд:

1. Мірні колби ємністю 25,0 мл (13 шт.), 50 мл (1 шт.).
2. Піпетки з поділками ємністю 1,00, 2,00, 5,00 мл та 10,00 мл.
3. Кювети скляні з $l=2,0$ (2 шт.).

Порядок виконання роботи.

Побудова градуювального графіка для визначення цинку.

Готують серію розчинів. Для цього до мірних колб відбирають по 0,20, 0,50, 0,80, 1,00, 1,50 мл стандартного розчину $ZnSO_4$, додають по 0,10 мл розчину H_2O_2 , 20,00 мл ацетону, 1,00 мл розчину ПАН, 5,00 мл буферного розчину, перемішують, доводять до риски водою і знову добре перемішують. Через 15 хв. вимірюють оптичну густину розчинів при λ_1 та λ_2 ($\lambda_1=550$ нм та $\lambda_2=600$ нм (СФ) або $\lambda_{\text{еф}1}=540$ нм і $\lambda_{\text{еф}2}=590$ нм (ФЕК)). Розчин порівняння містить всі перелічені вище компоненти, окрім $Zn(II)$. Результати заносять до табл. 5.3.

Таблиця 5.3. Дані для побудови градувальних графіків. $l=\dots$ см, pH ...

№	V_{Zn} , мл	C_{Zn}		A, відн. од. ($\lambda_1=$	№	V_{Co} , мл	C_{Co}		A, відн. од.	
		моль/л	мг/л				моль/л	мг/л	$\lambda_1=$	$\lambda_2=$

Побудова градувального графіка для визначення кобальту.

Готують серію розчинів. Для цього до мірних колб відбирають по 0,20, 0,50, 0,80, 1,00, 1,50 мл стандартного розчину $CoSO_4$, додають по 0,10 мл розчину H_2O_2 , 1,00 мл розчину ПАН, 5,00 мл ацетону, 5,00 мл буферного розчину, перемішують, доводять до риски водою і знову добре перемішують. Через 15 хв. вимірюють оптичну густину розчинів при $\lambda_1=550$ нм (СФ) чи $\lambda_{\text{еф}1}=540$ нм (ФЕК). Розчин порівняння містить всі перелічені компоненти, окрім $Co(II)$. Результати заносять до табл. 5.3.

Із застосуванням комп'ютерної програми Origin (версії 5.0 і вище) будують градувальні графіки в координатах A_λ — концентрація елемента, мг/л, де для титану при λ_1 , а для ванадію — при λ_1 та λ_2 . Лінеаризують отриману залежність (з використанням наступних опцій у зазначеній програмі: Analysis: Fit Polinomial: Order=1), отримують рівняння ГГ вигляду:

$$A(\lambda_2) = (a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b)C^{Co}, \text{ мг/л, } (R^2=\dots), \quad (5.5)$$

$$A(\lambda_1) = (a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b)C^{Co}, \text{ мг/л, } (R^2=\dots), \quad (5.6)$$

$$A(\lambda_1) = (a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b)C^{Zn}, \text{ мг/л, } (R^2=\dots), \quad (5.7),$$

де Δa та Δb — похибки розрахунку вільного члена та тангенса кута на хилу прямої.

Визначення цинку та кобальту в суміші. Задачу отримують в мірній колбі ємністю 50,0 мл. Доводять до риски водою і добре перемішують. В три мірні колби відбирають аліквотні частини розчину задачі (10,00 мл), додають всі реактиви, як при побудові градувальних графіків, та вимірюють оптичну густину розчинів при λ_1 ($A_{\lambda 1}$) та λ_2 ($A_{\lambda 2}$). Результати вимірювань заносять до табл. 5.4.

Таблиця 5.4. Результати визначення цинку (II) та кобальту (II) в задачі. $l=\dots$, $n=\dots$, $p=0,95$, $t_{0,95}=\dots$

№	$A_{\lambda 2}$, відн.од.	C^{Co} , мг/л	m^{Co} , мг	$A_{\lambda 1}$, відн. од.	$A_{\lambda 1}^{Co}$, відн.од.	$A_{\lambda 1}^{Zn}$, відн.од.	C^{Zn} , мг/л	m^{Zn} , мг
Формула		(5.5)			(5.6)	(5.8)	(5.7)	

Розраховують вміст елементів у задачі за описаною нижче схемою та заносять результати розрахунків до табл. 5.4.

Концентрацію Co(II) в розчині, що фотометрують (C^{Co}_{i} , мг/л), розраховують за рівнянням (5.5). Використовуючи рівняння (5.6), розраховують *парціальну оптичну густину кобальту* при λ_1 . Розраховують *парціальну оптичну густину цинку* при тій самій довжині хвилі λ_1 :

$$A_{\lambda_1}^{\text{Zn}} = A_{\lambda_1} - A_{\lambda_1}^{\text{Co}}. \quad (5.8)$$

Концентрацію Zn(II) у розчині, що фотометрують (C^{Zn}_{i} , мг/л) розраховують, підставляючи значення $A_{\lambda_1}^{\text{Zn}}$ в рівняння (5.3).

Отримані C^{Co}_{i} та C^{Zn}_{i} перераховують на вміст елементів у розчині задачі (m_i , мг) за формулою: $m_i = C_i \cdot 0,0250 \cdot V_{\text{зад}} / V_a$, де $V_{\text{зад}}$ – об'єм розчину задачі, мл (50,0 мл), V_a – об'єм аліквотної частини, мл (10,00 мл), а результати заносять до табл. 5.4. Отримані дані обробляють, як зазначено в розділі Статистична обробка результатів визначення. Результати отримують у формі: $m(\text{Zn}), \text{мг} = \bar{m} \pm \Delta m$ та $m(\text{Co}), \text{мг} = \bar{m} \pm \Delta m$.

Варіанти 3–6

Визначення барвників у їх двокомпонентній суміші

Мета роботи: Ознайомитись з принципом та можливостями методу двоххвильової спектрофотометрії та застосувати його для визначення барвників у суміші.

Варіант	Компонент А	Компонент В
3	Метилловий фіолетовий	Бриліантовий зелений
4	Метилловий оранжевий	Бриліантовий зелений
5	Бромфеноловий синій	Крезоловий червоний
6	Бромфеноловий синій	Бриліантовий зелений

Розчини:

1. Метилловий фіолетовий, водний розчин, $C_{\text{Мф}}=0,05$ мг/мл.
2. Бриліантовий зелений, водний розчин, $C_{\text{БЗ}}=0,05$ мг/мл.
3. Метилловий оранжевий, водний розчин, $C_{\text{Мф}}=0,05$ мг/мл.
4. Бромфеноловий синій, водний розчин, $C_{\text{Мф}}=0,05$ мг/мл.
5. Крезоловий червоний, водний розчин, $C_{\text{Мф}}=0,05$ мг/мл.

Посуд:

1. Мірні колби ємністю 25,0 мл (18 шт.).
2. Піпетки з поділками ємністю 1,00, 2,00, 5,00 мл та 10,00 мл.
3. Кювети скляні або кварцові з $l=1,0$ (2 шт.).

Порядок виконання роботи.

І. Вибір робочих довжин хвиль. В дві мірні колби вносять аліквотну частину розчинів барвників (по 2,50 мл), доводять до риски

дистильованою водою і перемішують. Реєструють спектри поглинання розчинів барвників в діапазоні довжин хвиль 400 – 650 нм. Результати заносять до табл. 5.5 та представляють у графічній формі $A - f(\lambda)$.

Таблиця 5.5. Світлопоглинання розчинів барвників ($C_A=C_B=5,00$ мг/л)

λ , нм	A_A , відн. од.	A_B , відн. од.	$\Delta A=A_A - A_B$

Розраховують $\Delta A = A_A - A_B$ для кожної λ , нм, результати заносять до табл. 5.5 та представляють у графічній формі $\Delta A - f(\lambda)$. Обирають робочі довжини хвиль λ_1 та λ_2 , що відповідають максимуму та мінімуму на кривій $\Delta A=f(\lambda)$.

II. *Визначення питомих коефіцієнтів поглинання індивідуальних речовин при робочих довжинах хвиль λ_1 та λ_2 .* Готують дві серії розчинів індивідуальних барвників відповідно до табл. 5.6. Вимірюють оптичні густини розчинів кожної серії при λ_1 та λ_2 , заносять результати до табл. 5.6 та розраховують за формулою (5.9) для кожного барвника питомі коефіцієнти поглинання:

$$k_i = \frac{A_i}{C_i \cdot \ell}, \quad (5.9)$$

де C_i –концентрація барвника в розчині (мг/л), ℓ – товщина кювети, см.

Таблиця 5.6. Визначення питомих коефіцієнтів поглинання барвників при $\lambda_1=...$ та $\lambda_2=...$. $\ell =$.

№	V_A , мл	C_A , мг/л	A, відн. од.		k_A		№	V_B , мл	C_B , мг/л	A, відн. од.		k_B	
			λ_1	λ_2	λ_1	λ_2				λ_1	λ_2	λ_1	λ_2
		2,00							2,00				
		5,00							5,00				
		8,00							8,00				
		10,00							10,00				

Отримані значення обробляють, як описано в розділі Статистична обробка результатів визначення, одержують результати: $k_A^{\lambda_1} = \bar{k} \pm \Delta k$, $k_A^{\lambda_2} = \bar{k} \pm \Delta k$, $k_B^{\lambda_1} = \bar{k} \pm \Delta k$, $k_B^{\lambda_2} = \bar{k} \pm \Delta k$. Представляють їх в нормальному вигляді $k = (N \pm \Delta N) \cdot 10^n$.

III. *Перевірка закону адитивності оптичних густин.* Готують серію розчинів відповідно до табл. 5.7. Вимірюють оптичні густини розчинів при λ_1 та λ_2 та результати заносять до табл. 5.7. Туди ж заносять значення оптичних густин, розрахованих за формулою (5.10).

$$A_{\text{розрах}}^{\lambda} = k_A^{\lambda} \cdot C_A \cdot \ell + k_B^{\lambda} \cdot C_B \cdot \ell \quad (5.10)$$

Таблиця 5.7. Перевірка закону адитивності оптичних густин для сумішей барвників ($\lambda_1=...$ нм, $\lambda_2=...$ нм, $\ell =$ см.)

№	V, мл		C, мг/л		A _{λ1} , відн. од.		A _{λ2} , відн. од.	
	A	B	A	B	Вимір.	Розрах.	Вимір.	Розрах.
1			2,00	5,00				
2			4,00	3,00				
3			6,00	1,00				

Якщо результати вимірювань відрізняються від розрахованих менше, ніж на 5 %-ний, то вважають, що закон адитивності оптичних густин виконується.

IV. Визначення концентрацій барвників у суміші. Розчин задачі отримують у мірній колбі та доводять до риски водою. В чотири мірні колби відбирають аліквотні частини розчину (по 5,00 мл) і розбавляють до риски водою. Вимірюють оптичні густини розчину при λ_1 та λ_2 . Результати заносять до табл. 5.8.

Таблиця 5.8. Результати визначення барвників у суміші. $\ell = \dots$ см

№	A, відн. од.		C, мг/л		m, мг	
	λ_1	λ_2	A	B	A	B

Концентрації барвників у суміші розраховують, розв'язуючи систему рівнянь (5.11) та (5.12).

$$\begin{cases} A^{\lambda 1} = k_A^{\lambda} \cdot C_A \cdot \ell + k_B^{\lambda} \cdot C_B \cdot \ell \\ A^{\lambda 2} = k_A^{\lambda} \cdot C_A \cdot \ell + k_B^{\lambda} \cdot C_B \cdot \ell \end{cases} \quad (5.11)$$

$$\quad \quad \quad (5.12)$$

Розраховують вміст барвників у розчині задачі (m_i , мг) за формулою: $m_i = C_i \cdot 0,025 \cdot V_{\text{зад}} / V_a$, де $V_{\text{зад}}$ – об'єм розчину задачі, мл (25,0 мл), V_a – об'єм аліквоти, мл (5,00 мл), Результати розрахунків заносять до табл. 5.8. Отримані дані обробляють, як зазначено в розділі Статистична обробка результатів визначення. Результати отримують у формі: $C, \text{мг/мл} = \bar{C} \pm \Delta C$.

Контрольні запитання до варіантів 1–6

1. Іони яких металів утворюють пероксидні комплекси? Які з них найстійкіші? Напишіть рівняння відповідних реакцій, охарактеризуйте стійкість комплексів. Які з комплексних сполук забарвлені?
2. У якій формі гідрогену пероксид входить до складу пероксидних комплексів? Відповідь аргументуйте.
3. Чи має хромофорні властивості H_2O_2 ? Відповідь аргументуйте. Чим обумовлено хромофорні властивості пероксидних комплексів Ti(IV) та V(V) ? У якій спектральній області вони поглинають, які молярні коефіцієнти поглинання мають?
4. Вкажіть оптимальні умови визначення титану у формі пероксидного комплексу. Охарактеризуйте стійкість комплексу до дії інших комплексоутворювачів та способи усунення стороннього впливу.

5. Оптимальні умови визначення ванадію у формі пероксидного комплексу. Охарактеризуйте стійкість комплексу до дії інших комплексоутворювачів та способи усунення стороннього впливу.
6. Зобразіть схематично на одному графіку спектри поглинання пероксидних комплексів титану та ванадію. При якій довжині хвилі в спектрах знаходять максимуми світлопоглинання?
7. Чи можна усунути заважаючий вплив ванадію при визначенні титану у формі пероксидного комплексу?
8. Чим можна усунути заважаючий вплив титану при визначенні ванадію у формі пероксидного комплексу?
9. Які елементи визначають у формі різнолігандних пероксидних комплексів.
10. Напишіть рівняння реакції утворення комплексних сполук $Zn(II)$ та $Co(III)$ з ПАН при pH 3, враховуючи домінуючу за цих умов протолітичну форму реагенту [7].
11. В якій спектральній області поглинають утворені комплексні сполуки? При якій довжині хвилі в їх спектрах знаходиться максимум поглинання? Які величини молярних коефіцієнтів поглинання в максимумах?
12. Поясніть, як правильно обрати робочі довжини хвиль для фотометричного визначення компонентів суміші методом двоххвильової спектрофотометрії.
13. Сформулюйте закон та наведіть розрахункові формули, що лежать в основі розрахунків концентрацій речовин у суміші методом двоххвильової спектрофотометрії.

Рекомендована література

1. Основы аналитической химии. Практическое руководство: Учеб. Пособие для вузов / Под. ред. акад. Золотова Ю.А. – М., 2001. – С.405–407.
2. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л., 1986. – С.193–197.
3. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. – М., 1968. – С.251 – 255 (Ti, V).
4. Marchenko Z., Balcerzak M. Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej. – Warszawa, 1998. – 526 p.
5. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. – М., 1971. – С.128–138 (V), 393–402 (Ti).
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М., 1989. – 448 с.
7. Иванов А., Фигуровская В.Н., Иванов В.М. // Вестник моск. Ун.–та. Сер.2. Химия. – т.33, №6. – 1992. – С.570 – 574.
8. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М., 1982. – С. 49, 144 – 145 (Co); С. 42, 107–109 (Cu).

Аналіз суміші методом похідної спектрофотометрії

Метод похідної спектрофотометрії базується на зміні форми спектральної кривої при її диференціюванні по довжині хвилі λ . Графічне зображення залежності $dA/d\lambda$ від λ має два екстремуми: максимум, який відповідає максимальному зростанню оптичної густини, та мінімум, який відповідає максимальному зменшенню оптичної густини; $dA/d\lambda=0$ в максимумі поглинання речовини.

