

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

**«Санкт-Петербургский государственный университет
промышленных технологий и дизайна»
Высшая школа технологии и энергетики
Кафедра общей и неорганической химии**

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Выполнение лабораторных работ

Методические указания для студентов всех форм обучения
по направлениям подготовки:

18.03.01 — Химическая технология

18.03.02 — Энерго- и ресурсосберегающие процессы
в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии

Составители:

Р. А. Смит

И. Н. Дмитриевич

Санкт-Петербург
2023

Утверждено
на заседании кафедры ОиНХ
08.02.2023 г., протокол № 5

Рецензент Е. Ю. Демьянцева

Методические указания соответствуют программам и учебным планам дисциплины «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» для студентов, обучающихся по направлениям подготовки 18.03.01 «Химическая технология» и 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии».

В методических указаниях представлен порядок выполнения и оформления лабораторных работ, приведены примеры вопросов для подготовки к лабораторной работе и список рекомендуемой литературы. Методические указания актуальны для студентов, получающих образование по профилям: «Технология и переработка полимеров», «Химическая технология органических веществ», «Химическая и биотехнология переработки растительного сырья», «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов».

Методические указания предназначены для бакалавров очной и заочной форм обучения.

Утверждено Редакционно-издательским советом ВШТЭ СПбГУПТД в качестве
методических указаний

Режим доступа: http://publish.sutd.ru/tp_get_file.php?id=202016, по паролю.
- Загл. с экрана.

Дата подписания к использованию 31.03.2023 г. Рег. № 5068/23

Высшая школа технологии и энергетики СПбГУПТД
198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.

© ВШТЭ СПбГУПТД, 2023

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ.....	5
2. ОБЩИЕ ПРАВИЛА ПРОВЕДЕНИЯ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА.....	9
3. УСТРОЙСТВО И ПРИНЦИП РАБОТЫ ЛАБОРАТОРНЫХ ФОТОКОЛОРИМЕТРОВ И СПЕКТРОФОТОМЕТРОВ.....	11
3.1. Двухлучевой фотоэлектроколориметр ФЭК-56М.....	12
3.2. Однолучевой фотоэлектроколориметр КФК-2.....	14
3.3. Фотоэлектроколориметр КФК-3.....	18
3.4. Спектрофотометр «Unico» (модель 1201)	21
3.5. Спектрофотометр В-1100.....	22
3.6. Спектрофотометр СФ-2000.....	33
4. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ОПТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ.....	36
5. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ.....	37
Лабораторная работа № 1. Определение количества железа при помощи сульфосалициловой кислоты	37
Лабораторная работа № 2. Спектрофотометрическое определение концентрации компонентов в смеси светопоглощающих веществ.....	47
Лабораторная работа № 3. Фотометрическое определение кремниевой кислоты в производственной воде	51
Лабораторная работа № 4. Определение талловой канифоли в сточных водах	53
Лабораторная работа № 5. Фотометрическое определение лигносульфоновых кислот	54
Лабораторная работа № 6. Определение лигносульфоната натрия в воде»	55
Лабораторная работа № 7. Определение содержания крахмала в сточных водах	57
Лабораторная работа № 8. Спектрофотометрическое определение анилина в присутствии фенола	58
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К В ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ.....	60
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	61

ВВЕДЕНИЕ

Оптические методы анализа широко используются в лабораторной практике большинства современных предприятий любой отрасли промышленности и в научных исследованиях.

Оптические методы анализа основаны на взаимодействии вещества с электромагнитным излучением, при этом может наблюдаться поглощение, испускание, преломление, рассеивание определённой части спектра.

Изменение интенсивности электромагнитного излучения после взаимодействия с веществом связано с качественным и количественным составом вещества, что обуславливает широкое распространение и интенсивное развитие методов спектроскопии в анализе.

В методических указаниях рассмотрены работы, основанные на методе молекулярной абсорбции, поскольку он обладает рядом существенных преимуществ, благодаря которым их могут себе позволить практически любые лаборатории: простота методик, доступность оборудования и реактивов.

В настоящем издании представлены методики анализа, используемые студентами в лабораторном практикуме, некоторые примеры аттестованных методик, используемых в практике аккредитованных лабораторий, а также инновационные методики определения компонентов сточных вод и технологических растворов, необходимость в которых возникла на различных производствах, и которых нет в числе аттестованных методик.

1. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ

При проведении всех работ необходимо соблюдать максимальную осторожность, помня, что неаккуратность, невнимательность, недостаточное знакомство с прибором и свойствами используемых веществ могут повлечь за собой несчастный случай.

При работе в лаборатории необходимо соблюдать следующие правила:

1. Перед выполнением лабораторной работы необходимо к ней подготовиться: изучить по лекциям и учебно-методическим пособиям теоретический материал по данной теме и получить разъяснения у преподавателя по непонятным вопросам.
2. Перед проведением каждой лабораторной работы необходимо внимательно прочитать её описание, проверить готовность необходимой аппаратуры, посуды и реактивов.
3. Во время лабораторных занятий категорически запрещены:
 - курение;
 - прием пищи и напитков;
 - нахождение в лаборатории в состоянии алкогольного, токсического и наркотического опьянения;
 - загромождение проходов сумками и др. предметами;
 - проведение органолептической оценки реактивов на вкус.
4. Работать в лаборатории необходимо в халате; при себе желательно иметь полотенце.
5. Рабочее место необходимо содержать в чистоте и порядке, не загромождать его ненужными предметами (сумки, зонты, одежда).
6. Нюхать какие-либо вещества в лаборатории допускается с осторожностью, не вдыхая полной грудью, а направляя к себе пары или газы движением руки.
7. Ёмкость, в которой нагревается жидкость, необходимо периодически потряхивать, держать отверстием в сторону (не к соседу), так как нагреваемая жидкость нередко выбрасывается из пробирки.
8. Нагревание растворов допускается в стеклянной посуде, промаркированной специальным знаком. Необходимо следить, чтобы дно посуды, контактирующей с нагреваемой поверхностью, было сухим.
9. Не допускается наклоняться над сосудами, в которых что-нибудь кипит или в которые наливается жидкость.
10. Крепкие кислоты, соли ртути, ртуть, остатки опасных веществ (фосфор, сероуглерод и т.п.) и красители необходимо сливать в специальные емкости.
11. Перед уходом из лаборатории следует привести рабочее место в порядок – удалить кюветы из фотоколориметров, помыть посуду (сначала проточной, затем дистиллированной водой), протереть стол.
12. Лабораторный журнал и методические руководства во время выполнения работ необходимо оберегать от попадания на них воды и химических реактивов.
13. Категорически запрещается ставить химическую посуду с реактивами на журнал и методические руководства.

14. При пользовании реактивами необходимо:

- прежде чем брать его с полки, внимательно прочесть этикетку с названием реактива и убедиться в его соответствии проводимой лабораторной работе;
- всю посуду с растворами обязательно держать закрытыми и открывать только на время пользования; закрывая склянки, не путать пробки, так как это приводит к загрязнению реактивов;
- для каждого реактива использовать свою пипетку, которую лучше держать рядом с реактивом;
- не уносить реактивы общего пользования на свое рабочее место;
- сухие реактивы брать чистым шпателем или специальной ложечкой;
- помнить, что концентрированные растворы приливают К ВОДЕ. Жидкость большего удельного веса необходимо медленно приливать в жидкость меньшего удельного веса при перемешивании. Если при разбавлении кислот (щелочей) раствор сильно нагревается, то его необходимо охладить под струей холодной воды при перемешивании колбы или оставить на воздухе, а затем приливать следующую порцию вещества;
- пользоваться пипеткой с грушей или дозаторами при отборе проб концентрированных кислот и щелочей, а также органических веществ;
- при перемешивании приготовленных растворов в склянке закрывать её хорошо подобранной пробкой (нельзя закрывать при этом горловину пальцем);
- утилизировать соответствующим образом реактив, если он взят в избытке и не израсходован полностью (нельзя возвращать его обратно в исходную тару).

15. Все опыты с ядовитыми, летучими, пахнущими веществами, концентрированными кислотами и щелочами должны проводиться **ТОЛЬКО** в вытяжном шкафу, дверцы которого опущены на треть.

16. Опыты с воспламеняющимися веществами необходимо выполнять вдали от огня.

17. Работу в вытяжных шкафах следует проводить на вытянутых руках, избегая вдыхания полной грудью едких паров.

18. В случае прекращения работы вентиляционных установок все опыты в вытяжных шкафах должны быть прекращены.

19. При необходимости посещения туалета необходимо вымыть руки дважды: при выходе и по возвращении в лабораторию.

20. Не допускается бросать в раковины бумагу, битое стекло, остатки металлов и т. п. Для этого следует пользоваться специальными мусорными баками.

21. Запрещается пользоваться разбитой или треснутой стеклянной посудой, применять приборы и устройства, не соответствующие требованиям безопасности труда, а также самодельные приборы.

22. Перед началом работы с прибором его необходимо осмотреть, проверить заземление и убедиться в его исправности.

23. При использовании магнитной мешалки следует заранее проверить ее работу.