За законом Бугера-Ламберта-Бера оптична густина розчину прямо пропорційна концентрації речовини. Така ж прямо пропорційна залежність від концентрації справедлива і для $dA/d\lambda$:

$$\frac{dA}{d\lambda} = C \cdot \ell \cdot \frac{d\varepsilon}{d\lambda}.$$

Якщо закон адитивності справедливий для оптичних густин, то він справедливий і для їх похідних. У випадку двокомпонентної системи (A + B) маємо:

$$\frac{dA}{d\lambda} = C_A \cdot \ell \cdot \frac{d\varepsilon_A}{d\lambda} + C_B \cdot \ell \cdot \frac{d\varepsilon_B}{d\lambda},$$

де C_A та C_B – концентрації компонентів суміші, моль/л, ε_A та ε_B – молярні коефіцієнти поглинання A та B відповідно. Для визначення одного з компонентів в присутності іншого обирають таку довжину хвилі, при якій $dA/d\lambda$ для іншого компоненту дорівнює „0” (в області екстремуму в спектрі цього компоненту), і навпаки. При цьому один з доданків перетворюється на нуль і величина $dA/d\lambda$ залежить від концентрації лише одного з компонентів. Як аналітичний відгук у методі похідної спектрофотометрії використовують величину $|dA/d\lambda|$.

На рис.5.1 наведено, як приклад, графічні зображення похідних спектрів двох серій розчинів реагенту в присутності металів у розчині. З рис. 5.1 видно, що для побудови градуювального графіка для визначення Ca(II) можна обрати довжини хвиль λ_1 або λ'_1 . У такому разі перевагу слід віддати λ_1 , оскільки при цій довжині хвилі тангенс кута нахилу ГГ і, відповідно, чутливість визначення будуть більшими. Відповідний ГГ наведений на рис. 5.2, а отримане рівняння – у підписі до нього. Для побудови градуювального графіка для визначення Ba(II) обирають λ_2 (рис. 5.1), при якій $dA/d\lambda$ для Ca(II) дорівнює нулю.

Для визначення кожного з компонентів у розчині реєструють спектр його поглинання. Визначають значення $dA/d\lambda$ та будують графік залежності $dA/d\lambda=f(\lambda)$. Знаходять $|dA/d\lambda|$ при обраних довжинах хвиль (λ_1 та λ_2) та розраховують концентрацію компонентів суміші у розчині за рівняннями відповідних ГГ.

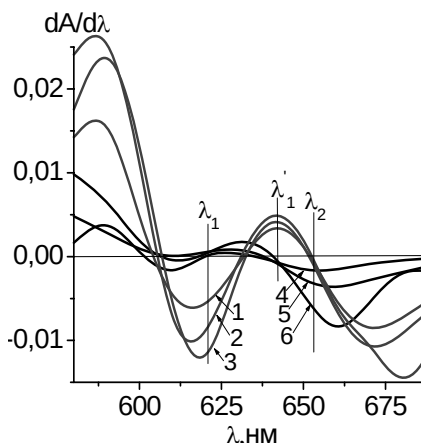


Рис. 5.1. Перша похідна ($dA/d\lambda$) спектрів поглинання розчинів арсеназо III у присутності Ca(II) (1–3) та Ba(II) (4–6). $C_{\text{АрсIII}} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л; pH 6,0. $C_{\text{M}}, 10^{-5}$ моль/л: 3,0 (1, 4), 4,0 (2, 5), 5,0 (3, 6)

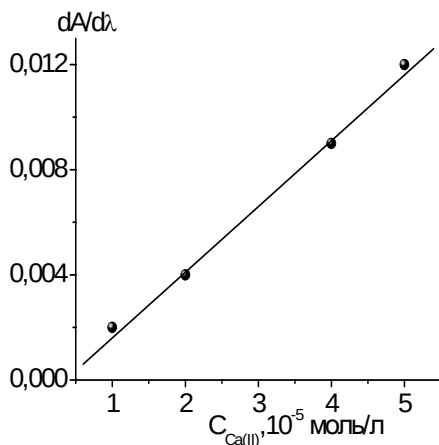


Рис. 5.2. Градувальний графік для визначення Ca(II) в суміші методом похідної спектрофотометрії. $\lambda = 620$ нм.

$dA/d\lambda = (0,025 \pm 0,002) \cdot C_{\text{Ca}}, \text{ мкмоль/л.}$
($R^2 = 0,995$)

Мета роботи: Ознайомитись з особливостями методу похідної спектрофотометрії та застосувати його для визначення компонентів суміші.

Варіант 1

Визначення барію та кальцію в суміші

В основу методики покладено реакцію утворення у розчині комплексних сполук кальцію та барію з арсеназо III при pH 6,0. Спектри поглинання утворених сполук дещо різняться між собою. Застосування методу похідної спектрофотометрії дозволяє проводити безпосереднє визначення Ca(II) та Ba(II) у суміші.

Мета роботи: Ознайомитись з особливостями методу похідної спектрофотометрії на прикладі визначення кальцію та барію в суміші з використанням арсеназо III.

Реагенти та розчини:

1. Барію хлорид, $5,00 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Готують розведенням вихідного 0,05 моль/л розчину.
2. Кальцію хлорид або нітрат, $5,00 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Готують розведенням вихідного 0,05 моль/л розчину.
3. Арсеназо III, $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчин.

- Буферний розчин з $\text{pH}=6,0$ (51,00 мл 0,2 моль/л CH_3COOH і 49,00 мл 0,2 моль/л $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ на кожні 100 мл буферного розчину).

Посуд:

- Мірні колби ємністю 25,0 мл (20 шт.).
- Піпетки з поділками ємністю 1,00, 2,00, 5,00 мл та 10,00 мл.
- Кювети кварцові з $\ell=1,0$ (2 шт.).

Порядок виконання роботи. Для побудови градувальних графіків готують дві серії розчинів. Для цього в мірні колби відбирають по 0,50, 1,00, 1,50, 2,00 та 2,50 мл розчинів кальцію та барію, додають по 5,00 мл розчину арсеназо III, по 3,00 мл буферного розчину і розводять до риски водою. Через 10 хв. реєструють спектри поглинання розчинів у діапазоні довжин хвиль 560 – 700 нм. Розчин порівняння містить всі компоненти, окрім розчинів солей металів. Результати заносять до табл. 5.9

Таблиця 5.9. Поглинання розчинів арсеназо III при різній концентрації барію та кальцію. $\text{pH } 6,0$, $\ell = 1,0$ см.

λ , нм	A_{Ca} , відн. од.					λ , нм	A_{Ba} , відн. од.					λ , нм	X
	$C, 10^{-5}$ моль/л						$C, 10^{-5}$ моль/л						
	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0		1,0	2,0	3,0	4,0	5,0		

Диференціювання спектрів здійснюють математично методом різниць (при $\Delta\lambda = 5$ нм), або графічними методами (програма Origin версії 5.0 і вище). Для побудови градувальних графіків обирають такі довжини хвиль (λ_1 та λ_2), при яких внесок першої похідної іншого елемента є нульовим або не залежить від його концентрації (рис.5.1).

Із застосуванням комп'ютерної програми Origin 5.0 (і вище) будують градувальні графіки в координатах $dA/d\lambda - f(C_M, \text{моль/л})$, де λ_1 та λ_2 – обрані довжини хвиль. Лінеаризують отриману залежність (з використанням наступних опцій у зазначеній програмі: Analysis: Fit Polinomial: Order=1), отримують рівняння ГГ вигляду:

$$dA/d\lambda (\lambda_1) = (a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b) C_{\text{Ca}}, \text{ моль/л, } (R^2 = \dots), \quad (5.13)$$

$$dA/d\lambda (\lambda_2) = (a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b) C_{\text{Ba}}, \text{ моль/л, } (R^2 = \dots), \quad (5.14)$$

де Δa та Δb – похибки розрахунку вільного члена та тангенса кута нахилу прямої.

Визначення кальцію та барію у суміші. Задачу отримують у мірній колбі ємністю 25,0 мл, розбавляють до риски водою та ретельно перемішують. Аліквотну частину розчину (5,00 мл) відбирають у мірну колбу, додають 5,00 мл розчину арсеназо III, 3,00 мл буферного розчину і доводять до риски водою. Через 10 хв. реєструють спектр поглинання розчину у діапазоні довжин хвиль 560 – 700 нм. Розчин порівняння містить всі компоненти, окрім розчинів солей металів. Диференціюють спектр, як описано вище. Знаходять $dA/d\lambda$ при обраних довжинах хвиль.

За значенням $dA/d\lambda(\lambda_1)$ та $dA/d\lambda(\lambda_2)$ з рівнянь (5.13) та (5.14) розраховують відповідно концентрації кальцію (C_{Ca} , моль/л) та барію (C_{Ba} , моль/л) у розчині, що фотометрують. Отримані дані перераховують на вміст елементів у розчині задачі (m , мг) за формулою: $m(Ca), \text{мг} = C_{Ca} \cdot 25,0 \cdot M(Ca)$, $m(Ba), \text{мг} = C_{Ba} \cdot 25,0 \cdot M(Ba)$, де $M(Ca)$ та $M(Ba)$ – молярні маси елементів.

Контрольні запитання

1. Напишіть рівняння реакції Ca(II) та Ba(II) з арсеназо III у розчині при pH 6, враховуючи домінуючу в розчині за цих умов протолітичну форму реагенту.
2. Нарисуйте схематично спектр поглинання арсеназо III та його комплексу з іоном металу. Поясніть наявність в спектрі комплексу двох смуг поглинання в довгохвильовій області.
3. Поясніть, як проводять визначення компонентів суміші методом похідної спектрофотометрії.

Рекомендована література

1. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л., 1986. – С.197–200.
2. Кваракцели Ю.К., Демин Ю.В., Дедков Ю.М. Производная спектрофотометрия в экспресс-анализе. – М., 1995. – 62 с.
3. Саввин С.Б. Органические реагенты группы арсеназо–III. – М., 1971.

Тема 6

ТВЕРДОФАЗНА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ

В основі методу твердофазної спектрофотометрії (ТСФ) покладено безпосереднє вимірювання аналітичного відгуку (ним слугує поглинання або A) у фазі концентрату, отриманого обробкою сорбенту розчином аналіту. Вимірюють поглинання сорбенту у тонкому шарі ($l=0,1$ см) при максимальному наближенні кювети до віконця детектора. При проведенні ТСФ визначень найкращі результати отримують при застосовуванні методу *гетерохроматичної екстраполяції*, при якому вимірювання проводять при двох довжинах хвиль: λ_1 – в області максимального поглинання та λ_2 – у довгохвильовій області, де поглинання адсорбованої речовини практично відсутнє. При такому способі вимірювання вдається найкраще позбутися одного з важливих обмежень методу ТСФ – розсіювання світла високодисперсними зразками. Залежність поглинання зразків у функції $\Delta A = A_{\lambda_1} - A_{\lambda_2}$ від концентрації аналіту у розчині є лінійною, і її використовують як градувальний графік.

Визначення мікрокількостей речовин твердофазно-спектрофотометричним методом

Сорбційне вилучення мікрокількостей речовин з розчину є одним з високоефективних способів підвищення чутливості фотометричної методики. Завдяки високим коефіцієнтам концентрування речовин, простоті та екобезпечності такий спосіб концентрування вигідно відрізняється від інших, зокрема співосадження та екстракції. Поєднання сорбційного концентрування з наступним детектуванням аналітичного відгуку безпосередньо у фазі концентрату дозволяє максимально підвищити чутливість визначення і при цьому значно спростити процедуру аналізу.

Варіант 1

Визначення Фосфору у формі відновленої молібденвмісної гетерополікислоти

В основу методики покладено вилучення фосфату у формі відновленої молібденвмісної ГПК силікагелем, нековалентно модифікованим аліфатичною четвертинною амонієвою сіллю (ЧАС). Методика придатна для визначення фосфору при його вмісті на рівні 1,9 – 124 мкг/л ($MB_p=1,9$ мкг/л).

Вплив сторонніх іонів. В оптимальних умовах визначення визначенню 4 мкмоль/л P(V) не заважають (мкмоль/л): лужні та лужноземельні метали ($\leq 1 \cdot 10^7$), а також NH_4^+ ($\leq 1 \cdot 10^3$), Co^{2+} ($\leq 1,0$), Cu^{2+} (≤ 100), Mn^{2+} (≤ 10), Fe^{3+} (≤ 300), NO_3^- і SO_4^{2-} ($\leq 2 \cdot 10^4$), CO_3^{2-} ($\leq 1 \cdot 10^4$), As (≤ 20) (30ГДК), Si ($\leq 1 \cdot 10^3$) (3ГДК). Методика придатна для визначення фосфора у природних водах.

Мета роботи: Ознайомитись з особливостями методу твердофазної спектрофотометрії (ТСФ) та застосувати його для визначення фосфату.

Реагенти та розчини:

1. Калію дигідрофосфат, $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Наважку KH_2PO_4 масою 0,4393 г розчиняють у воді в колбі ємністю 500,0 мл. Цей розчин містить 0,20 мг фосфору в 1 мл ($6,50 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Робочий розчин готують розбавленням аліквотної частини розчину об'ємом 2,00 мл водою в мірній колбі ємністю 500,0 мл.
2. Молібденовий реактив. Наважку $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ масою 4,7000 г розчиняють у 200,0 мл води в мірній колбі ємністю 500,0 мл, додають 53,00 мл конц. H_2SO_4 і доводять до риски водою. Розчин зберігають у поліетиленовому посуді.
3. Розчин змішаного реагенту готують безпосередньо перед використанням. Наважку 0,260 г аскорбінової кислоти розчиняють у

16,00 мл води в мірній колбі ємністю 50,0 мл та додають 34,0 мл молібденового реактиву. Час зберігання – 2 доби.

- Розчин калію-натрію тартрату, 1,0 моль/л.
- Сорбент, модифікований четвертинною амонієвою сіллю $[(C_nH_{2n+1})_4N]NO_3$ (при $n \geq 10$) з $a_{CHAC} = 25$ мкмоль/г.

Посуд:

- Мірні колби ємністю 25,0 мл (7 шт.)
- Стаканчики ємністю 50 мл
- Піпетки з поділками ємністю 2,00, 5,00 мл та 10,00 мл.
- Піпетка медична (1 шт.).
- Кювети скляні з $l = 0,10$ см (2 шт.).

Прилади:

- Магнітна мішалка.
- Таймер.
- Фотоелектроколориметр КФК-3.

Порядок виконання роботи. Для побудови градуювального графіка готують серію розчинів. Для цього у шість мірних колб вносять по 0,00; 0,20; 0,40; 1,00; 2,00; 3,50; 5,50; 8,00 мл розчину фосфату, додають 5,00 мл розчину змішаного реагенту, доводять водою до загального об'єму 20 мл та витримують 5 хв. Після цього до кожного розчину серії додають 2,50 мл розчину тартрату, доводять до риски водою та перемішують. В шість стаканчиків вносять наважку модифікованого сорбенту (0,125 г), вливають розчини та перемішують суспензії впродовж 5 хв. Розчин декантують, сорбент переносять в кювету, витримують 5 хв. та вимірюють його світлопоглинання у тонкому шарі при 700 нм та 990 нм. Кювету порівняння заповнюють вологим модифікованим сорбентом. Розраховують $\Delta A = A_{700} - A_{990}$. Результати вимірювань та розрахунків заносять до табл. 6.1.