24. Нельзя применять оборудование, приборы, провода и кабели с открытыми токоведущими частями.
25. Если была разбита химическая посуда, необходимо аккуратно собрать крупные осколки и выбросить в мусорный бак. Мелкие осколки необходимо собрать влажной тряпкой.
26. Если склянка с легко воспламеняющейся жидкостью опрокинулась или разбилась, следует немедленно выключить все находящиеся вблизи источники открытого огня, засыпать разлитую жидкость песком, собрать его и перенести в предназначенный для этого железный ящик.
27. Нельзя оставлять без присмотра работающие электронагревательные приборы.
28. Студенту, заметившему пожар, необходимо сообщить о возгорании преподавателю или лаборанту. Во всех лабораториях должны быть противопожарные одеяла, ящики с песком, совок, углекислотные огнетушители. В случае возникновения пожара необходимо, прежде всего, погасить горелки, выключить газ и плитки, унести находящиеся поблизости горючие вещества, а затем тушить пламя углекислотным огнетушителем, песком или использовать противопожарное асбестовое одеяло. Песок применяют при загорании небольших количеств веществ.
29. Углекислотные огнетушители используются при больших очагах пожара, а также для тушения электропроводки и электроустановок. Воду нельзя применять для тушения горящих жидкостей, не смешивающихся с водой. Будучи легче воды, они образуют на ее поверхности тонкую пленку, что приводит к распространению и усилению пожара. Водой нельзя тушить электропроводку и электроустановки, находящиеся под напряжением.
30. Если загорелась одежда, то на пострадавшего необходимо набросить противопожарное асбестовое одеяло, в котором он должен перекатываться по полу. Следует исключить попытки пострадавшего бежать.
31. Запрещено засорять раковины и сливы в шкафах песком, бумагой, битой посудой и другими твердыми отходами, что приводит к выходу канализации из строя. Все твердые отходы следует выбрасывать в урну.
32. Внутреннее пространство любого прибора, не предназначенного для работы под давлением или под вакуумом, во избежание взрыва всегда должно иметь сообщение с атмосферой.
33. При выполнении работ бережно расходуйте реактивы, электричество и воду. Нельзя оставлять без надобности включенные электроприборы. По окончании работ нужно немедленно отключить электроприборы и погасить спиртовки.
34. Категорически запрещается без разрешения преподавателя проводить любые опыты, не предусмотренные в лабораторной работе, или изменять порядок проведения опыта.

Первая (доврачебная) помощь при несчастных случаях

В лаборатории имеется аптечка со всем необходимым для экстренной помощи.

Для оказания первой помощи пострадавшему необходимо:

1. При ожоге химическими веществами (концентрированные кислоты, щелочи) или термическом ожоге горячими предметами сразу же промыть обожженное место большим количеством проточной холодной воды и затем наложить повязку из ваты, смоченной:

- при ожоге кислотой – 2–3 %-ным раствором соды;
- при ожоге щелочью – 1 %-ным раствором борной, уксусной или лимонной кислоты;
- при термическом ожоге – 2–3 %-ным раствором перманганата калия.

2. При отравлении:

- газами (HCl, CO, SO₂, H₂S) – вывести пострадавшего на свежий воздух, дать понюхать нашатырный спирт;
- кислотами – выпить раствор соды или принять внутрь суспензию мела (CaCO₃) или MgO;
- щелочами – выпить 1 %-ный раствор уксусной кислоты.

Недопустимо вызывать рвоту при отравлении следующими ядами: аммиак, бензол, гипохлорит натрия, фенол, креозот, моющие средства, жидкости для химической чистки одежды, бензин, керосин, негашёная известь, гашёная известь, петролейный эфир, жидкости для разбавления и удаления красок, скипидар, карбонат натрия, сильные кислоты, стрихнин. В таком случае необходимо разбавить яд обильным питьём (молоко, фруктовые соки и т. д. до объёма 5 л). При отравлении этанолом, метанолом, антифризом, бурой, камфорой, формальдегидом необходимо вызвать рвоту.

3. При попадании кислот и щелочей в глаза надо немедленно промыть их большим количеством воды комнатной температуры и обратиться к врачу.

4. При поражении электрическим током необходимо освободить пострадавшего от действия электрического тока: отключить электроприбор и отделить пострадавшего от токоведущих частей. Оказывающий помощь не должен прикасаться к пострадавшему, чтобы самому не оказаться в контакте с током. Чтобы отделить пострадавшего от токоведущих частей, следует воспользоваться канатом, палкой, доской или любым другим сухим предметом, не проводящим электрический ток. Для изоляции рук оказывающий помощь должен воспользоваться диэлектрическими перчатками или обмотать руку шарфом. Пострадавшему нельзя двигаться, а тем более продолжать работу. Если у пострадавшего отсутствуют сознание, дыхание, пульс, кожный покров синюшный, а зрачки широкие, необходимо немедленно приступить к выполнению искусственного дыхания способом «изо рта в рот» и наружного массажа сердца. Приступив к оживлению, необходимо вызвать врача или скорую медицинскую помощь.

2. ОБЩИЕ ПРАВИЛА ПРОВЕДЕНИЯ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА

Каждому студенту, работающему в лаборатории, предоставляется место, которое он должен содержать в порядке и чистоте. При выполнении работы не следует загромождать рабочее место лишними предметами.

Для проведения каждой лабораторной работы необходимо выполнять отбор проб.

Отбор жидких проб осуществляется на автораздаче с помощью бюреточного дозатора. Согласно заданному преподавателем варианту, необходимо в мерную колбу, предварительно заполненную на $\frac{1}{4}$ дистиллированной водой, поместить заданный объем пробы и довести уровень жидкости до метки водой. Контроль уровня прозрачных и неокрашенных жидкостей следует проводить по нижнему краю мениска, а интенсивно окрашенных и непрозрачных – по верхнему.

При отборе пробы непосредственно для анализа пользуются пипетками. При этом необходимо, чтобы носик пипетки был помещен глубоко в сосуд с раствором, но не касался его дна. При всасывании жидкости необходимо, чтобы мениск первоначально был выше требуемой отметки. Для доведения мениска до необходимого уровня надо вынуть носик пипетки из раствора и слить избыток жидкости в отдельную ёмкость. При этом глаза должны находиться строго напротив метки (рис. 1а), а верхний край пипетки должен быть зажат указательным пальцем, обладающим бóльшей чувствительностью (рис. 1б).

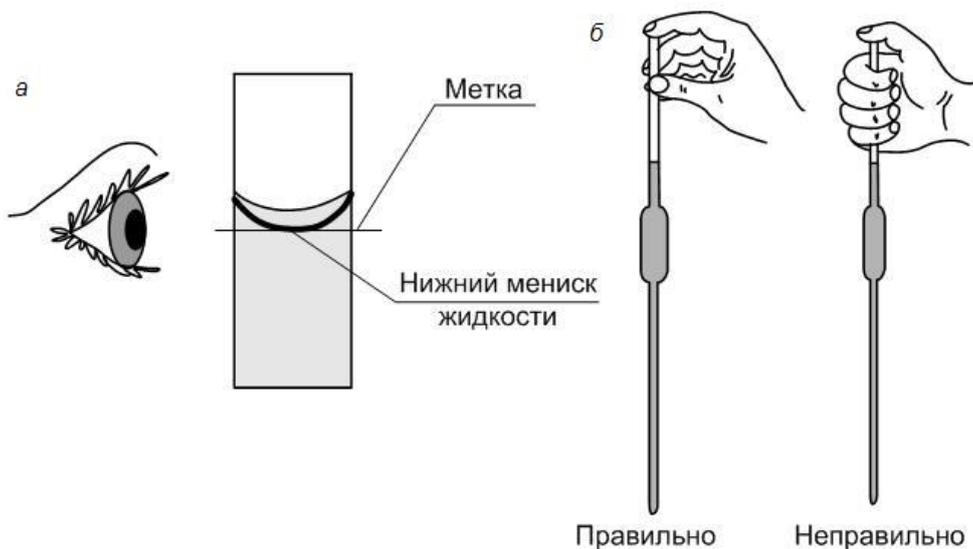


Рис. 1. Правила отбора проб пипеткой: а – положение глаз; б – зажим края пипетки

Далее, согласно методике проведения лабораторной работы, необходимо поместить пробу на анализ в соответствующий сосуд. Для этого пипетку упирают под 45° к стенке сосуда и дают стечь жидкости полностью (если

используется пипетка на слив) или до определённой метки (при использовании пипетки не на слив). *Выдувать оставшуюся в пипетке на слив жидкость строго запрещено!*

Перед началом занятия студенту необходимо заранее ознакомиться с ходом проведения опытов по учебному пособию, отчетливо уяснить цели и задачи работы, обдумывая каждое действие.

Перед выполнением лабораторной работы необходимо *заранее* подготовить черновик отчёта по лабораторной работе, где будет описано:

1. название работы;
2. цель работы;
3. краткое теоретическое описание метода исследования;
4. устройство и принцип работы прибора;
5. уравнения реакций;
6. расчётные формулы с расшифровкой входящих в них величин;
7. таблицы, куда будут занесены экспериментальные результаты;
8. при необходимости построения графика следует заранее подготовить миллиметровку.

В ходе выполнения лабораторной работы необходимо аккуратно вести записи в лабораторном журнале, отмечая и записывая все фиксируемые наблюдения.

Допуск к работе в виде подписи и выполняемого варианта задачи отмечается преподавателем в рабочем журнале студента.

После выполнения работы готовый отчёт по лабораторной работе необходимо подписать у преподавателя.

3. УСТРОЙСТВО И ПРИНЦИП РАБОТЫ ЛАБОРАТОРНЫХ ФОТОКОЛОРИМЕТРОВ И СПЕКТРОФОТОМЕТРОВ

В физико-химических измерениях концентрации, основанных на методах молекулярной спектроскопии (методы фотометрии), используются оптические приборы, позволяющие измерять оптическую плотность или светопропускания анализируемых растворов. К ним относятся фотоколориметры и спектрофотометры. Независимо от рабочей области спектра приборы состоят из пяти основных узлов:

- источник излучения;
- монохроматор (устройство, позволяющее выделить из спектра ограниченную область длин волн);
- кюветы с исследуемым раствором и раствором сравнения;
- преобразователь, превращающий энергию излучения в электрический сигнал;
- регистрирующее устройство.

Приборы, применяемые для измерения поглощения растворов, можно классифицировать следующим образом:

1. По способу монохроматизации лучевого потока:

- приборы, в которых в роли монохроматоров используются светофильтры с узкими полосами пропускания (20–40 нм) или дифракционные решетки с интервалом светового пучка до 7 нм. В таких приборах поглощаемый световой поток не является строго монохроматическим и оценивается как «приближенным к монохроматическому». Не достаточный уровень монохроматизации света снижает точность измерений и сужает диапазон аналитических возможностей прибора. К таким приборам относятся большинство фотоколориметров (ФЭК -56, КФК-2, КФК -3);
- приборы с призмным или решетчатым монохроматорами, которые позволяют достигнуть высокой степени монохроматизации рабочего излучения (при ширине спектральной щели до 1 нм). Такие приборы называются спектрофотометры.

2. По способу измерения: однолучевые и двухлучевые.

В однолучевых приборах измерения проводятся до и после прохождения светового потока через образец. В двухлучевых световой поток изначально разделяется на два пучка – эталонный и рабочий, который пропускается через анализируемый раствор.

3. По способу регистрации измерений: регистрирующие и нерегистрирующие.

Фотоэлектроколориметры имеют простую конструкцию и предназначены для измерения пропускания или оптической плотности растворов в видимой и ближней (до 300 нм) УФ-областях. Они применяются для анализа окрашенных растворов. Если вещество не поглощает электромагнитное излучение в видимой области, его с помощью химической реакции переводят в окрашенное соединение (чаще всего комплексное).

Кюветы, используемые в фотоколориметрии, изготавливают из стекла. По чувствительности, селективности и точности фотоколориметрические измерения несколько уступают спектрофотометрическим. Фотоэлектроколориметры обычно используются для проведения серийных определений концентраций.

Спектрофотометры предназначены для измерения пропускания или оптической плотности в диапазоне 190–1100 нм, т.е. могут использоваться в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной области спектра для анализа окрашенных и бесцветных растворов. Благодаря высокому уровню монохромности рабочего излучения спектрофотометры характеризуются высокой точностью, чувствительностью, селективностью и могут использоваться для получения спектров поглощения, измерения концентраций веществ с узкой полосой поглощения, а также для анализа смеси веществ без предварительного их разделения. Спектрофотометры имеют более сложную конструкцию и обычно снабжены электронными устройствами (усилителями фототока, дисплеями).

3.1. Двухлучевой фотоэлектроколориметр ФЭК-56М

Фотоэлектроколориметр ФЭК-56М – один из самых простых и универсальных визуальных фотометров отечественного производства.

Это двухлучевой прибор, используемый для определения концентрации окрашенных растворов в диапазоне 315–670 нм. Он снабжен двумя источниками излучения – лампой накаливания СЦ-98, дающей сплошной спектр испускания в видимой области, и ртутно-кварцевой лампой сверхвысокого давления СВД-120А, дающей линейчатый спектр испускания в ультрафиолетовой и видимой областях. В качестве монохроматоров используются цветные светофильтры с узкими полосами пропускания – 20–40 нм. Приемниками световой энергии служат сурьмяно-цезиевые фотоэлементы, подключенные через усилитель к микроамперметру.

Пределы измерения оптической плотности от 0 до 1,3 (коэффициента пропускания 5–100 %). Участок шкалы оптической плотности от 1,3 до 3 (пропускания от 0,1 % до 5 %) служит для ориентировочных измерений.

Погрешность показаний прибора по шкале светопропускания не превышает ± 1 % (абс.).

Для количественной оценки интенсивности окраски, или светопоглощения в фотоколориметрическом методе используются фотоэлектрические колориметры и фотометры – оптические приборы, применяемые для измерения степени поглощения (или пропускания) полихроматического света с помощью фотоэлементов.

Оптическая схема двухлучевого фотоэлектрического колориметра ФЭК-56М представлена на рисунке 2.

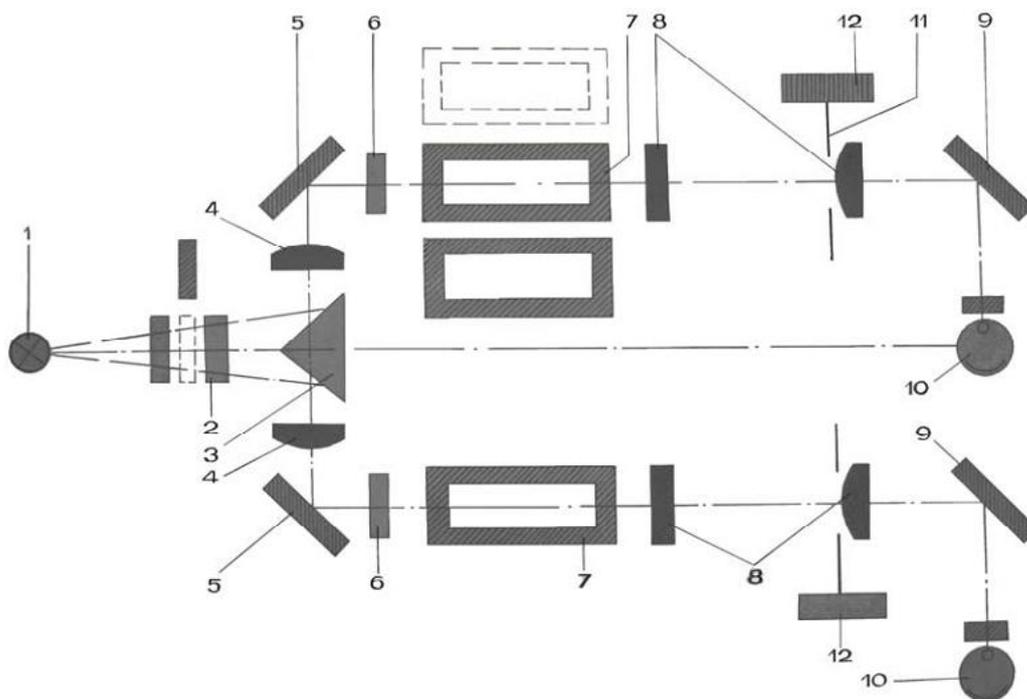


Рис. 2. Оптическая схема фотоэлектродориметра ФЭК-56М: 1 – источник света; 2 – линза; 3 – призма; 4 – линзы; 5 – зеркала; 6 – светофильтры; 7 – кюветы; 8 – линзы; 9 – матовые зеркала; 10 – фотоэлементы; 11 – ножевая диафрагмы; 12 – измерительные барабаны

Работа фотоэлектродориметра основана на оптической компенсации двух световых потоков при помощи регулируемых диафрагм или оптических клиньев; в качестве нуль-прибора используют гальванометр. Электромагнитное излучение от источника света 1 с помощью зеркал 5 направляется через светофильтры 6 в кюветы с исследуемым раствором и растворами сравнения 7. Пройдящий через кюветы свет направляется на фотоэлементы 10. На пути световых пучков поставлены диафрагмы 11, связанные с отсчетными барабанами 12. Они служат для ослабления световых потоков, падающих на фотоэлементы. Барабаны имеют две шкалы: оптическая плотность и процент пропускания. Изменяя ширину диафрагмы, мы тем самым меняем величину светового потока на фотоэлементах.

Принцип работы прибора состоит в следующем: в правый световой поток помещают кювету с исследуемым раствором, в левый – кювету с раствором сравнения, щелевые диафрагмы при этом полностью открыты (барабаны устанавливаются на 100 делений светопропускания, или “0” оптической плотности). Вследствие поглощения света исследуемым раствором на левый фотоэлемент будет падать световой поток меньшей интенсивности, чем на правый, и стрелка гальванометра будет отклоняться (фотоэлементы включены по дифференциальной схеме таким образом, что при равенстве световых потоков стрелка гальванометра стоит на нуле). Чтобы уравнивать интенсивность обоих пучков света, правый пучок перекрывают диафрагмой. Затем в левый световой поток вместо кюветы с раствором помещают кювету с раствором

сравнения. При этом фотометрическое равновесие вновь нарушается, так как увеличивается величина светового потока, падающего на фотоэлемент. Ослабление интенсивности света производится уменьшением ширины диафрагмы. Величину ослабления показывает связанный с диафрагмой отсчетный барабан. По полученному отсчету определяют светопропускание или оптическую плотность (абсорбционность) исследуемого раствора.