Таблиця 6.1. Дані для побудови градуювального графіка. $C(H_2SO_4) = \dots$, $C(MoO_4^{2-}) = \dots$ (варіанти 1 та 2), $C(SCN^-) = \dots$ (варіанти 3 та 4), $l = \dots$

Варі- ант №	Е	λ_1 , нм	№	V_E , мл	C_E		А, відн. од.		$\Delta A =$ $= A_{\lambda 1} - A_{990}$
					моль/л	мг/л	$\lambda_1 =$	990 нм	
1	P(IV)	700							
2	Si(IV)	690							
3	Co(III)	620							
4	Fe(III)	480							

Із застосуванням комп'ютерної програми Origin (версії 5.0 і вище) будують градуювальний графік в координатах ΔA — концентрація фосфору, мг/л. Лінеаризують отриману залежність (з використанням наступних опцій у зазначеній програмі: Analysis: Fit Polynomial: Order=1), отримують рівняння ГГ вигляду: $\Delta A = (a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b) \cdot C_P$, мг/л, ($R^2 = \dots$), де C_P , мг/л — концентрація фосфору у розчині, який контактував з сорбентом, Δa та Δb — похибки розрахунку вільного члена та тангенса кута нахилу прямої відповідно.

Визначення фосфору у задачі. Здачу отримують в мірній колбі ємністю 50,0 мл. В мірну колбу ємністю 25,0 мл вносять 10,00 мл задачі, додають всі реактиви, як при побудові градуювального графіка. Розчин переносять до стаканчика, де вже міститься наважка модифікованого сорбенту (0,125 г). Перемішують суспензію впродовж 5 хв. Світлопоглинання сорбенту у тонкому шарі вимірюють, як описано при побудові градуювального графіка. Концентрацію $P(V)$ у розчині розраховують за рівнянням ГГ та перераховують на вміст фосфору в розчині задачі (m_p , мкг) за формулою: $m_p = C_p \cdot 0,0250 \cdot V_{зad} / V_a$, де $V_{зad}$ – об'єм розчину задачі, мл (50,0 мл), V_a – об'єм аликвотної частини, мл (10,00 мл), C_p – концентрація фосфору в розчині, розрахована з рівняння ГГ, мг/л.

Варіант 2

Визначення Силіцію у формі відновленої молібдосиліцієвої гетерополікислоти

В основу методики покладено вилучення силіцію у формі відновленої молібдосиліцієвої ГПК силікагелем, нековалентно модифікованим аліфатичною ЧАС. Методика придатна для визначення силіцію при його вмісті на рівні 4–392 мкг/л. $MB_{Si}=3$ мкг/л.

Вплив сторонніх іонів. Визначенню 4 мкмоль/л $Si(IV)$ не заважають (мкмоль/л): лужні та лужноземельні метали ($\leq 1 \cdot 10^7$), а також NH_4^+ ($\leq 1 \cdot 10^3$), Co^{2+} ($\leq 1,0$), Cu^{2+} (≤ 100), Mn^{2+} (≤ 10), Fe^{3+} (≤ 300), NO_3^- та SO_4^{2-} ($\leq 2 \cdot 10^4$), CO_3^{2-} ($\leq 1 \cdot 10^4$), As (≤ 20) (30ГДК), P (≤ 10). Методика придатна для визначення Силіцію у природних водах.

Мета роботи: Ознайомитись з особливостями методу твердофазної спектрофотометрії та застосувати його для визначення силікату.

Реагенти та розчини:

1. Молібденовий реактив. Наважку $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ масою 9,000 г переносять у мірну колбу ємністю 100,0 мл, додають 3,00 мл концентрованої H_2SO_4 , розчиняють, доводять водою до риски та ретельно перемішують. Зберігають розчин у поліетиленовому посуді.
2. Натрію силікат, $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.
3. Сульфатна кислота, 4 моль/л.
4. Розчин аскорбінової кислоти 1 %-ний. Готують розчиненням 0,250 г аскорбінової кислоти у воді у мірній колбі ємністю 25,0 мл.
5. Розчин калію-натрію тартрату, 1,0 моль/л.
6. Сорбент, модифікований четвертинною амонієвою сіллю $[(C_{n+1}H_{2n+1})_4N]NO_3$ (при $n \geq 10$) з $a_{ЧАС}=25$ мкмоль/г.

Посуд:

1. Мірні колби ємністю 25,0 мл (7 шт.)
2. Стаканчики ємністю 50,0 мл.
3. Піпетки з поділками ємністю 2,0, 5,0 мл та 10 мл.
4. Піпетка медична (1 шт.).

7. Кювети скляні з $l=0,10$ см (2 шт.).

Прилади:

4. Магнітна мішалка.
5. Таймер.
6. Фотоелектроколориметр КФК-3.

Порядок виконання роботи. Для побудови градуювального графіка готують серію розчинів. Для цього у шість мірних колб вносять по 0,0; 0,20; 0,40; 1,00; 2,00; 3,50; 5,50; 8,00 мл розчину силікату, додають 2,50 мл розчину молібденового реактиву, доводять водою до загального об'єму ≈ 10 мл та витримують 30 хв. Після цього до кожного розчину додають по 2,00 мл H_2SO_4 , 1,00 мл аскорбінової кислоти, доводять водою до риски, перемішують та залишають на 15 хв. Після цього до розчинів додають по 2,50 мл тартрату та перемішують. В шість стаканчиків вносять наважки модифікованого сорбенту (0,125 г), вливають розчини та перемішують суспензії впродовж 15 хв. Розчин декантують, сорбент переносять в кювету, витримують 5 хв. та вимірюють його світлопоглинання у тонкому шарі при 690 нм та 990 нм. Кювету порівняння заповнюють вологим модифікованим сорбентом. Розраховують $\Delta A = A_{690} - A_{990}$. Результати вимірювань та розрахунків заносять до табл. 6.1. Із застосуванням комп'ютерної програми Origin (версії 5.0 і вище) будують градуювальний графік в координатах ΔA — концентрація силіцію у розчині, мг/л. Лінеаризують отриману залежність (з використанням наступних опцій у зазначеній програмі: Analysis: Fit Polynomial: Order=1), отримують рівняння ГГ вигляду: $\Delta A = (a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b) C_{Si}$, мг/л, ($R^2 = \dots$), де C_{Si} , мг/л — концентрація силіцію у розчині, який контактував з сорбентом, Δa та Δb — похибки розрахунку вільного члена та тангенса кута нахилу прямої відповідно.

Визначення силіцію у задачі. Здачу отримують в мірній колбі ємністю 50,0 мл. В мірну колбу ємністю 25,0 мл вносять 10,00 мл задачі, додають реактиви та витримують певний час, як при побудові градуювального графіка. Розчин переносять до стаканчика, де вже міститься наважка модифікованого сорбенту (0,125 г). Перемішують суспензію впродовж 15 хв. Розчин частково декантують. Світлопоглинання сорбенту вимірюють, як описано вище. Концентрацію Si(IV) у розчині розраховують за рівнянням ГГ та перераховують на вміст його в розчині задачі (m_{Si} , мкг) за формулою: $m_{Si} = C_{Si} \cdot 0,0250 \cdot V_{зд} / V_a$, де $V_{зд}$ — об'єм розчину задачі, мл (50,0 мл), V_a — об'єм аліквотної частини, мл (10,00 мл), C_{Si} — концентрація силіцію в розчині, розрахована з рівняння ГГ, мг/л.

Варіант 3

Визначення Кобальту у формі тіоціанатного комплексу

В основу методики покладено вилучення кобальту у формі тіоціанатного комплексу силікагелем, нековалентно модифікованим

аліфатичною четвертинною амонієвою сіллю. Для ТСФ визначення кобальту $MB=0,01$ мг/л, а лінійність ГГ зберігається в інтервалі концентрації кобальту в розчині $0,05-2,00$ мг/л.

Вплив сторонніх іонів. При $pH=5-7$ і концентрації натрію тіоціанату $(8-10) \cdot 10^{-2}$ моль/л визначенню $Co(II)$ не заважають лужні та лужноземельні метали, а також іони $Fe(II)$, $Mn(II)$, $Zn(II)$, $Ni(II)$ при їх вмісті на рівні ГДК у воді. Гумінові та фульвокислоти на рівні вмісту у поверхневих (насамперед озерній) та артезіанський водах, зв'язують вказані метали у неактивні комплекси і заважають визначенню. Методики придатні для надійного визначення $Co(II)$ у воді, при його вмісті на рівні ГДК ($0,05$ мг/л).

Мета роботи: Ознайомитись з особливостями методу твердофазної спектрофотометрії та застосувати його для визначення кобальту.

Реагенти та розчини:

1. Кобальту (II) сульфат, $0,01$ мг/мл Co ($1,68 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Стандартний розчин кобальту (II), $1,00$ мг/мл, готують розчиненням наважки $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ масою $2,3900$ г у воді з додаванням $1,00$ мл конц. H_2SO_4 в колбі ємністю $500,0$ мл. Робочий розчин готують розбавленням аліквотної частини розчину об'ємом $1,00$ мл водою в мірній колбі ємністю $100,0$ мл.
2. Натрію тіоціанат, $4,0$ моль/л.
3. Сорбент, модифікований четвертинною амонієвою сіллю $[(C_nH_{2n+1})_4N]NO_3$ (при $n \geq 10$) з $a_{сac}=50$ мкмоль/г.

Посуд:

1. Мірні колби ємністю $100,0$ мл (8 шт.)
2. Стаканчики ємністю 200 мл.
3. Піпетки з поділками ємністю $2,0$, $5,0$ мл та 10 мл.
4. Піпетка медична (1 шт.).
5. Кювети скляні з $l=0,10$ см (2 шт.).

Прилади:

1. Магнітна мішалка.
2. Таймер.
3. Фотоелектроколориметр КФК-3.

Порядок виконання роботи. Для побудови градуувального графіка готують серію розчинів. Для цього у мірні колби вносять по 0 ; $0,50$; $1,00$; $2,50$; $5,00$; $7,50$; $10,00$ мл розчину кобальту, додають по $4,00$ мл $NaSCN$, доводять водою до риски. В стаканчики вносять по $0,100$ г модифікованого сорбенту, вливають розчини та перемішують суспензії впродовж 30 хв. Розчини декантують. Переносять сорбент у кювету та вимірюють його світлопоглинання у тонкому шарі при 620 нм. Як сорбент порівняння використовують сорбент № 1. Розраховують $\Delta A = A_{620} - A_{990}$. Результати вимірювань та розрахунків заносять до табл. 6.1.

Із застосуванням комп'ютерної програми Origin 5.0 (і вище) будують градуувальний графік в координатах ΔA — концентрація $Co(II)$ у розчині,

мг/л. Лінеаризують отриману залежність (з використанням наступних опцій у зазначеній програмі: Analysis: Fit Polinomial: Order=1), отримують рівняння ГГ вигляду: $\Delta A = (a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b) C_{Co}$, мг/л, ($R^2 = \dots$), де C_{Co} , мг/л – концентрація Co(II) у розчині, який контактував з сорбентом, Δa та Δb – похибки розрахунку вільного члена та тангенса кута нахилу прямої відповідно.

Визначення кобальту в задачі. Здачу отримують в мірній колбі ємністю 100,0 мл, розбавляють водою до риски та перемішують. До досліджуваного розчину додають 4,00 мл NaSCN та перемішують з 0,100 г сорбенту впродовж 30 хв. Розчин декантують. Вимірюють поглинання вологого сорбенту у тонкому шарі, як описано вище. Концентрацію Co(II) в розчині розраховують за рівнянням ГГ та перераховують на його вміст його в розчині задачі (m_{Co} , мг) за формулою: $m_{Co} = C_{Co} \cdot V_{зad}$, де $V_{зad}$ – об'єм розчину задачі, мл (100,0 мл).

Варіант 4

Визначення феруму у формі тіоціанатного комплексу

В основу методики покладено вилучення феруму у формі тіоціанатного комплексу силікагелем, нековалентно модифікованим аліфатичною четвертинною амонієвою сіллю. Оптимальні умови визначення: pH=0,5–2,5 (при pH>2,5 починається гідроліз Fe(III), а при pH<0,5 – часткове руйнування модифікованої поверхні), концентрація тіоціанату 0,6–1,0 моль/л. Для ТСФ визначення Fe(III) MB=0,002 мг/л, а лінійність ГГ зберігається в інтервалі концентрації Fe(III) 0,006–0,60 мг/л.

Вплив сторонніх іонів. Визначенню не заважають іони лужних та лужноземельних металів, а також іони (кратні кількості) Cu(II), Ni(II) та Co(II) (2), Mn(II)(10), Zn(II)(100), Cl⁻ (5000), SO₄²⁻ (6000), PO₄³⁻ (25).

Мета роботи: Ознайомитись з особливостями тест-методів на прикладі визначення феруму.

Реагенти та розчини:

1. Феруму (III) сульфат, 0,01 мг/мл Fe ($1,78 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Стандартний розчин феруму, 1,00 мг/мл, готують розчиненням наважки FeNH₄(SO₄) $\cdot$ 12H₂O масою 4,3175 г у воді з додаванням 2,50 мл конц. H₂SO₄ в колбі ємністю 500,0 мл. Робочий розчин готують розбавленням аліквотної частини розчину об'ємом 1,00 мл водою в мірній колбі ємністю 100,0 мл.
2. Натрію тіоціанат, 4,0 моль/л.
3. HNO₃, 1,0 моль/л.
4. Сорбент, модифікований четвертинною амонієвою сіллю [(C₁₀H₂₁)₄N]NO₃. ($a_{чAC}$ =50 мкмоль/г).

Посуд:

1. Мірні колби ємністю 50,0 мл (8 шт.)

2. Стаканчики ємністю 100 мл.
3. Піпетки з поділками ємністю 2,0, 5,0 мл та 10 мл.
4. Кювети скляні з $l=0,10$ см (2 шт.).

Прилади:

1. Магнітна мішалка.
2. Секундомір.
3. Фотоелектроколориметр КФК-3.

Порядок виконання роботи. Для побудови градувального графіка готують серію розчинів. Для цього у мірні колби вносять по (0,3–30 мкг) 0; 0,50; 1,00; 2,50; 5,00; 7,50; 10,00 мл розчину феруму, додають по 0,50 мл HNO_3 , 7,50 мл NaSCN , доводять водою до риски. В стаканчики вносять по 0,200 г модифікованого сорбенту, вливають розчини та перемішують суспензії впродовж 30 хв. Розчини декантують. Переносять сорбент у кювету та вимірюють його світлопоглинання у тонкому шарі при 480 нм. Як сорбент порівняння використовують сорбент № 1. Розраховують $\Delta A = A_{480} - A_{990}$. Результати вимірювань заносять до табл. 6.1.

Із застосуванням комп'ютерної програми Origin (версії 5.0 і вище) будують градувальний графік в координатах ΔA — концентрація Fe(III) в розчині, мкг/мл. Лінеаризують отриману залежність (з використанням наступних опцій у зазначеній програмі: Analysis: Fit Polynomial: Order=1), отримують рівняння ГГ вигляду: $A_{480} = (a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b) C_{\text{Fe}}$, мг/л, ($R^2 = \dots$), де де C_{Fe} , мг/л — концентрація Fe(III) у розчині, який контактував з сорбентом, Δa та Δb — похибки розрахунку вільного члена та тангенса кута нахилу прямої відповідно.

Визначення феруму в задачі. Здачу отримують в мірній колбі ємністю 50,0 мл, додають по 0,50 мл HNO_3 , 7,50 мл NaSCN , доводять водою до риски та перемішують. Розчин перемішують з 0,200 г сорбенту впродовж 30 хв. та декантують. Вимірюють світлопоглинання вологого сорбенту у тонкому шарі, як описано вище. Концентрацію Fe(III) в розчині розраховують за рівнянням ГГ та перераховують на вміст його в розчині задачі (m_{Fe} , мг) за формулою: $m_{\text{Fe}} = C_{\text{Fe}} \cdot V_{\text{зад}}$, де $V_{\text{зад}}$ — об'єм розчину задачі, мл (100,0 мл).