3.2. Однолучевой фотоэлектроколориметр КФК-2

Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2 предназначен для измерения оптической плотности, или светопропускания *окрашенных* растворов с последующим определением их концентрации. Его спектральный диапазон (315–990 нм) шире, чем у ФЭК-56, за счет использования в качестве источника излучения галогенной лампы. Роль монохроматоров выполняют светофильтры с полосами пропускания 20–40 нм, спектральные характеристики которых приведены в таблице 1. Прибор снабжен двумя приемниками световой энергии: фотоэлементом Ф-26 – для работы в спектральном диапазоне от 315 до 540 нм, и фотодиодом ФД-24К – для работы в диапазоне от 590 до 980 нм. В качестве регистрирующего устройства применяется микроамперметр.

Пределы измерения оптической плотности составляют от 0 до 1,3 (коэффициента пропускания 5–100 %). Участок шкалы оптической плотности от 1,3 до 3 (пропускания от 0,1 % до 5 %) служит для ориентировочных измерений. Погрешность показаний прибора по шкале светопропускания не превышает $\pm 1\%$ (абс.).

Оптическая схема фотоэлектроколориметра КФК-2 представлена на рисунке 3.

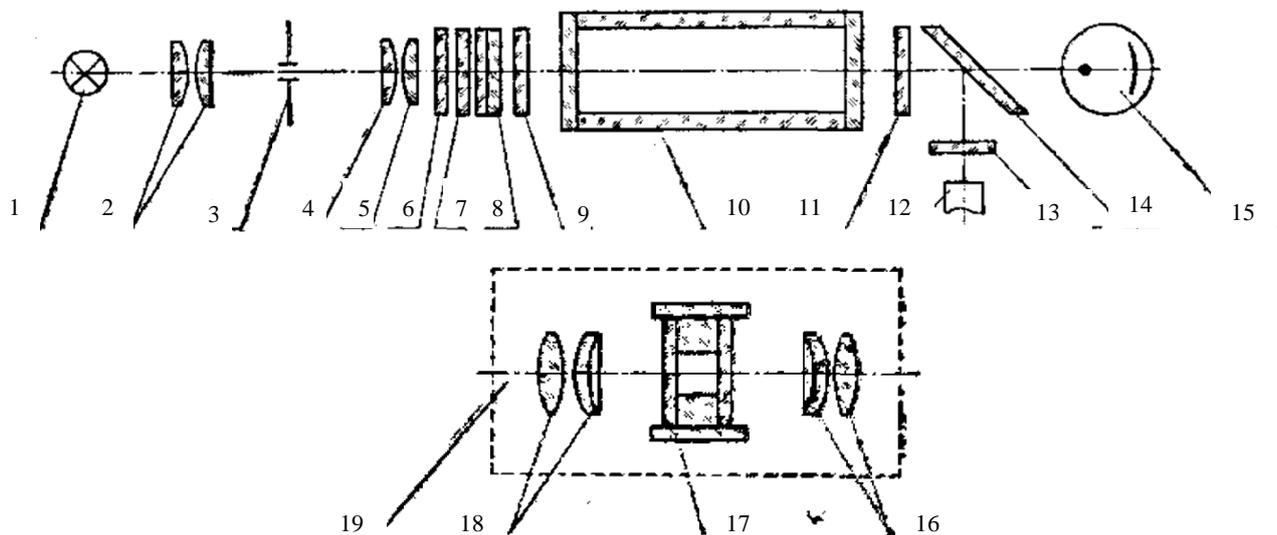


Рис. 3. Оптическая схема фотоэлектроколориметра КФК-2: 1 – источник света; 2 – конденсатор; 3 – диафрагма; 4, 5 – объективы; 6 – теплозащитный светофильтр; 7 – нейтральные светофильтры; 8 – цветные светофильтры; 9, 11 – защитные стекла; 10 – кювета с раствором; 12 – фотодиод; 13 – светофильтр; 14 – разделяющая платина; 15 – фотоэлемент; 16, 18 – линзы; 17 – кюветы малой ёмкости; 19 – приставка для микроанализа

Нить лампы 1 конденсором 2 изображается в плоскости диафрагмы (3) диаметром 2 мм. Это изображение объективом 4, 5 переносится в плоскость, отстоящую от объектива на расстоянии 300 мм, с увеличением 10х. Кювета 10 с исследуемым раствором вводится в световой пучок между защитными стеклами 9, 11. Для выделения узких участков спектра из сплошного спектра излучения лампы в колориметре предусмотрены цветные светофильтры 8.

Теплозащитный светофильтр 6 введен в световой пучок при работе в видимой области спектра (400–490 нм). Для ослабления светового потока при работе в спектральном диапазоне 400–540 нм установлены нейтральные светофильтры 7.

Фотоприемники работают в разных областях спектра:

- фотоэлемент Ф-26 (15) в области спектра 315–540 нм;
- фотодиод ФД-24К (12) – в области спектра 590–980 нм.

Пластина 14 делит световой поток на два: ~ 10 % светового потока направляется на фотодиод ФД-24К и ~90 % – на фотоэлемент Ф-26.

Для уравнивания фототоков, снимаемых с фотоприемника ФД-24К при работе с различными цветными светофильтрами, перед ним установлен светофильтр 13 из цветного стекла СЗС-16.

При работе с кюветами 17 малой емкости в кюветное отделение устанавливается приставка 19 для микроанализа. Линзы 18 уменьшают световой пучок в месте установки микрокювет или пробирки. Линзы 16 восстанавливают световой пучок до первоначального диаметра.

Спектральные характеристики светофильтров приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Светофильтры колориметра КФК-2

Маркировка на диске	Маркировка светофильтра	Длина волны, соответствующая максимуму пропускания, нм	Ширина полосы пропускания, нм
1	315	315 ± 5	35 ± 15
2	364	364 ± 5	25 ± 10
3	400	400 ± 5	45 ± 10
4	440	440 ± 10	40 ± 1S
5	490	490 ± 10	35 ± 10
6	540	540 ± 10	25 ± 10
7	590	590 ± 10	25 ± 10
8	670	670 ± 5	20 ± 5
9	750	750 ± 5	20 ± 5
10	870	870 ± 5	25 ± 5
11	980	980 ± 5	25 ± 5

Согласно однолучевой схеме, принцип измерения коэффициента пропускания на КФК-2 основан на поочередном сравнении интенсивности полного светового потока $F_{0\lambda}$ и потока, прошедшего через исследуемую среду F_{λ} . Отношение интенсивностей этих потоков есть коэффициент пропускания T исследуемого раствора:

$$T = \frac{F_{\lambda}}{F_{0\lambda}} \times 100 \%$$

На колориметре это отношение определяется следующим образом. В начале в световой пучок помещают кювету с растворителем или контрольным раствором. Изменением чувствительности колориметра добиваются, чтобы отсчет по шкале коэффициентов пропускания колориметра π_1 был равен 100 делениям. Таким образом, полный световой поток $F_{0\lambda}$ условно принимается равным 100 %. Затем в световой пучок помещают кювету с исследуемым раствором. Полученный отсчет π_2 по шкале коэффициентов пропускания колориметра будет соответствовать F_{λ} . Следовательно, коэффициент пропускания исследуемого раствора в процентах будет равен π_2 , т. е.

$$T\% = \pi_2$$

Оптическая плотность D определяется по формуле:

$$D = -\lg \frac{F_{\lambda}}{F_{0\lambda}} = -\lg \frac{T}{100} = 2 - \lg T.$$

Общий вид фотоколориметра КФК-2 представлен на рисунке 4.

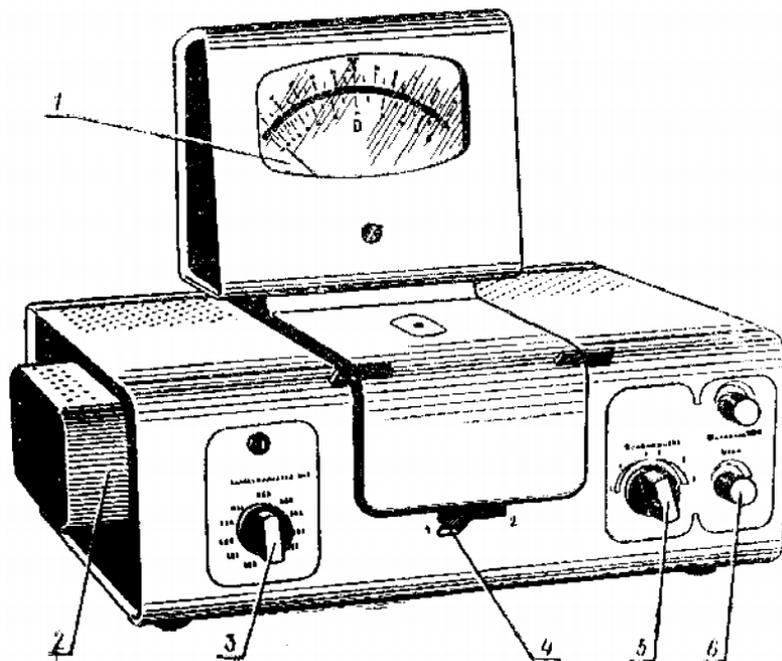


Рис. 4. Общий вид фотоколориметра КФК-2: 1 – микроамперметр; 2 – источник света; 3 – ручки переключения длин волн; 4 – ручка смены кюветы; 5 – переключатель фотоприёмников; 6 – ручка чувствительности

Порядок работы на фотоколориметре КФК-2:

Для измерения оптической плотности необходимо:

1. За 15 минут до начала измерений включить прибор для прогрева. При этом крышка кюветного отделения должна быть открыта.
2. В соответствии с характеристиками изучаемой системы необходимо выбрать правильный светофильтр. При измерении со светофильтрами 315, 364, 400, 410, 490, 540 нм, отмеченными на лицевой панели колориметра черным цветом, ручку ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ устанавливайте в одно из положений «1», «2», «3», отмеченных на лицевой панели также черным цветом. При измерении со светофильтрами 590, 670, 750, 870, 980 нм, отмеченными на лицевой панели колориметра красным цветом, ручку ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ устанавливайте в одно из положений «1», «2», «3», отмеченных на лицевой панели колориметра также красным цветом.
3. Налить в одинаковые кюветы необходимой длины анализируемый раствор и раствор сравнения.

Важно:

С целью обезжиривания рабочих поверхностей кюветы необходимо их тщательно протереть. При установке кюветы в кюветодержатели нельзя касаться пальцами рабочих поверхностей (ниже уровня жидкости в кювете). Наличие загрязнений или капель раствора на рабочих поверхностях кюветы приводит к получению неверных результатов измерений.

Жидкость в кюветы следует наливать до метки на боковой стенке, контролируя возможность переполнения кювета по углам.

4. Установить минимальную чувствительность колориметра. Для этого ручку ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ надо поставить в положение «1», ручку УСТАНОВКА 100 ГРУБО – в крайнее левое положение.
5. В световой пучок поместить кювету с раствором сравнения, относительно которого проводятся измерения, а в соседнее отделение – анализируемый раствор.
6. Закрывать крышку кюветного отделения.
7. Ручками ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ, УСТАНОВКА 100 ГРУБО и ТОЧНО установить отсчёт 0 по нижней шкале колориметра, соответствующей значению оптической плотности D (верхняя шкала соответствует пропусканию T, %).
8. Поворотом ручки 4 кювету с раствором сравнения заменить на кювету с анализируемым раствором. При этом стрелка на микроамперметре сместится.
9. Снять отсчёт по шкале колориметра.
10. Измерение необходимо проводить 2–3 раза и окончательное значение измеренной величины определить как среднее арифметическое из полученных значений.

11. Кюветы необходимо вынуть, промыть, поставить сушиться, а прибор выключить. Кюветное отделение по необходимости протереть.

3.3. Фотоэлектрочелюморметр КФК-3

В настоящее время промышленностью выпускаются более современные фотометры и среди них фотоэлектрочелюморметр КФК-3, предназначенный для измерения коэффициентов пропускания и оптической плотности прозрачных жидких и твёрдых образцов, а также для измерения скорости изменения оптической плотности вещества и определения концентрации вещества после предварительной градуировки фотометра.

Фотометр имеет широкий спектральный диапазон, характеризуется высокой стабильностью и точностью. Пределы измерения оптической плотности составляют от 0 до 3 (коэффициента пропускания 0,1–100 %). Погрешность показаний прибора по шкале светопропускания не превышает $\pm 0,5$ % (абс.). Спектральный диапазон – 315–990 нм.

Оптическая схема прибора представлена на рисунке 5.

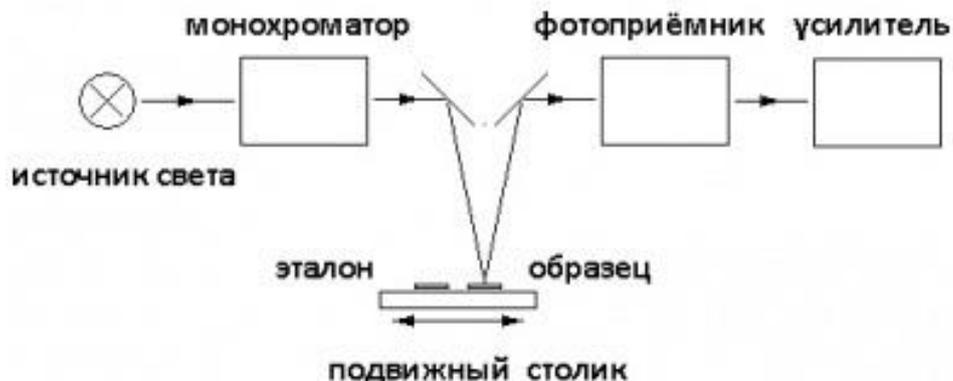


Рис. 5. Оптическая схема фоточелюморметра КФК-3

Это однолучевой прибор, в котором источником излучения служит галогенная лампа, дающая излучение в видимом и ближних ИК и УФ диапазонах. В качестве монохроматора используется дифракционная решётка, позволяющая выделить спектральный интервал, составляющий не более 7 нм, что существенно повышает степень монохромности светового пучка. Приёмником излучения является фотодиод. Прибор снабжён процессором.

Принцип действия фотометра основан на сравнении светового потока Φ_0 , прошедшего через растворитель или холостой раствор, по отношению к которому производится измерение, и светового потока Φ , прошедшего через исследуемый раствор. Световые потоки Φ_0 и Φ фотоприёмником преобразуются в электрические сигналы, которые обрабатываются встроенным процессором.

Принципиальная оптическая схема фоточелюморметра КФК-3 показана на рисунке 6.

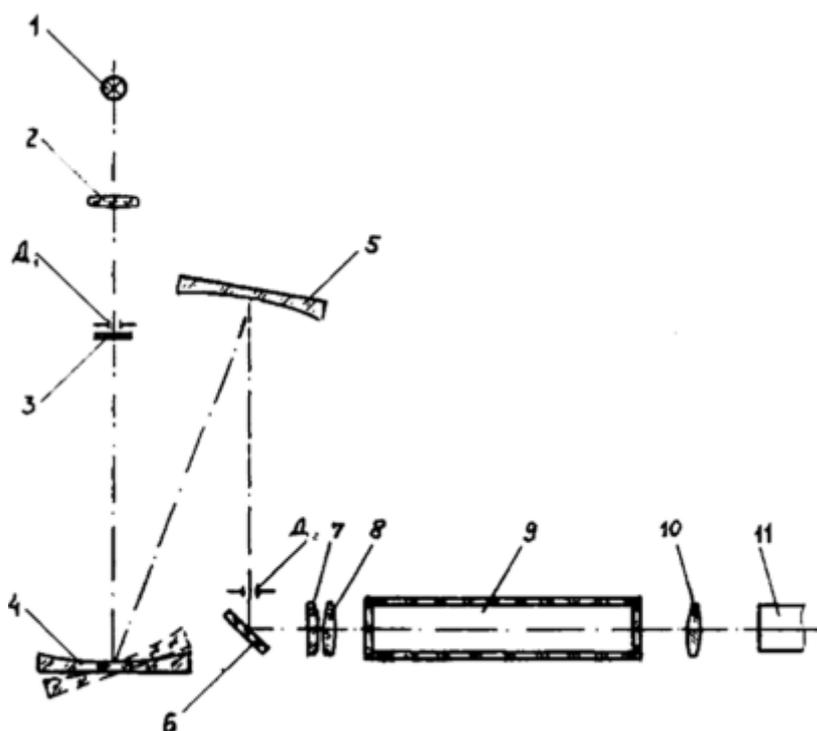


Рис. 6. Схема оптическая принципиальная фотоколориметра КФК-3:
 1 – нить лампы; 2 – конденсор; 3 – светофильтр; 4 – вогнутая дифракционная решетка; 5 – вогнутое зеркало; 6 – дифракционная решетка; 7,8 – объективы; 9 – кюветы; 10 – линза; 11 – фотоприёмник

Нить лампы 1 изображается конденсором 2 в плоскости входной щели D_1 , заполняя ее светом. Далее входная щель изображается вогнутой дифракционной решеткой 4 и вогнутым зеркалом 5 в плоскости выходной щели D_2 . Вращая дифракционную решетку вокруг оси, параллельной ее штрихам, выделяют выходной щелью излучение в узких спектральных интервалах в диапазоне от 315 до 990 нм. Объектив 7, 8 изображает с увеличением выходную щель перед линзой 10. Линза 10 создает в плоскости фотоприемника 11 световое пятно. Для уменьшения рассеянного излучения при работе в диапазоне длин волн 315–400 нм после входной щели автоматически вводится (а затем автоматически выводится) светофильтр 3. В кюветное отделение (между объективом 7, 8 и линзой 10) устанавливаются прямоугольные кюветы 9.