Рекомендована література

1. Золотов Ю.А. Тест-методы аналитической химии. М., 2002.
2. Вибрані розділи спецкурсу «Методи молекулярної спектроскопії в аналізі» (Оптичні методи аналізу) для студентів хімічного факультету / О.А.Запорожець. – 2003. – 60 с.
3. Комбіновані спектроскопічні та візуальні тест-методи аналізу: конспект лекцій вибраних розділів спецкурсу „Фотометричні та люмінесцентні методи аналізу” для студентів хімічного факультету / О.А.Запорожець. – К., 2005. – 40 с.

4. Вода. Индикаторные системы / *Островская В.М., Запорожец О.А., Будников Г.К., Чернавская Н.М.* / Под ред. *Арского Ю.М.* – М., 2002. – 256 с.
5. *Запорожец О.А., Гавер О.М., Сухан В.В.* Имобилизованные аналитические реагенты (Обзор) // *Успехи химии.* – 1997. – Т.66, №7. – С.702–712.
6. *Zaporozhets O.A., Nadzhafova O.Yu., Verba V.V., Zinchenko N.M., Sukhan V.V.* Silica gel and cellulose loaded with bis-quaternary ammonium salts as sensitive reagents for iron, bismuth and anionic surfactants determination in water // *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* – 1999. – V.74, № 1–4. – P. 243–254.
7. *Сухан В.В., Савранский Л.И., Запорожец О.А., Наджафова О.Ю., Лантух Г.В.* Сорбционно-фотометрическое определение кобальта с использованием модифицированного силикагеля // *Укр. хим. журн.* – 1992. – Т.58, №11. – С.990–993.
8. *Сухан В.В., Наджафова О.Ю., Запорожец О.А., Савранский Л.И.* Новая тест-система для определения кобальта в воде на уровне ПДК // *Химия и технология воды.* – 1994. – Т.16, №2. – С.139–142.
9. Спосіб тестового визначення заліза (III) у воді: Пат.№ 35725. Україна. МПК 6 G01N30/48/ *Запорожец О.А., Наджафова О.Ю., Сухан В.В.* – № 98031393; заявлено 19.03.1998; Опубл. 16.04.2001., Бюл. № 3.– 6 с.
10. Спосіб сорбційно-спектрофотометричного визначення заліза (Ш) у воді: Пат. № 39785. Україна. МПК 6 G01N30/48/ *Запорожец О.А., Наджафова О.Ю., Величко Г.С., Сухан В.В.* – № 98031392; заявлено 19.03.1998; Надрук. 15.06.2001, Бюл. № 5. – 5 с.
11. Спосіб тестового визначення кобальту в воді: Пат. № 27835. Україна. МПК С 01 N 33/52, 5/04/ *Сухан В.В., Запорожец О.А., Наджафова О.Ю.* – №94012869; заявлено 21.01.94; Надрук. 16.10.2000., Бюл.№ 5. – 4 с.

Тема 7

ТЕСТ-МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Візуальне спостереження за зміною забарвлення індикаторної системи (у готовій до застосування мікро формі) під дією визначуваних речовин впродовж десятиліть застосовують для швидкого якісного та напівкількісного аналізу в польових та екстремальних умовах. При проведенні аналізу тест-методом виключені операції приготування та дозування речовин та розчинів (вони входять у дозований формі до складу *тест-засобу*), а визначення проводить некваліфікований персонал (*тест-засіб* супроводжує детальна інструкція) за відсутності лабораторного обладнання.

Визначення мікрокілЬкоостей речовин візуальним тест-методом

Варіант 1

Визначення фосфору у формі відновленої молібденвмісної гетерополікислоти

В основу методики покладено вилучення фосфату у формі відновленої молібденвмісної ГПК силікагелем, нековалентно модифікованим аліфатичною четвeртинною амонієвою сіллю. Методика придатна для визначення фосфору при його вмісті на рівні 2,2–248 мкг/л ($MB_p=2,2$ мкг/л).

Вплив сторонніх іонів. В оптимальних умовах визначення визначенню фосфору не заважають (мкмоль/л): лужні та лужноземельні метали ($\leq 1 \cdot 10^7$), а також NH_4^+ ($\leq 1 \cdot 10^3$), Co^{2+} (≤ 1.0), Cu^{2+} (≤ 100), Mn^{2+} (≤ 10), Fe^{3+} (≤ 300), NO_3^- та SO_4^{2-} ($\leq 2 \cdot 10^4$), CO_3^{2-} ($\leq 1 \cdot 10^4$), As (≤ 20) (30ГДК), Si ($\leq 1 \cdot 10^3$) (3ГДК). Методика придатна для визначення Фосфору у природних водах.

Мета роботи: Ознайомитись з особливостями тест-методів на прикладі визначення фосфату.

Реагенти та розчини:

1. Калію дигідрофосфат, $2,50 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Наважку KH_2PO_4 масою 0,4393 г розчиняють у воді в колбі ємністю 500,0 мл. Цей розчин містить 0,20 мг фосфору в 1 мл ($6,50 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Робочий розчин готують розбавленням аліквотної частини розчину об'ємом 2,00 мл водою в мірній колбі ємністю 500,0 мл.
2. Молібденовий реактив. Наважку $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ масою 4,7000 г розчиняють у 200,0 мл води в мірній колбі ємністю 500,0 мл, додають 53 мл конц. H_2SO_4 і доводять до риски водою. Розчин зберігають у поліетиленовому посуді.
3. Аскорбінова кислота кваліфікації «ч»
4. Розчин змішаного реагенту готують безпосередньо перед використанням. Наважку 0,260 г аскорбінової кислоти розчиняють у 16,0 мл води в мірній колбі ємністю 50,0 мл та додають 34,0 мл молібденового реактиву. Час зберігання – 2 доби.
5. Розчин калію-натрію тартрату, 1 моль/л.
6. Сорбент, модифікований четвeртинною амонієвою сіллю $[C_nH_{2n+1}_4N]NO_3$ (при $n \geq 10$) з $a_{ЧAC}=25$ мкмоль/г.

Посуд:

1. Мірні колби ємністю 25 мл (7 шт.)
2. Стаканчики ємністю 50 мл
3. Піпетки з поділками ємністю 2,0, 5,0 мл та 10 мл.

Прилади:

1. Магнітна мішалка.
2. Таймер або пісочний годинник на 5 хв.

Порядок виконання роботи. Для отримання візуальної тест-шкали для визначення фосфору у шість мірних колб вносять по 0,0; 0,2; 0,4; 1,0; 2,0; 3,5; 5,5; 8,0 мл розчину фосфату, додають 5,00 мл розчину змішаного реагенту, доводять водою до загального об'єму 20 мл та витримують 5 хв. Після цього до кожного розчину серії додають 2,50 мл розчину тартрату, доводять до риски водою та перемішують. В шість стаканчиків вносять по 0,125 г модифікованого сорбенту, вливають розчини та перемішують суспензії впродовж 5 хв. Розчини декантують, сорбенти використовують як кольорову шкалу (табл.7.1.).

Таблиця 7.1. Дані для отримання кольорової тест-шкали для визначення фосфату

№	$V(\text{PO}_4^{3-})$, мл	$C(\text{PO}_4^{3-})$, моль/л	C_P , мкг/л

Визначення фосфору у задачі. Здачу отримують в мірній колбі ємністю 50,0 мл. В мірну колбу ємністю 25,0 мл вносять 10,00 мл задачі, додають 5,00 мл змішаного реагенту та витримують 5 хв. Після цього додають 2,50 мл розчину тартрату та доводять водою до риски. Розчин переносять до стаканчика, де вже міститься наважка модифікованого сорбенту (0,125 г). Перемішують суспензію впродовж 5 хв. Розчин частково декантують. Концентрацію фосфору у розчині визначають, порівнюючи забарвлення сорбенту з кольоровою шкалою. Результати визначення заносять до табл.7.2.

Таблиця 7.2. Результати тест-визначення фосфору у розчині. $N=...$, $p=0,95$, $t_{0,95}=...$

Спостерігач №	1	2	3	4	5	6	7	8
Знайдено Р, мкг/л								
m_P , мкг								
$m(P)$, мкг = $\bar{m} \pm \Delta m$								

Вміст $P(V)$ у розчині (m_P , мкг) розраховують за формулою: $m_P = C_P \cdot V_{\text{зад}}$, де $V_{\text{зад}}$ – об'єм розчину задачі, мл (50,0 мл). Результати тест-визначення усереднюють в межах групи та представляються у формі: $m(P)$, мкг = $\bar{m} \pm \Delta m$, де $\bar{m} = \frac{\sum m_i}{N}$, а N – кількість спостерігачів.

Варіант 2

Визначення силікату у формі відновленої молібдосиліцієвої гетерополікислоти

В основу методики покладено вилучення силіцію у формі відновленої молібдосиліцієвої ГПК силікагелем, нековалентно модифікованим аліфатичною ЧАС. Методика придатна для визначення силіцію при його вмісті на рівні 4–392 мкг/л. $MB_{Si}=3$ мкг/л.

Вплив сторонніх іонів. Визначенню 4 мкмоль/л Si(IV) не заважають (мкмоль/л): лужні та лужноземельні метали ($\leq 1 \cdot 10^7$), а також NH_4^+ ($\leq 1 \cdot 10^3$), Co^{2+} (≤ 1.0), Cu^{2+} (≤ 100), Mn^{2+} (≤ 10), Fe^{3+} (≤ 300), NO_3^- та SO_4^{2-} ($\leq 2 \cdot 10^4$), CO_3^{2-} ($\leq 1 \cdot 10^4$), As (≤ 20) (ЗОГДК), P (≤ 10). Методика придатна для визначення Силіцію у природних водах.

Мета роботи: Ознайомитись з особливостями тест-методів на прикладі визначення силікату.

Реагенти та розчини:

1. Молібденовий реактив. Наважку $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ масою 7,500 г переносять у мірну колбу ємністю 100 мл, додають 10,0 мл концентрованої H_2SO_4 , розчиняють, доводять водою до риски та ретельно перемішують. Зберігають розчин у поліетиленовому посуді.
2. Натрію силікат, $2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.
3. Сульфатна кислота, 4 моль/л.
4. Розчин аскорбінової кислоти 1 %-ний. Готують розчиненням 0,250 г аскорбінової кислоти у воді у мірній колбі ємністю 25,00 мл.
5. Розчин калію-натрію тартрату, 1 моль/л.
6. Сорбент, модифікований четвертинною амонієвою сіллю $[(C_nH_{2n+1})_4N]NO_3$ (при $n \geq 10$) з $a_{ЧАС}=25$ мкмоль/г.

Посуд:

1. Мірні колби ємністю 25,0 мл (7 шт.)
2. Стаканчики ємністю 50,0 мл.
3. Піпетки з поділками ємністю 2,0, 5,0 мл та 10 мл.

Прилади:

1. Магнітна мішалка.
2. Таймер або пісочний годинник на 15 хв.

Порядок виконання роботи. Для отримання візуальної тест-шкали для визначення силіцію у шість мірних колб вносять по 0,0; 0,2; 0,4; 1,0; 2,0; 3,5; 5,5; 8,0 мл розчину силікату, додають 1,00 мл розчину молібденового реактиву, доводять водою до загального об'єму ≈ 10 мл та витримують 30 хв. Після цього до кожного розчину додають по 2,00 мл H_2SO_4 , 1,00 мл аскорбінової кислоти, доводять водою до риски, перемішують та залишають на 15 хв. Після цього до розчинів додають по 2,5 мл тартрату та перемішують. В шість стаканчиків вносять по 0,125 г

модифікованого сорбенту, вливають розчини та перемішують суспензії впродовж 15 хв. Розчин декантують, сорбенти використовують як кольорову шкалу (табл.7.3).

Таблиця 7.3. Дані для отримання кольорової тест-шкали для визначення Силіцію

№	$V(\text{SiO}_3^{2-})$, мл	C_{Si} , моль/л	C_{Si} , мкг/л

Тест-визначення силіцію. Здачу отримують в мірній колбі ємністю 50,0 мл. В мірну колбу ємністю 25,0 мл вносять 10,00 мл задачі, додають всі реактиви, як при отриманні тест-шкали. Розчин переносять до стаканчика, де вже міститься 0,125 г модифікованого сорбенту. Перемішують впродовж 15 хв. Розчин частково декантують. Концентрацію силіцію у розчині визначають, порівнюючи забарвлення сорбенту з кольоровою шкалою. Результати визначення заносять до табл. 7.4.

Таблиця 7.4. Результати тест-визначення силіцію у розчині. $N=...$, $p=0,95$, $t_{0,95}=...$

Спостерігач №	1	2	3	4	5	6	7	8
Знайдено Si, мкг/л								
m_{Si} , мкг								
$m(\text{Si}), \text{мкг} = \bar{m} \pm \Delta m$								

Вміст Si(IV) у розчині (m_p , мкг) розраховують за формулою: $m_p = C_p \cdot V_{\text{зад}}$, де $V_{\text{зад}}$ – об'єм розчину задачі, мл (50,0 мл). Результати тест-визначення усереднюють в межах групи та представляються у формі:

$m(\text{Si}), \text{мкг} = \bar{m} \pm \Delta m$, де $\bar{m} = \frac{\sum m_i}{N}$, а N – кількість спостерігачів.

Варіант 3

Визначення кобальту у формі тіоціанатного комплексу

В основу методики покладено вилучення кобальту у формі тіоціанатного комплексу силікагелем, нековалентно модифікованим аліфатичною четвертинною амонієвою сіллю. Для тест-визначення кобальту у такий спосіб МВ дорівнює 0,03 мг/л.

Вплив сторонніх іонів. При $\text{pH}=5-7$ і концентрації натрію тіоціанату $(8-10) \cdot 10^{-2}$ моль/л визначенню Co(II) не заважають лужні та лужноземельні метали, а також іони Fe(II) , Mn(II) , Zn(II) , Ni(II) при їх вмісті на рівні ГДК у воді. Гумінові та фульвокислоти на рівні вмісту у поверхневих (насамперед озерній) та артезіанський водах, зв'язують вказані метали у неактивні комплекси і заважають визначенню. Методики придатні для надійного

визначення Co(II) у воді, при його вмісті на рівні ГДК (0,05 мг/л).

Мета роботи: Ознайомитись з особливостями тест-методів на прикладі визначення кобальту.

Реагенти та розчини:

1. Кобальту (II) сульфат, 0,01 мг/мл Co ($1,68 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Стандартний розчин кобальта, 1 мг/мл, готують розчиненням наважки $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ масою 2,3900 г у воді з додаванням 1,00 мл конц. H_2SO_4 в колбі ємністю 500,0 мл. Робочий розчин готують розбавленням аліквотної частини розчину об'ємом 1,00 мл водою в мірній колбі ємністю 100,0 мл.
2. Натрію тіоціанат, 4,0 моль/л.
3. Сорбент, модифікований четвертинною амонієвою сіллю $[(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{N}]\text{NO}_3$ (при $n \geq 10$) з $a_{\text{чАС}} = 50$ мкмоль/г.

Посуд:

1. Мірні колби ємністю 100,0 мл (8 шт.)
2. Стаканчики ємністю 200 мл.
3. Піпетки з поділками ємністю 2,0, 5,0 мл та 10 мл.
4. Піпетка медична (1 шт.)
5. Кювети скляні з $l = 0,10$ см (2 шт.).

Прилади:

1. Магнітна мішалка.
2. Секундомір.
3. Фотоелектроколориметр КФК-3.

Порядок виконання роботи. Для отримання візуальної тест-шкали для визначення кобальту у мірні колби вносять по 0; 0,50; 1,00; 2,50; 5,00; 7,50; 10,00 мл розчину кобальту, додають по 4,00 мл NaSCN , доводять водою до риски. В стаканчики вносять по 0,100 г модифікованого сорбенту, вливають розчини та перемішують суспензії впродовж 30 хв. Розчини декантують, сорбенти використовують як кольорову шкалу (табл.7.5). Шкала не змінює своїх властивостей впродовж більш одного року.