Фотометр выполнен в виде одного блока (рис. 7), в который входят: осветитель и монохроматор, расположенные под кожухом 1 на основании 3; кюветодержатель – в кюветном отделении 5; фотометрическое устройство – фотодиод и усилитель постоянного тока – в правой части корпуса; там же расположен процессор 7, снабжённый клавиатурой, с помощью которой задается режим измерения. В индикаторном окне 6 высвечиваются результаты измерений коэффициента пропускания, оптической плотности, концентрации и скорости изменения оптической плотности, а также величина длины волны излучения в нанометрах, которая устанавливается ручкой 2. В дальнейшем

отделение кюветодержателя помещают кювету с раствором сравнения, в ближнее – кювету с исследуемым раствором. Поворотом рукоятки 4 до упора влево в световой поток вводится кювета с раствором сравнения, вправо – с исследуемым раствором. Включение фотометра осуществляется тумблером 8.

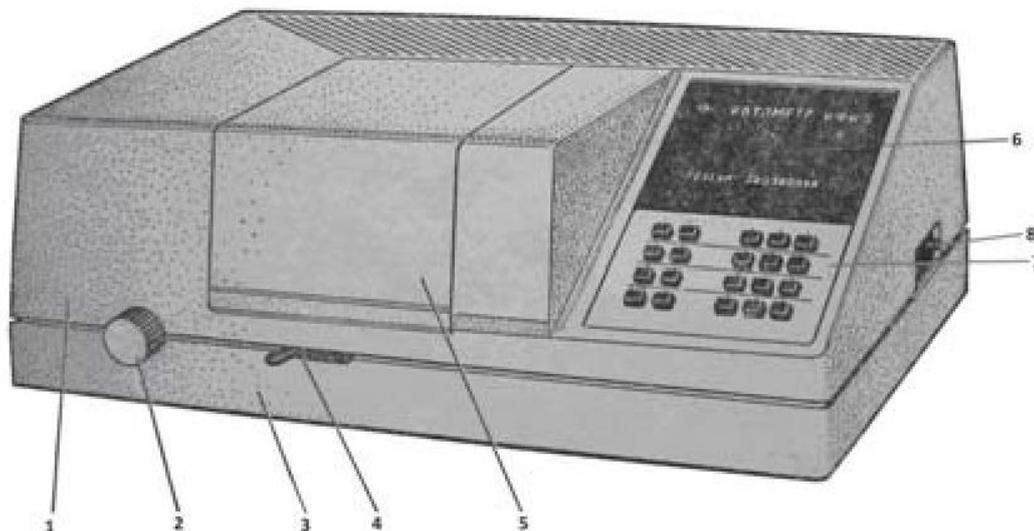


Рис. 7. Общий вид фотоэлектроколориметра КФК-3: 1 – кожух; 2 – ручка для установки длин волн; 3 – основание; 4 – рукоятка для ввода кюветы; 5 – кюветное отделение; 6 – индикаторное цифровое окно; 7 – процессор; 8 – тумблер для включения фотометра

Порядок работы на фотоэлектроколориметре КФК-3

Перед выполнением измерений фотоколориметр включает преподаватель тумблером 8 для его прогрева в течение 30 мин. при открытой крышке кюветного отделения. Для измерения оптической плотности необходимо:

1. Установить в кюветное отделение 5 кювету с растворителем (дистиллированной водой) в дальнее гнездо кюветодержателя, а кювету с исследуемым раствором в ближнее гнездо кюветодержателя. В световой поток установить кювету с растворителем рукояткой 4 влево до упора.

2. Ручкой 2 установить длину волны λ , при которой проводится измерение оптической плотности раствора (для определения концентрации железа $\lambda=425$ нм). Длина волны высвечивается на верхнем цифровом табло 6.

3. При закрытой крышке кюветного отделения нажать клавишу «Г» на панели процессора 7. На нижнем световом табло 6 высветится символ «Г». Затем нажать клавишу «Е». Слева от мигающей запятой высветится символ «Е», а справа от мигающей запятой значение «0,000±0,002», означающее, что начальный отсчет оптической плотности (0,000) установился на фотометре правильно. Если отклонение превышает 0,002, процедуру повторить.

4. Открыть крышку кюветного отделения 5 и нажать клавишу НУЛЬ. На цифровом табло слева от мигающей запятой высвечивается символ «0», а справа некоторое значение темного тока в интервале 0,005–0,200. Затем закрыть крышку и нажать клавишу «Е».
5. Рукоятку 4 установить вправо до упора, при этом в световой поток вводится кювета с исследуемым раствором. Отсчёт на световом табло справа от мигающей запятой соответствует оптической плотности исследуемого раствора.
6. Повторить операции по пп. 4–6 три раза, вычислить среднее значение оптической плотности.
7. Вынуть кюветы с растворами из кюветодержателя и вылить растворы в колбу для «слива».

3.4. Спектрофотометр «Unico» (модель 1201)

Спектрофотометр «Unico» фирмы «United Products & Instruments, Inc», США представляет собой современный однолучевой прибор, имеющий выход на компьютер. Спектрофотометр предназначен для измерения коэффициента пропускания и оптической плотности проб в диапазоне длин волн 325–1000 нм. Оптическая схема и основные узлы спектрофотометра аналогичны используемым в фотометре КФК-3. На передней панели спектрофотометра «Unico» размещена краткая инструкция по работе на приборе (рис. 8).



Рис. 8. Вид панели управления спектрофотометра «Unico»

Перед работой необходимо прогреть прибор в течение 15 мин., включив кнопку на задней панели прибора.

Для измерения оптической плотности необходимо:

- установить Регулятором длин волн, расположенным на верхней панели прибора, длину волны измерения;

- кнопкой Режим (рис. 12) установить режим измерения оптической плотности А;
- провести компенсацию темнового тока, установив в одну из ячеек кюветодержателя заглушку, для чего ручкой Перемещение кюветодержателя подвести кювету-заглушку в рабочую зону; нажать кнопку V(0%T); на дисплее высветится $\pm 0,0 \pm 0,1\%$ T;
- удалить заглушку, поставить в кюветодержатель раствор сравнения и исследуемый раствор;
- кювету с раствором сравнения ручкой Перемещение кюветодержателя подвести в рабочую зону, нажать кнопку Λ (OA/100%T), через несколько секунд замигает в индикаторном окне надпись «BLA», а затем загорается значение 0,000;
- не открывая кюветного отделения, ручкой Перемещение кюветодержателя переместить кювету с исследуемым раствором в рабочую зону; на цифровом табло высветится значение оптической плотности А.

3.5. Спектрофотометр В-1100

Спектрофотометр В-1100 предназначен для измерения коэффициента пропускания, оптической плотности и концентрации жидких проб различного назначения.

Спектрофотометр представляет собой стационарный настольный лабораторный прибор, состоящий из оптико-механического и электронного узлов, установленных в корпусе. Спектрофотометр В-1100 построен по однолучевой схеме. В приборе используется монохроматор с дифракционной решёткой. В качестве источника излучения применена галогенная лампа, а в качестве приёмника – фотодиод. Вывод результатов измерения осуществляется на многострочный графический дисплей. Изготовитель устанавливает на спектрофотометр В-1100 3-позиционные кюветодержатели (предусмотрено использование кювет из комплекта спектрофотометра КФК-3 с рабочей длиной кюветы до 100 мм). Спектральный диапазон измерений 312–1050 нм. Диапазон показаний оптической плотности от -0,3 до 3,0. Коэффициент пропускания 0,1 – 99 %. Погрешность по шкале светопропускания $\pm 0,5, \pm 1\%$ (абс.).

Спектрофотометр состоит из (рис. 9):

1. источника света – галогенная лампа;
2. монохроматора для выделения спектрального диапазона требуемых длин волн;
3. кюветного отделения, служащего для размещения проб и калибровочных растворов;
4. детектора для регистрации света и преобразования его в электрический сигнал;
5. электроники, обеспечивающей проведение измерений и управление работой прибора;

б. графического дисплея для отображения результатов измерений и вспомогательной информации.

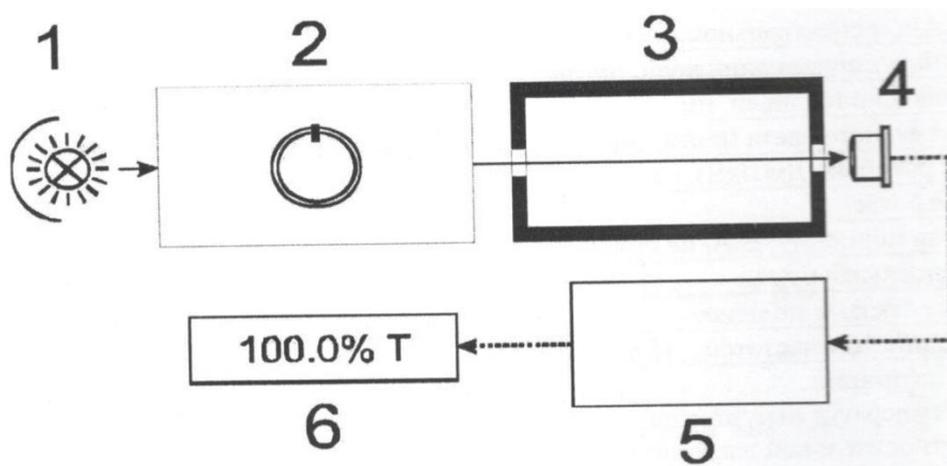


Рис. 9. Функциональная схема спектрофотометра В-1100

Принцип действия прибора основан на сравнении светового потока Φ_0 , прошедшего через растворитель или контрольный раствор, по отношению к которому производится измерение, и светового потока Φ , прошедшего через исследуемую среду. Световые потоки Φ_0 и Φ преобразуются фотоприёмником в электрические сигналы U_0 и U соответственно. Также измеряется U_T – сигнал от неосвещённого приёмника. По величинам этих сигналов микропроцессором спектрофотометра рассчитывается и отображается на дисплее результат измерения в виде коэффициента пропускания, оптической плотности или концентрации в зависимости от выбранного режима измерения.