Таблиця 7.5. Дані для отримання кольорової тест-шкали для визначення кобальту (II)

№ розчину	V_{Co} , мл	C_{Co} , мкг/л

Визначення кобальту в задачі. Здачу отримують в мірній колбі ємністю 100,0 мл, розбавляють водою до риски та перемішують. До досліджуваного розчину додають 4,00 мл NaSCN та перемішують з 0,100 г сорбенту впродовж 30 хв. Розчин декантують. Концентрацію кобальту у розчині визначають, порівнюючи забарвлення сорбенту з кольоровою шкалою. Результати визначення заносять до табл.7.6.

Таблиця 7.6. Результати тест-визначення кобальту (II) у розчині. $N=...$, $p=0,95$, $t_{0,95}=...$

Спостерігач №	1	2	3	4	5	6	7	8
Знайдено Co , мкг/л								
m_{Co} , мкг								
$m(Co)$, мкг = $\bar{m} \pm \Delta m$								

Вміст кобальту (II) у розчині (m_{Co} , мкг) розраховують за формулою: $m_p = C_p \cdot V_{зад}$, де $V_{зад}$ – об'єм розчину задачі, мл (100,0 мл). Результати тест-визначення усереднюють в межах групи та представляються у формі:

$m(Co)$, мкг = $\bar{m} \pm \Delta m$, де $\bar{m} = \frac{\sum m_i}{N}$, а N – кількість спостерігачів.

Варіант 4

Визначення феруму у формі тіоціанатного комплексу

В основу методики покладено вилучення феруму у формі тіоціанатного комплексу силікагелем, нековалентно модифікованим аліфатичною четвертинною амонієвою сіллю. Оптимальні умови визначення: $pH=0,5-2,5$ (при $pH>2,5$ починається гідроліз $Fe(III)$, а при $pH<0,5$ – часткове руйнування модифікованої поверхні), концентрація тіоціанату 0,6–1,0 моль/л. Для тест-визначення феруму у такий спосіб $MB_{Fe}=2$ мкг/л.

Вплив сторонніх іонів. Визначенню не заважають іони лужних та лужноземельних металів, а також іони (кратні кількості) $Cu(II)$, $Ni(II)$ та $Co(II)$ (2), $Mn(II)$ (10), $Zn(II)$ (100), Cl^- (5000), SO_4^{2-} (6000), PO_4^{3-} (25) .

Мета роботи: Ознайомитись з особливостями тест-методів на прикладі визначення феруму.

Реагенти та розчини:

1. Феруму (III) сульфат, 0,01 мг/мл Fe ($1,78 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Стандартний розчин феруму, 1,00 мг/мл, готують розчиненням наважки $FeNH_4(SO_4) \cdot 12H_2O$ масою 4,3175 г у воді з додаванням 2,50 мл конц. H_2SO_4 в колбі ємністю 500,0 мл. Робочий розчин готують розбавленням аліквотної частини розчину об'ємом 1,00 мл водою в мірній колбі ємністю 100,0 мл.
2. Натрію тіоціанат, 4,0 моль/л.
3. HNO_3 , 1,0 моль/л.
4. Сорбент, модифікований четвертинною амонієвою сіллю $[(C_nH_{2n+1})_4N]NO_3$ (при $n \geq 10$) з $a_{чAC}=50$ мкмоль/г.

Посуд:

1. Мірні колби ємністю 50,0 мл (8 шт.)
2. Стаканчики ємністю 100 мл.
3. Піпетки з поділками ємністю 2,0, 5,0 мл та 10 мл.
4. Кювети скляні з $l=0,10$ см (2 шт.).

Прилади:

4. Магнітна мішалка.
5. Секундомір.
6. Фотоелектроколориметр КФК-3 (для ТСФ-визначення).

Порядок виконання роботи. Для отримання візуальної тест-шкали для визначення феруму в мірні колби вносять по (0,3–30 мкг) 0; 0,50; 1,00; 2,50; 5,00; 7,50; 10,00 мл розчину феруму, додають по 0,50 мл HNO_3 , 7,50 мл NaSCN , доводять водою до риски. В стаканчики вносять по 0,200 г модифікованого сорбенту, вливають розчини та перемішують суспензії впродовж 30 хв. Розчини декантують, сорбенти використовують як кольорову шкалу. Шкала не змінює своїх властивостей впродовж року.

Таблиця 7.7. Дані для отримання кольорової тест-шкали для визначення феруму (III)

№ розчину	V_{Fe} , мл	C_{Fe} , мкг/л

Визначення феруму в задачі. Здачу отримують в мірній колбі ємністю 50,0 мл, додають по 0,50 мл HNO_3 , 7,50 мл NaSCN , доводять водою до риски та перемішують. Розчин перемішують з 0,200 г сорбенту впродовж 30 хв. та декантують. Концентрацію Fe(III) у розчині визначають, порівнюючи забарвлення сорбенту з кольоровою шкалою. Результати визначення заносять до табл.7.8,

Таблиця 7.8. Результати тест-визначення феруму (III) у розчині. $N=...$, $p=0,95$, $t_{0,95}=...$

Спостерігач №	1	2	3	4	5	6	7	8
Знайдено Fe , мкг/л								
m_{Fe} , мкг								
$m(\text{Fe}), \text{мкг} = \bar{m} \pm \Delta m$								

Вміст феруму (III) у розчині (m_{Fe} , мкг) розраховують за формулою: $m_{\text{Fe}} = C_{\text{Fe}} \cdot V_{\text{зad}}$, де $V_{\text{зad}}$ – об'єм розчину задачі, мл (100,0 мл). Результати тест-визначення усереднюють в межах групи та представляються у формі:

$m(\text{Fe}), \text{мкг} = \bar{m} \pm \Delta m$, де $\bar{m} = \frac{\sum m_i}{N}$, а N – кількість спостерігачів.

Рекомендована література

1. Вибрані розділи спецкурсу «Методи молекулярної спектроскопії в аналізі» (Оптичні методи аналізу) для студентів хімічного факультету / *О.А.Запорожець*. – 2003. – 60 с.
2. Комбіновані спектроскопічні та візуальні тест-методи аналізу: конспект лекцій вибраних розділів спецкурсу «Фотометричні та люмінесцентні методи аналізу» для студентів хімічного факультету / *О.А.Запорожець*. – К., 2005. – 40 с.
3. Вода. Индикаторные системы / *Островская В.М., Запорожец О.А., Будников Г.К., Чернавская Н.М.* / Под ред. *Арского Ю.М.* – М., 2002. – 256 с.
4. *Запорожец О.А., Гавер О.М., Сухан В.В.* Имобилизованные аналитические реагенты (Обзор) // *Успехи химии*. – 1997. – Т.66, №7. – С.702–712.
5. *Zaporozhets O.A., Nadzhafova O.Yu., Verba V.V., Zinchenko N.M., Sukhan V.V.* Silica gel and cellulose loaded with bis-quaternary ammonium salts as sensitive reagents for iron, bismuth and anionic surfactants determination in water // *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* – 1999. – V.74, № 1–4. – P. 243–254.
6. *Сухан В.В., Савранский Л.И., Запорожец О.А., Наджафова О.Ю., Лантух Г.В.* Сорбционно-фотометрическое определение кобальта с использованием модифицированного силикагеля // *Укр. хим. журн.* – 1992. – Т.58, №11. – С.990–993.
7. *Сухан В.В., Наджафова О.Ю., Запорожец О.А., Савранский Л.И.* Новая тест-система для определения кобальта в воде на уровне ПДК // *Химия и технология воды*. – 1994. – Т.16, №2. – С.139–142.
8. Спосіб тестового визначення заліза (III) у воді: Пат.№ 35725. Україна. МПК 6 G01N30/48/ *Запорожець О.А., Наджафова О.Ю., Сухан В.В.* – № 98031393; заявлено 19.03.1998; Опубл. 16.04.2001., Бюл. № 3.– 6 с.
9. Спосіб сорбційно-спектрофотометричного визначення заліза (Ш) у воді: Пат. № 39785. Україна. МПК 6 G01N30/48/ *Запорожець О.А., Наджафова О.Ю., Величко Г.С., Сухан В.В.* – № 98031392; заявлено 19.03.1998; Надрук. 15.06.2001, Бюл. № 5. – 5 с.
10. Спосіб тестового визначення кобальту в воді: Пат. № 27835. Україна. МПК С 01 N 33/52, 5/04/ *Сухан В.В., Запорожець О.А., Наджафова О.Ю.* – №94012869; заявлено 21.01.94; Надрук. 16.10.2000., Бюл.№ 5. – 4 с.

Тема 8 ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

Лабораторна робота 12

Визначення оптичних характеристик люмінесцентних індикаторів

Мета роботи: Перевірка правила дзеркальної симетрії на прикладі родаміну 6Ж.

Розчини: Стандартний розчин родаміну 6Ж, 1 мг/л.

Посуд та обладнання:

1. Кювети скляні з $\ell=2,0$ (2 шт.).
2. Спектрофлуориметр

Порядок виконання роботи.

Вимірюють інтенсивність флуоресценції стандартного розчину родаміну 6Ж у діапазоні довжин хвиль 480 – 620 нм і визначають положення λ_{max}^f люмінесценції. На основі виміряного спектру флуоресценції та спектру поглинання розчину родаміну 6Ж, що наведений у табл. 8.1.

Таблиця 8.1. Спектри поглинання та люмінесценції розчину родаміну 6Ж. $C=1$ мг/л. $\ell=1,0$ см.

λ , нм	A, відн.од.	λ , нм	A, відн.од.	λ , нм	I, відн.од.	λ , нм	I, відн.од.
440	0,040	515	1,300				
450	0,080	520	1,480				
460	0,150	525	1,540				
470	0,260	530	1,441				
480	0,450	535	1,250				
490	0,650	540	0,700				
500	0,820	550	0,240				
510	1,060	560	0,040				

Будують на одному графіку *нормовані спектри поглинання і флуоресценції* індикатора відповідно у координатах $\varepsilon/\nu=f(\nu)$ і $I/\nu^4=f(\nu)$. За точкою перетину спектрів визначають значення ν_0 .

Перевіряють виконання правила дзеркальної симетрії, побудувавши графік залежності $\Delta\nu=\nu_a-\nu_f$, де ν_a і ν_f – частоти поглинання та флуоресценції відповідно (10^{12} с⁻¹). Правило дзеркальної симетрії виконується, якщо тангенс кута нахилу прямої дорівнює ~ 2 .

**Титриметричний аналіз. Визначення точки кінця титрування
люмінесцентним методом**

Флуоресцентні індикатори – це органічні речовини, які при опроміненні збуджуючим світлом змінюють забарвлення флуоресценції поблизу або у точці еквівалентності. Найчастіше флуоресцентні індикатори застосовують у методі нейтралізації. Кислотно-основні флуоресцентні індикатори характеризуються різними флуоресцентними властивостями в іонізованій й молекулярній формах і характеризуються певним інтервалом рН переходу (зміни) кольору індикатора. Такі індикатори часто мають вузький інтервал переходу кольору, що підвищує точність титриметричного визначення.

Мета роботи: Ознайомитись із особливостями застосування флуоресцентних (Фл) індикаторів у титриметрії.

Розчини: Розчини флуоресцентних індикаторів (табл. 8.2)

Таблиця 8.2. Характеристики кислотно-основних Фл індикаторів

Фл індикатор	Інтервал рН	Колір Фл – Колір Флуоресценції
Бензофлавін	0,3–1,7	Жовтий – зелений
4-Етоксакридин	1,4–3,2	Зелений — синій
Ескулін	1,5–2,0	Немає – блакитний
Флоксин	2,0–4,0	Немає – жовто-гарячий
Саліцилова кислота	2,5–4,0	Немає – темно-синій
Еозин	2,5–4,5	Немає – жовто-зелена
2-Нафтіламін	2,8–4,4	Немає – фіолетовий
Диметилнафтейродин	3,2–3,8	Ліловий – помаранчевий
1-Нафтіламін	3,4–4,8	Немає – синій
1-Нафтіламін	12,0–13,0	Синій – немає
Флуоресцеїн	4,0–5,0	Рожево-зелений – зелений
Хінін	3,8–6,1	Блакитний – фіолетовий
Хінін	9,5–10,5	Фіолетовий – немає
Акридин	4,8–6,6	Зелений – фіолетово-синій
β-Нафтохінолін	5,0–8,0	Синій – немає
Хромотропова	6,0–7,0	Немає – синя
2-Нафтол	7,0–8,5	Блакитний – синьо-фіолетовий
Морін	8,0–9,8	Немає – зелений
Кумарін	9,8–12,0	Немає – блідо-зелений
Нафтіонова кислота	11,5–14,0	Фіолетово-синій – блакитно-зелений

Посуд та обладнання:

1. Бюретка
2. Мірні піпетки

3. Конічні колби
4. Титрувальний столик із закріпленою над ним ртутною лампою.
5. Кювети прямокутні скляні з $l=2,0$ (2 шт.)
6. Флуориметр

Порядок виконання роботи. Титрування аналізованого робочим розчином здійснюють загальноприйнятим у титриметрії способом. За ходом титрування слідкують, спостерігаючи флуоресценцією розчину, що титрують, візуально або флуориметрично.

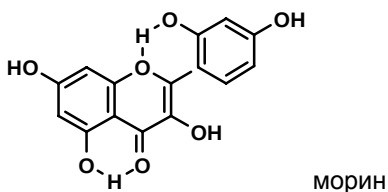
При візуальному детектуванні точки кінця титрування (за появою чи зникненням флуоресценції, або зміною її забарвлення) титрування проводять у затемненому приміщенні при опроміненні розчину, що титрують, збуджуючим світлом.

При флуоресцентному способі отримують криву титрування у координатах „інтенсивність флуоресценції - об'єм титранту, мл”. Положення кінцевої точки титрування знаходять екстраполяцією точки перетину лінійних відрізків кривої титрування в діапазоні зміни її нахилу.

Лабораторна робота 14

Флуориметричне визначення Цирконію морином

Для визначення Цирконію використовують природні барвники, зокрема оксипохідні флавонолу. З них найбільше застосування знайшов морин (3,5,7,2',4'-пентаоксифлавонолу), що утворює із цирконієм у сильноокислих розчинах комплексну сполуку, яка характеризується яскраво-зеленою флуоресценцією з $\lambda_{\text{max}} = 520$ нм.



У 2 М розчині HCl максимальна інтенсивність флуоресценції комплексу досягається через 10 - 15 хв. після введення морину в аналізований розчин і не змінюється протягом 1 год. Визначенню цирконію не заважають 100-кратні кількості Cd, As(III), Bi(III), Cr(III), Fe(II,III), Co, Ni, Cu, Mg, Zn, Ag. Заважають визначенню цирконію Al, Ge, Sb, Sc, Th, U. У їх присутності цирконій визначають, вимірюючи інтенсивність флуоресценції досліджуваного розчину до та після додавання трилону Б. В останньому випадку флуоресценція комплексу цирконію з морином зникає, а флуоресценція комплексів заважаючих елементів, які не утворюють у сильноокислих розчинах комплексонатів, зберігається. Такий розчин використовують як „холостий” дослід. У

такому випадку градуювальник графік будують в координатах ΔI , відн.од.– $f(C)$, мг/л. Межа виявлення цирконію дорівнює 1,0 мкг/л.

Мета роботи: Ознайомитись із можливостями флуоресцентних методів, що базуються на першому правилі Стевенса.

Розчини:

1. Стандартний розчин $ZrOCl_2$ із вмістом цирконію 1 мкг/мл.
2. Морин, 0,04%-ний розчин в ацетоні.
3. Хлороводнева кислота, 2 моль/л розчин.

Посуд:

1. Мірні колби ємністю 25,0 мл (10 шт.) та 50,0 мл (1 шт.).
2. Піпетки з поділками ємністю 1,00, 2,00, 5,00 мл та 10,00 мл.
3. Кювети прямокутні скляні з $l=2,0$ (2 шт.).

Обладнання: Флуориметр; первинний світлофільтр УФС-3, вторинний – ЖС-4.

Порядок виконання роботи. Для побудови градуювального графіка в п'ять мірних колб вводять по 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 й 2,50 мл стандартного розчину Цирконію, по 10,00 мл кислоти, 1,00 мл розчину морину і доводять до мітки хлороводновою кислотою. Інтенсивність флуоресценції отриманих розчинів вимірюють через 15 хв. Результати вимірювань заносять до табл. 8.3.

Таблиця 8.3. Дані для побудови градуювального графіка.

№	V_M , мл	C_M , моль/л	C_M , мг/л	I , відн. од.

Із застосуванням програми Origin (версія 5.0 і вище) будують градуювальний графік в координатах I , відн. од. — концентрація Zr , мг/л. Лінеаризують отриману залежність (з використанням наступних опцій у зазначеній програмі: Analysis: Fit Polynomial: Order=1), отримують рівняння ГГ вигляду: $I=(a \pm \Delta a)+(b \pm \Delta b) \cdot C_{Zr}$, мг/л, ($R^2=\dots$), де Δa та Δb – похибки розрахунку вільного члена та тангенса кута нахилу прямої відповідно.

Визначення цирконію в задачі. Задачу отримують в мірній колбі ємністю 25,0 мл. Розбавляють хлороводновою кислотою до риски та ретельно перемішують. Відбирають аліквотні частини розчину (по 5,00 мл) в чотири мірні колби, додають всі реактиви, як при побудові градуювального графіка, і через 15 хв. вимірюють інтенсивність флуоресценції розчинів. За рівнянням ГГ розраховують концентрацію цирконію в розчинах (C_i , мг/л), перераховують на вміст його в розчині задачі (m_i , мг) за формулою: $m_i = C_i \cdot 0,0250 \cdot V_{зad} / V_a$, де $V_{зad}$ – об'єм розчину задачі, мл (25,0 мл), V_a – об'єм аліквотної частини (5,00 мл), а результати заносять до табл. 8.4.

Таблиця 8.4. Результати визначення Цирконію в задачі. $n=...$, $p=0,95$, $t_{0,95}=...$

№	I , відн. од.	C_M , мг/л (з ГГ)	m_M , мг

Отримані дані обробляють, як зазначено в розділі Статистична обробка результатів визначення. Результати отримують у формі:
 $m(Zr), \text{мг} = \bar{m} \pm \Delta m$.

Лабораторна робота 15

Визначення аніонів за гасінням люмінесценції індикатора

Метод базується на ослабленні у присутності Флориду люмінесценції комплексу алюмінію з еріохром червоним В. Лінійність градувального графіку зберігається в інтервалі 0,004–2,000 мг/л (помилка коливається в межах 0,2–20% залежно від змісту Флориду в пробі). Заважають визначенню іони хрому, феруму, нікелю, кобальту, берилію, цирконію, торію, кремнію й фосфору. При їхній присутності в аналізованому розчині флуор попередньо відганяють у формі гексафторосилікатної кислоти.

Мета роботи: На прикладі системи „комплекс алюмінію з еріохром червоним В – флуорид” ознайомитись із специфікою методів визначення речовин за гасінням світіння флуоресцентних індикаторів.

Розчини:

1. Змішаний розчин. До 60,0 мл 0,1 %-ного етанольного розчину еріохрому червоного В додають 440,0 мл 95 %-ного етанолу, 40,0 мл 2,0 М розчину CH_3COONa , 60 мл 2,0 М розчину CH_3COOH і 40,0 мл розчину AlCl_3 (50 мг/л), розбавляють водою до 1000 мл.
2. Стандартний розчин флориду, 10 мг/л.

Посуд:

1. Мірні колби ємністю 50,0 мл (10 шт.).
2. Піпетки з поділками ємністю 1,00, 2,00, 5,00 мл та 10,00 мл.
3. Кювети прямокутні скляні з $l=2,0$ (2 шт.).

Обладнання: Флуориметр; первинний світлофільтр УФС-3, вторинний – ЖС-4.

Порядок виконання роботи. Для побудови градувального графіка в шість мірних колб вводять по 0,25, 0,50, 1,00, 2,00, 4,00 та 8,00 мл стандартного розчину Флориду, додають по 12,50 мл змішаного розчину, перемішують, доводять до мітки водою (рН розчину дорівнює 4,8) і залишають для встановлення рівноваги на 3 год. Вимірюють інтенсивність люмінесценції. Для цього „нуль” приладу встановлюють по розчину, що не містить Al(III) та флуориду, а „максимальне значення по шкалі” – по розчину, що не містить флуориду. Результати вимірювань заносять до табл. 8.5.

Таблиця 8.5. Дані для побудови градувального графіка. рН ...

№	V, мл	C, моль/л	C, мг/л	I, відн. од.

Із застосуванням програми Origin (версія 5.0 і вище) будують градувальний графік в координатах I , відн. од. — концентрація F , мг/л. Лінеаризують отриману залежність (з використанням наступних опцій у зазначеній програмі: Analysis: Fit Polynomial: Order=1), отримують рівняння ГГ вигляду: $I = (a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b) \cdot C_F$, мг/л, ($R^2 = \dots$), де Δa та Δb — похибки розрахунку вільного члена та тангенса кута нахилу прямої відповідно.

Визначення флуориду в задачі. Задачу отримують в мірній колбі ємністю 25,0 мл. Розбавляють водою до риски та ретельно перемішують. Відбирають аликвотні частини розчину (по 5,00 мл) в чотири мірні колби, додають всі реактиви, як при побудові градувального графіка, і через 3 год. вимірюють інтенсивність флуоресценції розчинів. За рівнянням ГГ розраховують концентрацію флуориду в розчинах (C_i , мг/л), перераховують на вміст його в розчині задачі (m_i , мг) за формулою: $m_i = C_i \cdot 0,0250 \cdot V_{\text{зад}} / V_a$, де $V_{\text{зад}}$ — об'єм розчину задачі, мл (25,0 мл), V_a — об'єм аликвотної частини (5,00 мл), а результати заносять до табл. 8.6.

Таблиця 8.6. Результати визначення флуориду в задачі. $t = \dots$, $n = \dots$, $p = 0,95$, $t_{0,95} = \dots$

№	I , відн. од.	C , мг/л (з ГГ)	m , мг

Отримані дані обробляють, як зазначено в розділі Статистична обробка результатів визначення. Результати отримують у формі: $m(F^-), \text{мг} = \bar{m} \pm \Delta m$.

Визначення аніонних поверхнево-активних речовин (АПАР) у розчині сорбційно-люмінесцентним методом

Синтетичні аніонні поверхнево-активні речовини (АПАР) відносяться до найбільш токсичних забруднювачів води (ГДК=0,5 мг/л). Внаслідок широкого їх застосування у промислових технологіях та побуті АПАР є постійними компонентами вод різних категорій.

Необхідність контролю за їх вмістом вимагає застосування високочутливих і вибіркових методів аналізу. Спектрофотометричні та флуоресцентні методи визначення АПАР на рівні ГДК базуються на іон-парній екстракції з катіонними металохелатами, такими, як біс[2-(5-трифлуороетил-2-піридилазо)-5-диетиламінофенолято]-кобальт(III) або основними барвниками, зокрема метиловим блакитним, етиловим фіолетовим, родамінами В та 6Ж. Межа виявлення (МВ) АПАР становить 0.002-0.2 мг/л. Визначенню АПАР заважають неорганічні аніони, довголанцюгові органічні аніони, неіонні та катіоноактивні ПАВ, і особливо

гумінові та фульвокислоти. Більш вибіркоким є екстракційно-спектрофотометричний метод визначення > 0.03 мг/л АПАР, що включає їх попереднє відокремлення на мембрані. Однак, цей метод складний та довготривалий (час одного елементовизначення перевищує 60 хв). Всі вказані методи вимагають застосування органічних розчинників.

Проточно-інжекційне СФ визначення АПАР базується на утворенні стійких іонних асоціатів (ІА) з високомолекулярними четвертинними амонійними солями (ЧАС) ЧАС. Однак цей метод є непрямим і недостатньо чутливим (МВ становить 0.03 мг/л).

На сьогодні поряд з люмінесцентними та хемілюмінесцентними методами найбільший інтерес представляють методики із застосуванням твердофазних реагентів (ТР). Такі методики придатні для проведення аналізу безпосередньо на місці відбору проби. Фільтрувальний папір, імпрегнований сумішшю гідроксидів алюмінію та цинку був запропонований для визначення $> 0,02$ мг/л АПАР у воді. АПАР, вилучену з розчину у формі іонного асоціату з родаміном В, елюють етанолом і фотометрують. Недоліком методики є низька вибірковість щодо гумінових та фульвокислот.

При взаємодії хромофорних і люмінесцентних індикаторів аніонного типу (метилловий оранжевий (МО), пірат натрію (Пікр) і флуоресцеїн (Фл)) з іммобілізованими ЧАС на поверхні високодисперсних кремнеземів (КЗ) утворюються ІА. Неорганічні і коротколанцюгові органічні аніони не витісняють закріплені індикатори з поверхні у розчин. АПАР вступають у реакцію обміну на межі розділу фаз (рис.1), внаслідок якої еквімолекулярні кількості індикаторів переходять у розчин.

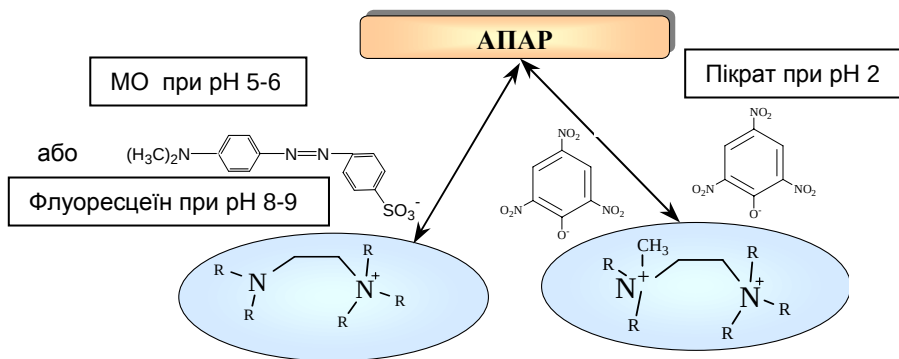


Рис. 8.1. Схема взаємодії аніонних поверхнево-активних речовин з іммобілізованими на СГ іонними асоціатами ЧАС з реагентами аніонного типу.

Детектування реагенту у розчині може бути здійснено спектрофотометричним (МО, Пікр), **люмінесцентним (Фл)** або ВТ (МО) методами за двома схемами (рис. 8.2).

У першому випадку (рис. 8.2, схема І) модифікований СГ приводять у

контакт із досліджуваним розчином АПАР (у статичному чи динамічному режимі). Забарвлення або *люмінесценцію* отриманого розчину вимірюють відповідним спектрофотометром, або порівнюють зі стандартною кольоровою шкалою.

Другий спосіб полягає у повторній сорбції елюйованого з поверхні барвника. Для цього розчин, отриманий за схемою I, перемішують впродовж 10 хв із ЧАС-СГ. Концентрацію АПАР визначають, вимірюючи коефіцієнт відбиття (поглинання) сорбенту, або порівнюючи забарвлення сорбенту зі стандартною шкалою, отриманою аналогічним способом. На цьому принципі базуються методики визначення алкілсульфатів й алкілсульфонатів у природних і стічних водах.

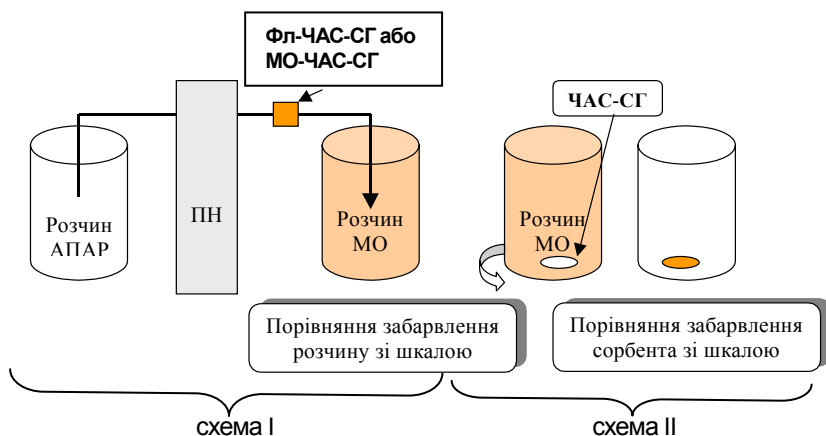


Рис. 8.2. Схема тест-визначення ПАР у розчині іммобілізованому на СГ іонним асоціатом ЧАС з МО. ПН - перистальтичний насос.

Порівняно з екстракційно-спектрофотометричними, сорбційно-спектроскопічними методами більш чутливі, експресні та вибіркові (не заважають сульфіди, сульфіти та інші відновники, білки, 1000-кратні кількості хлоридів, нітратів та тіоціанатів), екобезпечні (не застосовуються вогнебезпечні та токсичні органічні розчинники, такі як хлороформ, етилацетат, метанол) та менш трудомісткі (кількість операцій майже учетверо менша).

Лабораторна робота 16

Визначення АПАР у воді сорбційно-люмінесцентним методом (Детектування аналітичного відгуку здійснюють за схемою I)

Визначенню алкілсульфатів та алкілсульфонатів, зокрема натрію додецилсульфату та додецилсульфонату (ДДС), з наведеними вище ТР не заважають, при концентрації, ммоль/л: нітрати, хлориди, сульфати, фосфати, ацетати - 1,0, гідрокарбонати та тартрати - 3,0, цитрати - 0,5,

тіоціанати – 0,01, НПАР – 0,2, КПАР – $1 \cdot 10^{-3}$. Катіони металів також не заважають визначенню АПАР. Межа виявлення АПАР становить 0,01 мг/л (0,02 ГДК) при об'ємі проби 50,0 мл.

Мета роботи: На прикладі системи „комплекс алюмінію з еріохром червоним В – флуорид” ознайомитись із специфікою методів визначення речовин за гасінням світіння флуоресцентних індикаторів.

Розчини та реагенти:

1. Стандартний розчин натрію додецилсульфату, 5 мг/мл
2. Індикаторний порошок ЧАС-СГ, модифікований флуоресцеїном ($a_{\text{ЧАС}}=0,24$ ммоль/г, $a_{\text{фл}}=0,12$ ммоль/г).
3. Натрію гідроксид, 0,001 моль/л.

Посуд:

1. Мірні колби ємністю 50,0 мл (10 шт.).
2. Сляні стакани ємністю 100–150 мл.
3. Піпетки з поділками ємністю 1,00, 2,00, 5,00 мл та 10,00 мл.
4. Кювети прямокутні сляні з $l=2,0$ (2 шт.)

Обладнання:

1. Спектрофлуориметр.
2. Магнітна мішалка.
3. Таймер.

Порядок виконання роботи. Для побудови градувального графіка в шість мірних колб вводять по 0,25, 0,50, 1,00, 2,50, 5,00, та 10,00 мл стандартного розчину АПАР, по 0,50 мл розчину лугу та доводять водою до риски. Отриманий розчин переносять у сляний стакан і перемішують з 0,050 г індикаторного порошку впродовж 15 хв. Після коагуляції осаду, прозорий розчин декантують у кювету і вимірюють інтенсивність флуоресценції при 490 нм. Результати вимірювань заносять до табл. 8.6.