Коэффициент пропускания τ , %, исследуемого раствора определяется как отношение потоков или сигналов по формулам:

$$\tau = \frac{\Phi}{\Phi_0} \cdot 100 \% = \frac{U - U_T}{U_0 - U_T} \cdot 100 \%$$

Оптическая плотность D (в спектрофотометре вместо символа D используется символ A), безразмерная величина:

$$D = \lg \frac{1}{\tau} = \lg \frac{U - U_T}{U_0 - U_T}$$

Конструкция прибора. Описание кнопок и режимов индикации спектрофотометра

Общий вид прибора представлен на рисунке 10.



Рис. 10. Общий вид спектрофотометра В-1100: 1 – панель управления; 2 – подставка для кювет; 3 – корпус; 4 – крышка кюветного отделения; 5 – ручка кюветодержателя

Панель управления спектрофотометра представлена на рисунке 11.



Рис. 11. Панель управления: 1 – основное меню; 2 – кнопка НАЗАД: переводит пользователя в Основное меню; 3 – кнопка ПЕЧАТЬ: в режимах А, Т и С осуществляет отправку на принтер результатов, отображающихся на индикаторе; 4 – кнопка 0А/100%Т устанавливает 100%Т, или 0,000А, когда в отделении для проб находится раствор сравнения; 5 – кнопка ВВОД: служит для подтверждения установленных параметров; 6 – джойстик управления

Вращая Джойстик управления по часовой или против часовой стрелки, можно осуществлять переход между режимами в Основном меню. Выбранный режим работы будет обведен рамкой и немного затемнен (рис. 12). Подтвердить выбор режима нужно кнопкой ВВОД.

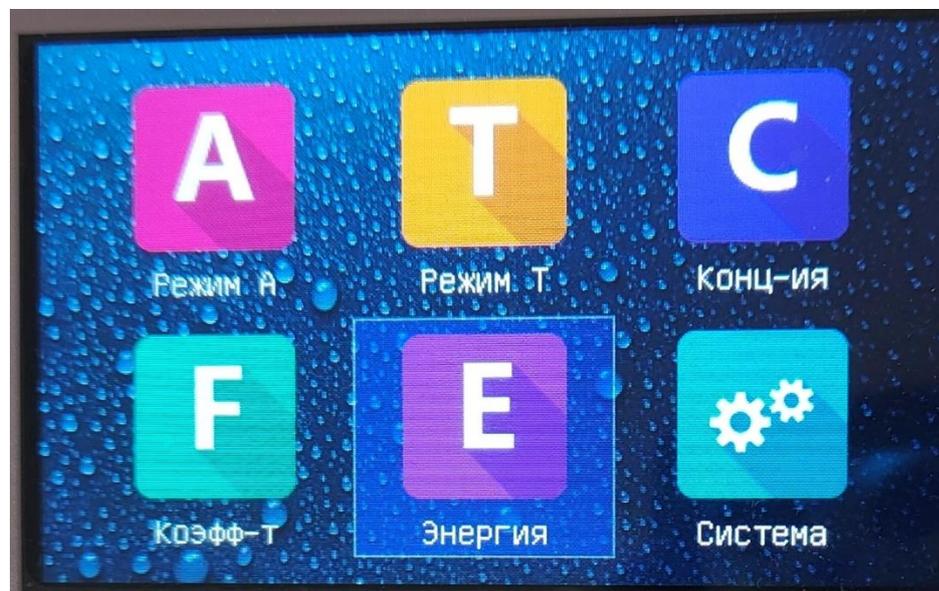


Рис. 12. Основное меню. Выбор режима работы

Для установки длины волны и ввода значений в спектрофотометре используется Джойстик. Джойстик имеет два режима ввода: «Основной» и «Точный». Например, в режиме установки длины волны в режиме «Основной» шаг установки 20 нм, а в режиме «Точный» шаг установки 0,5 нм. Эти режимы предназначены для ускорения ввода значений. Переход между режимами осуществляется нажатием на Джойстик. Переход сопровождается коротким звуковым сигналом. Вид дисплея в режиме измерения оптической плотности и при установке длин волн указаны на рисунках 13 и 14 соответственно.

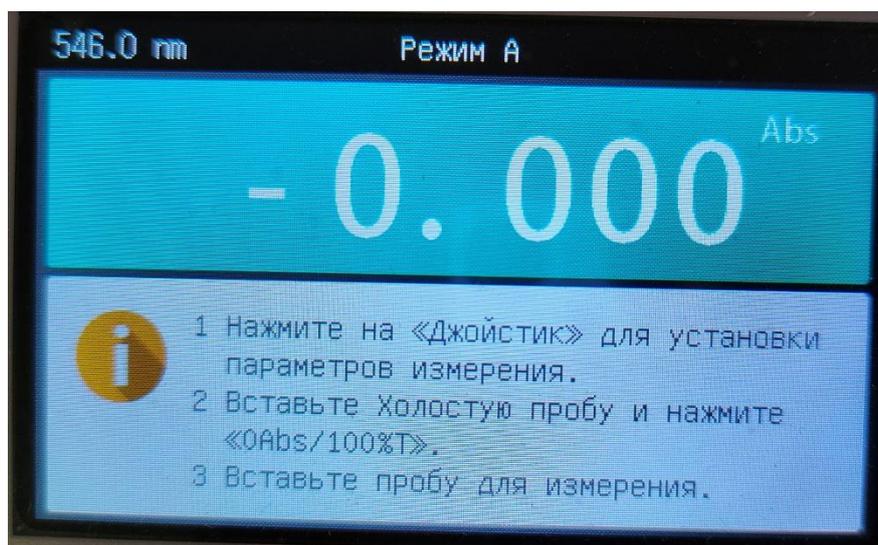


Рис 13. Режим измерения оптической плотности

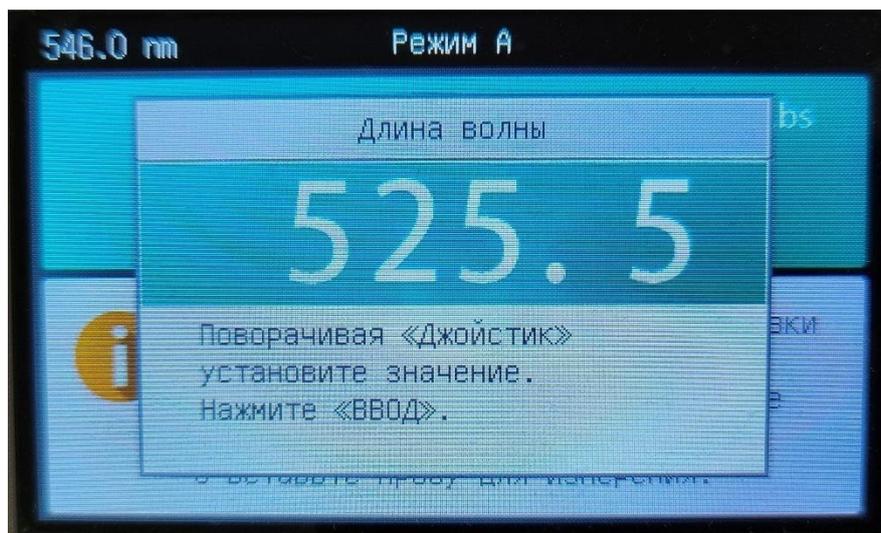


Рис. 14. Установка длины волны

Порядок работы на приборе при определении оптической плотности растворов

1. Включить спектрофотометр нажатием клавиши (I/O), находящейся на задней панели спектрофотометра. Дать спектрофотометру прогреться 20 минут. После прогрева прибор перейдет в режим «Самоконтроля», а затем в основное меню (рис. 12).
2. Выбрать режим работы «Режим А» – определение коэффициента пропускания, вращая Джойстик управления до тех пор, пока Пиктограмма главного меню «Режим А» не выделится. После этого нажать кнопку «ВВОД».
3. Убедиться, что в кюветном отделении отсутствуют установленные образцы. Выбрать нужную длину волны, используя Джойстик управления.
4. Установить в ячейки кюветодержателя кювету с раствором сравнения и кюветы с исследуемым раствором. Проверить, чтобы кюветы были установлены одинаково. Рекомендуется устанавливать кюветы по центру кюветного отделения. Закрывать крышку кюветного отделения.
5. Ручкой для перемещения кюветодержателя подвести в рабочую зону кювету с раствором сравнения. Нажать кнопку «0A/100%T». Подождать несколько секунд, пока на дисплее не появится значение пропускания $100 \pm 0,1\%T$, или $0,000A$ (в зависимости от установленного режима). Если это не так, повторить данный шаг еще раз.
6. Не открывая кюветного отделения, ручкой для перемещения кюветодержателя подвести кювету с исследуемым раствором в рабочую зону. Снять показания оптической плотности, которые можно наблюдать на дисплее.