Таблиця 8.6. Дані для побудови градувального графіка. рН ...

№	$V_{\text{АПАР}}$, мл	$C_{\text{АПАР}}$, моль/л	$C_{\text{АПАР}}$, мг/л	I , відн. од.

Із застосуванням програми Origin (версія 5.0 і вище) будують градувальний графік в координатах I , відн. од. — концентрація АПАР, мг/л. Лінеаризують отриману залежність (з використанням наступних опцій у зазначеній програмі: Analysis: Fit Polinomial: Order=1), отримують рівняння ГГ вигляду: $I=(a \pm \Delta a)+(b \pm \Delta b) \cdot C_{\text{АПАР}}$, мг/л, ($R^2=\dots$), де Δa та Δb – похибки розрахунку вільного члена та тангенса кута нахилу прямої відповідно.

Визначення АПАР у воді. Пробу води (50,00 мл) з вмістом АПАР (додецилсульфату натрію) 1–150 мкг вміщують у сляний стакан, додають розчин лугу для створення рН ÷ 8–9 (контроль за індикаторним папірцем), перемішують з 0.050 г індикаторного порошку впродовж 30 хв. Всі наступні

операції проводять як вказано вище. Концентрацію АПАР розраховують за градувальним графіком.

Рекомендована література

1. Вода. Индикаторные системы/ В.М. Островская , О.А. Запорожец, Г.К. Будников, Н.М. Чернавская /Под ред. Ю.М. Арскогою – М., 2002.– 256 с.
2. *Божевольнов Е.А.* Люминесцентный анализ неорганических веществ. – М., 1966.
3. *Запорожец О.А., Зинченко Н.М., Сухан В.В.* Тушение люминесценции в неорганическом анализе // Укр. хим. журн. – 1998. –Т. 64, №3–4. – С.102–117.
4. *Лакович Дж.* Основы флуоресцентной спектроскопии. –М.,1986.
5. Основы аналитической химии. В 2-х книгах. Кн.2. Методы химического анализа / Под.ред. акад. Золотова Ю.А. – М., 1996.
6. Основы аналитической химии. Практическое руководство// Под.ред. акад. Золотова Ю.А. – М., 2001.
7. *Столяров К.П., Григорьев Н.Н.* Введение в люминесцентный анализ неорганических веществ. – Л., 1967.
8. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика. В 2-х книгах. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. М., 2001
9. Запорожець О.А. Взаємодія барвників аніонної природи з іммобілізованою четвертинною аміноамонієвою сіллю // Вісн. Київ. ун-ту. Сер. Хімія. – 2002. – Вип. 38. – С.33 – 36.
10. Zaporozhets O.A., Nadzhafova O.Yu., Verba V.V., Dolenko S.A., Keda T.Ye., Sukhan V.V.Solid phase reagents for the determination of anionic surfactants in water //Analyst. – 1998. –V.123. – P.1583–1586.
11. Спосіб визначення алкілсульфатів та алкілсульфонатів: Пат. № 28610. Україна. МПК 5 G01N33/52, 5/04/ О.А.Запорожець, В.В.Верба, О.Ю.Наджафова, В.В.Сухан. –№ 97073799; заявлено 16.07.97; Надр.16.10.2000; Бюл.№5.– 10 с.
12. Спосіб визначення додецилсульфату натрію: Патент № 22886. Україна. МПК C01N33/52, 5/04/ О.А.Запорожець, В.В.Верба , О.Ю. Наджафова, В.В. Сухан. – № 96104085; заявлено 29.10.96; Надр. 30.06.98, Бюл. №3. – 8 с.
13. Спосіб визначення додецилсульфату натрію: Пат. № 19579. Україна. 5 G01N33/52, 5/04/ О.А.Запорожець, В.В.Верба, О.Ю.Наджафова, В.В.Сухан.–№ 96072593; заявлено 02.07.96; Надр. 25.12.97, Бюл.№ 6. – 7 с.

Питання для самоконтролю

Тема 1. ПРОТОЛІТИЧНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФОТОМЕТРИЧНИХ РЕАГЕНТІВ

1.1. Дослідження протолітичних рівноваг

1. У якому випадку можна визначити константу дисоціації органічного реагенту спектрофотометричним методом?
2. Зобразіть на одному рисунку спектри поглинання чотирьох еквімолярних розчинів реагенту HR з рН в межах $pK_a \pm 2$, якщо відомо, що за таких умов молекулярна форма реагенту переходить у іонну, що супроводжується bathochromним зсувом максимуму в спектрі поглинання та зростанням молярного коефіцієнта поглинання. Поясніть, що таке ізобестична точка.
3. Чи можна застосувати спектрофотометричний метод для визначення ступінчатих констант дисоціації реагенту?
4. Поясніть суть графічного та розрахункового методів визначення константи дисоціації реагенту.

1.2. Спектрофотометричні характеристики аналітичних реагентів

5. Поясніть, що таке контрастність реакції за участю фотометричного реагенту. Вкажіть, яка величина її характеризує.
6. Поясніть, який параметр характеризує ступінь накладання смуг реагенту та комплексу.
7. Який параметр найкраще характеризує чутливість реакції за участю фотометричного реагенту?
8. За якими критеріями обирають фотометричний реагент для визначення іону металу?

Тема 2. ВИЗНАЧЕННЯ МЕТАЛІВ У ФОРМІ КОМПЛЕКСІВ З ОРГАНІЧНИМИ ТА НЕОРГАНІЧНИМИ РЕАГЕНТАМИ

9. Наведіть приклади безреагентних методик визначення іонів металів.
10. Перерахуйте типи комплексних сполук металів з неорганічними реагентами, які застосовуються у фотометрії. Наведіть приклади. Напишіть рівняння реакції утворення комплексних сполук.
11. Які електронні переходи обумовлюють хромофорні властивості комплексів такого типу? Які молярні коефіцієнти для них характерні?

12. Наведіть приклади застосування аквакомплексів для фотометричного визначення металів. Вкажіть переваги та недоліки таких методик.
13. Наведіть приклади застосування галогенідних та тіоціанатних комплексів для фотометричного визначення металів. Перерахуйте можливості, переваги та недоліки таких методик.
14. Наведіть приклади застосування амінних комплексів для фотометричного визначення металів.

Визначення металів у формі комплексних сполук з органічними реагентами

15. Перерахуйте основні класи органічних реактивів, які знайшли застосування для фотометричного визначення іонів металів у формі комплексних сполук. Які гетероатоми містять реагенти кожного з класів?
16. Перерахуйте іони металів, для визначення яких застосовують реактиви кожного з класів. Відповідь обґрунтуйте.
17. Які з перерахованих класів органічних фотометричних реагентів потребують застосування екстракції? Відповідь обґрунтуйте.

Визначення металів у формі комплексних сполук з N-вмісними органічними реагентами

18. Наведіть формули N-вмісних фотометричних органічних реагентів (о-фенатролін, 2,2'-дипіридил, батофенантролін, купроїн, неокупроїн, батокупроїн). Назвіть наявні в молекулах реагентів хромофорні та ауксохромні групи. В якій спектральній області поглинають реагенти?
19. Вкажіть центри комплексоутворення в молекулах перерахованих реагентів. Іони яких металів утворюють комплексні сполуки за участю реагентів такого типу? Відповідь обґрунтуйте.
20. Напишіть рівняння утворення комплексних сполук з іонами металів. Поясніть, чим обумовлені їх хромофорні властивості. Вкажіть, яке забарвлення мають утворені комплексні сполуки. Які молярні коефіцієнти для них характерні?

Визначення металів у формі комплексних сполук з гетарилазосполуками

20. Наведіть формули фотометричних органічних реагентів, що відносять до класу гетарилазосполук (ПАР, ПАН та ТАН). Назвіть наявні в молекулах реагентів хромофорні та ауксохромні групи. В якій спектральній області поглинають перераховані реагенти? Які молярні коефіцієнти для них характерні?

21. Вкажіть центри комплексоутворення в молекулах перерахованих реагентів. Іони яких металів утворюють комплексні сполуки за участю реагентів такого типу? Відповідь обґрунтуйте.
22. Напишіть рівняння утворення комплексних сполук з іонами металів. Поясніть, чим обумовлені їх хромофорні властивості. Вкажіть, яке

Комплексні сполуки з О-вмісними органічними реагентами

23. Наведіть формули О-вмісних фотометричних органічних реагентів (алізарин, алюмініон, еріохромціанін, пірокатехіновий фіолетовий, гематоксилін, морин, саліцилова кислота, сульфосаліцилова кислота тощо). Назвіть наявні в молекулах реагентів хромофорні та ауксохромні групи. В якій спектральній області поглинають перераховані реагенти? Які молярні коефіцієнти для них характерні?
24. Вкажіть центри комплексоутворення в молекулах перерахованих реагентів. Іони яких металів утворюють комплексні сполуки за участю реагентів такого типу? Відповідь обґрунтуйте.
25. Напишіть рівняння утворення комплексних сполук з іонами металів. Поясніть, чим обумовлені їх хромофорні властивості. Вкажіть, яке

Визначення металів у формі комплексів з похідними хромотропової кислоти

26. Структурні формули реагентів групи арсеназо-торону:
 Торон-I Арсеназо-I Арсеназо-III
 Торон-II Арсеназо-II
27. Забарвлення реагентів та їхні хромофорні властивості.
28. Протолітичні властивості реагентів.
29. Функціонально-аналітичні угруповання реагентів цього класу. До яких атомів координуватимуться іони металів?
30. Навести структурні формули комплексів, які утворюють реагенти групи арсеназо-торону. У випадку яких з вищезгаданих реагентів можуть утворюватись комплекси зі стехіометрією M_2R (пояснити чому).
31. Порівняти між собою реагенти за: - стійкістю комплексів; - контрастністю реакції; - вибірковістю реакції; - чутливістю реакції (наприклад, для лантану)

Реагент	Стійкість комплексів	Контрастність реакції	Чутливість реакції	Вибірковість реакції
Торон I				
Торон II				
Арсеназо I				
Арсеназо II				
Арсеназо III				

32. Чим обумовлена висока стійкість комплексів металів з арсеназо III порівняно з іншими реагентами цього класу?
33. Назвіть причину розщеплення смуги поглинання комплексів з арсеназо-III в довгохвильовій області спектру?

Тема 3. ВИЗНАЧЕННЯ АНІОНІВ

34. Перерахуйте типи реакцій (з врахуванням їх пріоритетності), які застосовуються для фотометричного визначення неметалів та аніонів? Наведіть приклади визначення елементів з використанням реакцій перерахованих типів.
35. Наведіть приклад застосування реакції утворення різнолігандної комплексної сполуки, яку застосовують для фотометричного визначення флуориду. Напишіть рівняння реакції, вкажіть умови проведення реакції та забарвлення комплексу.
36. Для фотометричного визначення яких аніонів використовують реакції окиснення-відновлення? Напишіть рівняння реакцій та вкажіть умови їх проведення.
37. Наведіть приклад застосування кислотно-основних реакцій, які застосовують для фотометричного визначення бору. Напишіть рівняння реакції, вкажіть умови її проведення.

Визначення елементів у формі гетерополісполук

38. Поняття гетерополікомплексів (ГПК). Елементи, що можуть виступати як центральні атоми у ГПК. Навести приклади і написати відповідні рівняння реакцій.
39. Чим обумовлені хромофорні властивості „жовтих” (окиснених) та „синіх” (відновлених) форм молібдофосфорної та молібдосиліцієвої ГПК?
40. Які відновники застосовують для відновлення ГПК? Чи впливає природа відновника на оптичні характеристики аналітичної форми? Поясніть природу цього явища.
41. Вплив кислотності середовища на рівновагу реакції утворення молібдофосфорної ГПК.
42. Для визначення фосфору та силіцію використовують як „жовті” так і „сині” форми ГПК. Порівняйте їх хіміко-аналітичні властивості.
43. Визначення Фосфору у формі молібдофосфорної ГПК у присутності Si, As, Ge. Способи усунення заважаючого впливу.
44. Визначення Силіцію у формі молібдосиліцієвої ГПК.

45. Порівняйте хіміко-аналітичні властивості окиснених (відновлених) молибдофосфорної та молибдосиліцієвої ГПК.
46. Сформулюйте принципи, які дозволяють провести визначення Р та Si при їх сумісній присутності.
47. Іонні асоціати основних барвників з ГПК. Приклади застосування в аналізі.

Визначення аніонів методом знебарвлення

49. Особливості методу знебарвлення та напрямки його застосування у фотометрії.
50. Індикаторні реакції, що застосовуються для визначення аніонів.
51. Вибір робочої довжини хвилі в методі знебарвлення: навести приклади застосування індикаторних систем двох типів: а) забарвленого комплексу, утвореного з безбарвних компонентів; б) комплексу металу з органічним фотометричним реагентом.
52. Форми градувальних графіків у випадках застосування індикаторних систем зазначених типів.

Тема 4. МЕТОД ДИФЕРЕНЦІЙНОЇ СПЕКТРОФОТОМЕТРІЇ

53. З якою метою і у яких випадках використовують метод диференційної спектрофотометрії?
54. Як готують розчин порівняння у методі диференційної спектрофотометрії?
55. Охарактеризуйте метод двосторонньої диференційної спектрофотометрії.
56. Для чого у методі диференційної спектрофотометрії як розчин порівняння використовують один із розчинів серії?
57. За якою формулою розраховують похибку визначення концентрації при використанні методу диференційної спектрофотометрії?
58. Переваги методу диференційної спектрофотометрії порівняно із методом прямої спектрофотометрії?

Тема 5. АНАЛІЗ ДВОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ

Аналіз суміші методом двохвильової спектрофотометрії

59. Принцип методу двохвильової спектрофотометрії. Переваги та недоліки.
60. Вибір робочих довжин хвиль для фотометричного визначення компонентів суміші методом двохвильової спектрофотометрії?

61. Графічний та розрахунковий способи визначення концентрацій визначуваних речовин у методі двохвильової спектрофотометрії.
62. Яка метрологічна характеристика фотометричного методу аналізу поліпшується при застосуванні двохвильової спектрофотометрії?

Аналіз суміші методом похідної спектрофотометрії

63. Для чого застосовують у фотометрії метод похідної спектрофотометрії?
64. Сформулюйте суть методу похідної спектрофотометрії та поясніть, як проводять визначення компонентів з використанням цього методу.
65. Назвіть основні переваги та важливі недоліки методу.

Тема 6. ТВЕРДОФАЗНА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ

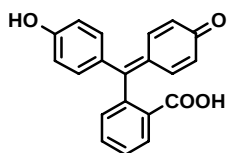
66. Охарактеризуйте можливості та перерахуйте обмеження методу твердофазної спектрофотометрії (ТФС).
67. Яким чином проводять вимірювання аналітичного відгуку у методі твердофазної спектрофотометрії?
68. Сформулюйте суть методу гетерохоматичної екстраполяції.
69. Яким способом можна позбутися впливу на результати вимірювань розсіювання світла високодисперсним зразком?
70. Яким чином можна позбутися негативного впливу власного поглинання матриці при ТФС визначеннях?

Тема 7. ТЕСТ-МЕТОДИ АНАЛІЗУ

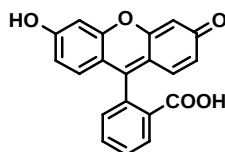
71. Охарактеризуйте поняття „тест-система”, „тест-засіб” та „тест-метод”.
72. Перерахуйте найважливіші особливості тест-методу аналізу, охарактеризуйте його можливості, перерахуйте обмеження.
73. Основні переваги та недоліки тест-методів аналізу, області їх застосування.

Тема 8. ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

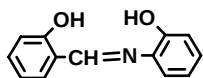
74. Спектри збудження, поглинання та люмінесценції.
75. Які із наведених нижче сполук флуоресціюють у водному розчині?



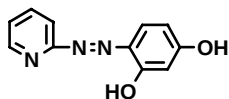
фенолфталеїн



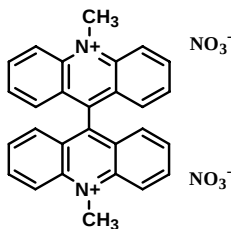
флуоресцеїн



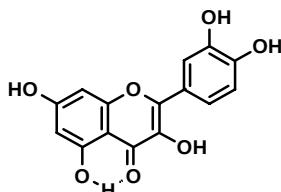
саліцилаль-о-амінофенол



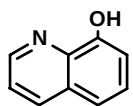
піридилазорезорцин (ПАР)



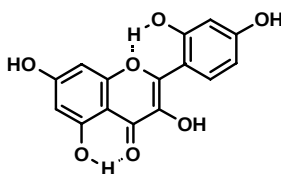
люцигенін



кверцетин



оксихінолін



морин

76. Як залежить від довжини хвилі збуджуючого світла: а) квантовий вихід люмінесценції; б) енергетичний вихід люмінесценції? Проілюструйте відповідь графічно.
77. Як впливає температура на люмінесцентні властивості речовин у розчині?
78. Як обрати довжину хвилі для збудження люмінесценції?
79. Розрахуйте енергетичний та квантовий виходи люмінесценції для досліджених індикаторів. Що більше: енергетичний чи квантовий вихід люмінесценції? Чому?
80. Нормування спектрів поглинання та люмінесценції.
81. Застосування флуоресцентних індикаторів у титриметрії. Принцип дії кислотно-основних, адсорбційних, редокс та металофлуоресцентних індикаторів.
82. Техніка люмінесцентного титрування. Переваги та недоліки люмінесцентних титриметричних методів аналізу.
83. Рівняння, що лежить в основі кількісного люмінесцентного аналізу.
84. Чи мають люмінесцентні властивості розчини комплексних сполук Алюмінію із саліцилаль-о-амінофенолом, оксихіноліну – із Магнієм та купрумом (II), ТАР і ПАР – із Цинком? Відповідь аргументуйте.

85. Гасіння люмінесценції, основні фактори, що спричиняють гасіння у розчині.
86. Чутливість флуоресцентних методів аналізу, діапазон лінійності градувального графіка у порівнянні із спектрофотометрією.
87. Фактори, що впливають на чутливість і точність люмінесцентного аналізу. Способи підвищення чутливості люмінесцентного аналізу.
88. Вибірковість люмінесцентних методів аналізу та способи її підвищення.
89. Люмінесцентні методи аналізу, що базуються на утворенні комплексних сполук. Правило Стевенса.
90. Екстракційно-люмінесцентні методи.
91. Сорбційно-люмінесцентні методи, переваги та обмеження. Два підходи до вимірювання аналітичного сигналу.
92. Методи, що ґрунтуються на гасінні люмінесценції. Визначення перехідних металів із незабудованою електронною оболонкою.
93. Методи визначення аніонів, що ґрунтуються на гасінні люмінесценції.

Теми для самостійного вивчення:

Фотометричні методи визначення елементів: Ag, Au, Al, As, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, F, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, N, P, Pb, Ti, W, Zn, Zr.

Література до них:

1. *Marchenko Z., Balcerzak M.* Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej. – Warszawa, 1998. – 526 p.
2. *Сендел Е.* Колориметрические методы определения следов металлов. – М., 1964.
3. Серия «Аналитическая химия элементов».
4. Упор Э., Мохай М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений / Пер. с англ. – М., 1985. – 359 с.
5. Періодична наукова література.
6. Інтернет пошук (реферати за останні 5 років).

ПЕРЕЛІК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

Молекулярний абсорбційний аналіз

Основна:

1. *Бабко А.К., Пилипенко А.Т.* Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. – М., 1968. – 388 с.
2. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / *Под. ред. акад. Золотова Ю.А.* – М., 2002. – 412 с.
3. Основы аналитической химии. Практическое руководство: Учеб. Пособие для вузов / *Под. ред. акад. Золотова Ю.А.* – М., 2001. – 463 с.
4. Основы аналитической химии В 2-х книгах / *под ред. акад. Ю.А. Золотова*, – М., 2000. – т.1, с.31–32, т.2 с. 198–282.
5. *Скуг Д., Уэст Д.* Основы аналитической химии /Пер.с англ. под ред. акад. Золотова Ю.А. – М., 1979. – С. 96 –171.
6. *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. – М., 1971.–с. 9 – 35.
7. *Сендел Е.* Колориметрические методы определения следов металлов. – М., 1964.
8. *Бабко А.К., Пилипенко А.Т.* Фотометрический анализ. Определение неметаллов. – М., 1972. – 360 с.
9. *Булатов М.И., Калинин И.П.* Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л., 1986.
10. Вода. Индикаторные системы / *Островская В.М., Запорожец О.А., Будников Г.К., Чернавская Н.М.* / Под ред. *Арского Ю.М.* – М., 2002.– 256 с.
11. *Коренман Н.М.* Методы определения органических соединений. – М.,1970.–334 с.
12. Вибрані розділи спецкурсу «Методи молекулярної спектроскопії в аналізі» (Оптичні методи аналізу) для студентів хімічного факультету / *О.А. Запорожець*. – 2003. – 60 с.
13. Комбіновані спектроскопічні та візуальні тест-методи аналізу: конспект лекцій вибраних розділів спецкурсу „Фотометричні та люмінесцентні методи аналізу” для студентів хімічного факультету. *Запорожець О.А.* – К., 2005. – 40 с.
14. Методичні вказівки для виконання лабораторних робіт з оптичних методів аналізу для студентів хімічного факультету. – К., 2002. – 47 с.
15. *Иванов В.М.* Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М., 1982. –230 с.
16. *Иванчев Г.* Дитизон и его применение. – М., 1961.
17. *Савин С.Б.* Органические реагенты группы арсеназо-III. – М., 1971.
18. *Блюм И.А.* Экстракционно-фотометрические методы с применением основных красителей. – М., 1978.

Додаткова:

1. Рунов В.К., Тропина В.В. Оптические сорбционно-молекулярно-спектроскопические методы анализа. Методические вопросы количественных измерений в спектроскопии диффузного отражения // Журн. аналит. хим. –1996. – Т.51, №1. – С.71–77.
5. Серия «Аналитическая химия элементов».
6. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии: теория и практика применения / Пер. с нем. – М.,1975.–532 с.
7. Брыкина Г.Д., Марченко Д.Ю., Шпигун О.А. Твердофазная спектрофотометрия // Журн. аналит. хим. – 1995. – Т.50, №5. – С.484–491.
8. Карякин А.В., Грибовская И.Ф. Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод.–М., 1987.–304 с.
9. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. –М.,1989.–448 с.

Люмінесцентний аналіз**Основна:**

1. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы/Под.ред. акад. Золотова Ю.А. –М.–2002. –412 с.
2. Основы аналитической химии. В 2-х книгах. Кн.2. Методы химического анализа / Под.ред. акад.Золотова Ю.А. –М. –1996. –462 с.
3. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. –М., 1985
4. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. –М., 1986.
5. Божевольнов Е.А. Люминесцентный анализ. Неорганических веществ. –М., 1966.
6. Столяров К.П., Григорьев Н.Н. Введение в люминесцентный анализ неорганических веществ. Л., 1967.
7. Турро Н. Молекулярная фотохимия. –М., 1967.
8. Запорожец О.А., Зинченко Н.М., Сухан В.В. Тушение люминесценции в неорганическом анализе // Укр.хим.журн.– 1998.–Т. 64, №3–4. –С.102–117.

Додаткова:

1. Юинг Г. Инструментальные методы анализа. –М.:Мир, 1989.
2. Рунов В.К., Тропина В.В. Оптические сорбционно-молекулярно-спектроскопические методы анализа. Методические вопросы количественных измерений в спектроскопии диффузного отражения // Журн. аналит. хим. –1996. – Т.51, №1. – С.71–77.

ЗМІСТ

ЗАГАЛЬНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ДО ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ	4
Підготовка до лабораторної роботи	4
Виконання лабораторної роботи	4
Обробка та оформлення отриманих результатів	4
Значущі цифри та правила заокруглення	6
Статистична обробка результатів визначення	10
Оцінювання результатів	12
Тема 1. ПРОТОЛІТИЧНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ФОТОМЕТРИЧНИХ РЕАГЕНТІВ	13
1.1. Дослідження протолітичних рівноваг	13
<u>Лабораторна робота 1.</u> Визначення константи дисоціації органічного барвника. <i>Варіанти 1–10</i>	15
1.2. Спектрофотометричні характеристики аналітичних реагентів	17
<u>Лабораторна робота 2.</u> Визначення спектрофотометричних характеристик та оптимальної для фотометрування довжини хвилі	19
<i>Варіант 1.</i> Ксиленоловий оранжевий (КО) (на прикладі системи „Zn(II) – КО”)	20
<i>Варіант 2.</i> Піридилазорезорцин (ПАР) (на прикладі системи „Cu(II) – ПАР”)	20
<i>Варіант 3.</i> Арсеназо I (на прикладі системи „La(III) – арсеназо-I”)	21
<i>Варіант 4.</i> Арсеназо III (на прикладі системи „Ba(II) – арсеназо III”)	21
<i>Варіант 5.</i> о-Фенантролін (на прикладі системи „Fe(II) –Phen”).....	22
Тема 2. ВИЗНАЧЕННЯ МЕТАЛІВ У ФОРМІ КОМПЛЕКСІВ З ОРГАНІЧНИМИ ТА НЕОРГАНІЧНИМИ РЕАГЕНТАМИ	23
<u>Лабораторна робота 3.</u> Визначення металів у формі оксоаніонів, аквакомплексів та комплексів з неорганічними реагентами	23

<i>Варіант 1. Визначення мангану (II) у формі перманганату.....</i>	24
<i>Варіант 2. Визначення купруму у формі амінного комплексу..</i>	26
<i>Варіант 3. Визначення феруму у формі тіоціанатного комплексу</i>	27
<i>Варіант 4. Визначення бісмуту у формі йодидного комплексу</i>	28
Лабораторна робота 4. Визначення металів у формі комплексних сполук з органічними реагентами	30
Визначення металів у формі комплексних сполук з N-вмісними органічними реагентами	30
<i>Варіант 1. Визначення феруму у формі комплексу з о-фенантроліном</i>	30
Визначення металів у формі комплексів з гетарилазосполуками	32
<i>Варіанти 2–4. Визначення цинку, купруму (II) та кобальту (II) з 4-(2-піридилазорезорцином)</i>	32
Визначення металів у формі комплексних сполук з O-вмісними органічними реагентами.....	34
<i>Варіанти 5 та 6. Визначення феруму з сульфосаліциловою кислотою</i>	34
Визначення металів у формі комплексів з похідними хромотропової кислоти	35
<i>Варіант 7. Визначення лантану з арсеназо I.....</i>	36
<i>Варіанти 8–10. Визначення металів з арсеназо III.....</i>	36
Тема 3. ВИЗНАЧЕННЯ АНІОНІВ	40
Лабораторна робота 5. Визначення елементів у формі гетерополісполук	40
<i>Варіант 1. Визначення фосфору у формі молібденвмісної гетерополікислоти</i>	40
<i>Варіант 2. Визначення фосфору у формі відновленої молібденвмісної гетерополікислоти.....</i>	42
<i>Варіанти 3 та 4. Визначення силіцію у формі молібдосиліцієвої гетерополікислоти</i>	43

<u>Лабораторна робота 6.</u> Визначення аніонів методом знебарвлення	45
<i>Варіанти 1 та 2.</i> Фотометричне визначення оксалату й тартрату	46
<i>Варіант 3.</i> Фотометричне визначення флуориду	47
Тема 4. МЕТОД ДИФЕРЕНЦІЙНОЇ СПЕКТРОФОТОМЕТРІЇ	49
<u>Лабораторна робота 7.</u> Визначення великих кількостей речовин методом диференційної спектрофотометрії	50
<i>Варіант 1.</i> Визначення нікелю у формі аквакомплексу.....	50
<i>Варіант 2.</i> Визначення купруму у формі амінного комплексу.....	52
<i>Варіант 3.</i> Визначення молібдену у формі тіоціанатного комплексу	53
Тема 5. АНАЛІЗ ДВОКОМПОНЕНТНИХ СИСТЕМ	56
<u>Лабораторна робота 8.</u> Аналіз суміші методом двохвильової спектрофотометрії	56
<i>Варіант 1.</i> Визначення титану та ванадію у суміші у формі пероксидних комплексів	57
<i>Варіант 2.</i> Визначення кобальту та цинку у суміші з піридилазонафтолом	59
<i>Варіанти 3–6.</i> Визначення барвників у їх двокомпонентній суміші	61
<u>Лабораторна робота 9.</u> Аналіз суміші методом похідної спектрофотометрії.....	65
<i>Варіант 1.</i> Визначення барію та кальцію в суміші	66
Тема 6. ТВЕРДОФАЗНА СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ	68
<u>Лабораторна робота 10.</u> Визначення мікрокількостей речовин методом твердофазної спектрофотометрії	69
<i>Варіант 1.</i> Визначення фосфору у формі відновленої молібденвмісної гетерополікислоти	69
<i>Варіант 2.</i> Визначення силікату у формі відновленої молібдосиліцієвої гетерополікислоти	71

<i>Варіант 3. Визначення кобальту у формі тіоціанатного комплексу</i>	72
<i>Варіант 4. Визначення феруму у формі тіоціанатного комплексу</i>	74
Тема 7. ТЕСТ-МЕТОДИ АНАЛІЗУ	76
<u>Лабораторна робота 11.</u> Визначення мікрокількостей речовин візуальним тест-методом	77
<i>Варіант 1. Визначення фосфору у формі відновленої молібденвмісної гетерополікислоти</i>	77
<i>Варіант 2. Визначення силікату у формі відновленої молібдосиліціевої гетерополікислоти</i>	79
<i>Варіант 3. Визначення кобальту у формі тіоціанатного комплексу</i>	80
<i>Варіант 4. Визначення феруму у формі тіоціанатного комплексу</i>	82
Тема 8. Люмінесцентні методи аналізу	85
<u>Лабораторна робота 12.</u> Визначення оптичних характеристик люмінесцентних індикаторів	85
<u>Лабораторна робота 13.</u> Титриметричний аналіз. Визначення точки кінця титрування люмінесцентним методом	86
<u>Лабораторна робота 14.</u> Флуориметричне визначення Цирконію морином	87
<u>Лабораторна робота 15.</u> Визначення аніонів за гісінням люмінесценції індикатора	89
Визначення аніонних поверхнево-активних речовин (АПАР) у розчині сорбційно-люмінесцентним методом	90
<u>Лабораторна робота 16.</u> Визначення АПАР у воді сорбційно-люмінесцентним методом (Детектування аналітичного відгуку здійснюють за схемою I)	92
Питання для самоконтролю	95
Теми для самостійного вивчення	102
Перелік рекомендованої літератури	103

Рецензенти:
доктор хім. наук, проф. В.В.Сухан
канд. хім. наук О.М.Лисенко

*Рекомендовано вченою радою хімічного факультету Київського
національного університету імені Тараса Шевченка
(протокол № 1 від 13 вересня 2006 р.)*

Практикум зі спецкурсів „Методи молекулярної спектроскопії” та „Фотометричні й люмінесцентні методи аналізу”

Для студентів 4 курсу хімічного факультету спеціалізацій
“Аналітична хімія” та “Хімічний контроль навколишнього
середовища”

Навчальне видання

Упорядники:

д.х.н., проф. ЗАПОРОЖЕЦЬ Ольга Антонівна

к.х.н. ЗІНЬКО Ліонель Степанівна