Кюветное отделение имеет три ячейки, что позволяет одновременно производить измерение одной кюветы с раствором сравнения и до двух кювет с исследуемыми растворами. Если необходимо промерить на той же

длине волны еще несколько растворов, то можно извлечь из кюветодержателя измеренную кювету, установить на ее место дополнительную кювету с исследуемым раствором и проводить измерения, каждый раз предварительно повторяя п.5.

7. Открыть крышку кюветного отделения и вынуть кюветы с пробой и кювету сравнения.

8. Для выхода в основное меню прибора нажать кнопку «НАЗАД».

Вывод и обработка данных при помощи персонального компьютера

Для начала работы с прибором необходимо запустить программу, нажав на рабочем столе двойным щелчком по иконке:



Затем в диалоговом окне надо выбрать режим работы программы (рис. 15).

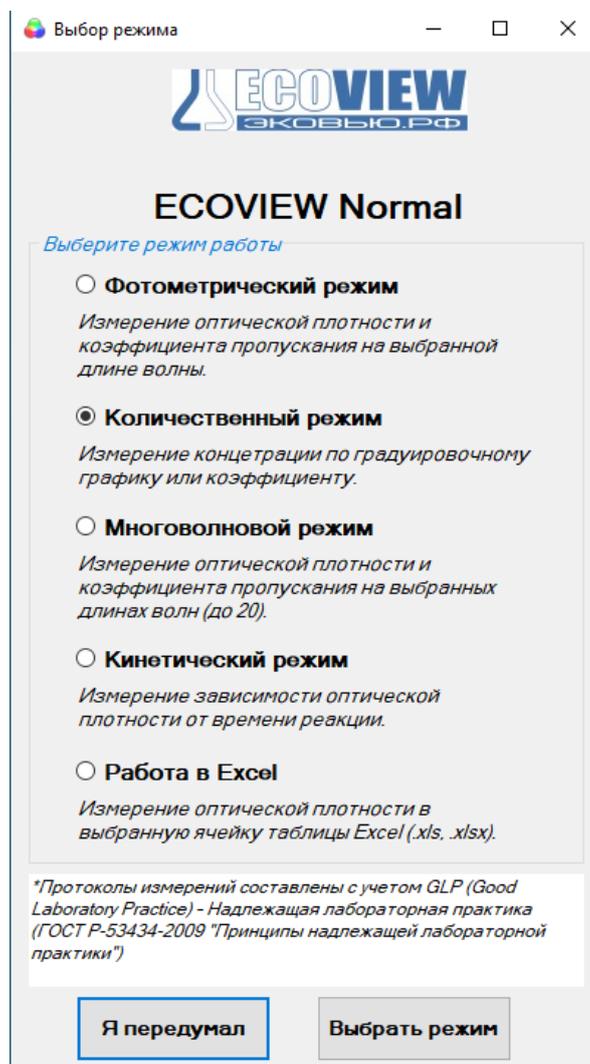


Рис. 15. Диалоговое окно при запуске программы

Выбираем количественный режим. Появляется главное окно программы (рис. 16).

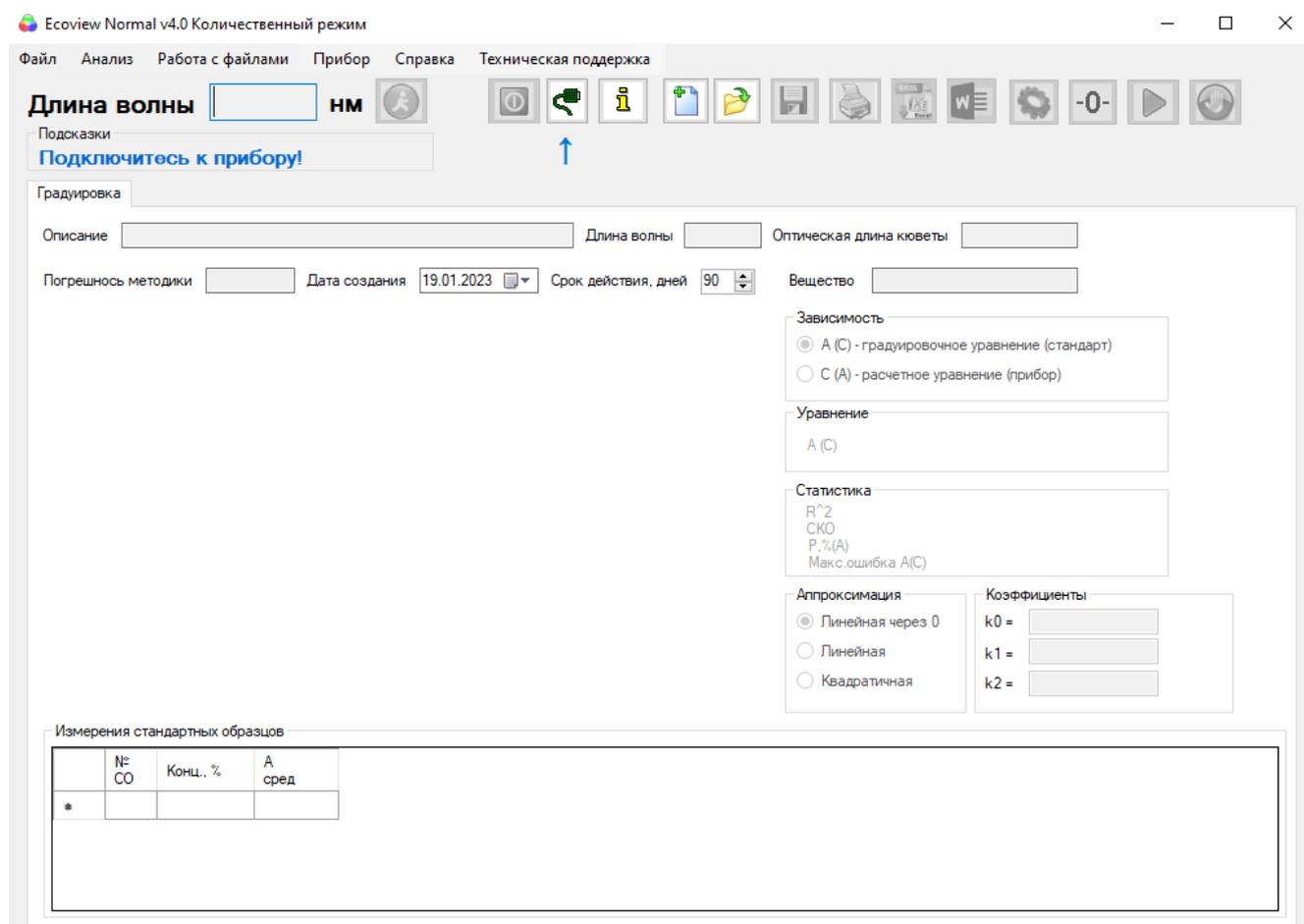


Рис. 16. Главное окно программы Ecoview Normal

После подсоединения, включения и окончания прогрева прибора необходимо установить соединение прибора с компьютером. Для этого в меню «Прибор» выбрать «Подключить» (или можно воспользоваться значком , на который указывает подсказка ).

После установки связи программы со спектрофотометром, на дисплее прибора отображается сообщение «Связь с ПК...». В этом режиме органы управления прибора не действуют, и все операции производятся из программы с помощью панели управления спектрофотометром.

Перед началом измерений необходимо задать аналитическую длину волны в специальном окошке: **Длина волны** **нм** 

Затем необходимо задать параметры калибровки. Это можно сделать несколькими способами:

-  - загрузить файл с уже имеющимися настройками;
-  - задать настройки самостоятельно.

Диалоговое окно для самостоятельного ввода параметров градуировки представлено на рисунке 17.

Рис. 17. Параметры градуировки

Основные параметры, которые нужно задать перед началом лабораторной работы:

- длина волны (нанометров);
- концентрация (единица измерения);
- задание коэффициентов. Может быть проведено прямым вводом ранее полученных значений или автоматическим расчётом значений коэффициентов после измерения образцов с известной концентрацией анализируемого вещества (стандартных образцов – СО). Для этого необходимо ввести количество серий параллельных измерений (1) и количество стандартных образцов с известными концентрациями в серии (5);
- концентрации стандартных образцов указываются в порядке их возрастания;
- использовать контрольный опыт (КО). Выбирается, если методика выполнения измерений требует использования результата КО (так называемой «холостой» пробы). В этом случае в качестве раствора сравнения применяется дистиллированная вода, а затем при расчёте коэффициентов градуировочного уравнения из каждого измеренного значения оптической плотности стандартных образцов вычитается значение оптической плотности контрольного образца;
- оптическая длина кюветы.

Остальные параметры задаются опционально. После задания всех параметров градуировки необходимо нажать кнопку «Сохранить».

Измерение стандартных образцов. В первую очередь необходимо ввести в световой поток раствор сравнения и нажать кнопку «Калибровка 0 оптической плотности (100 % пропускания)» . Далее переместить в световой поток – ручкой кюветодержателя (рис. 10 (5)) анализируемый образец и нажать кнопку «Измерить» . После окончания измерений в рабочем поле программы появится информация о градуировке (рис. 18).

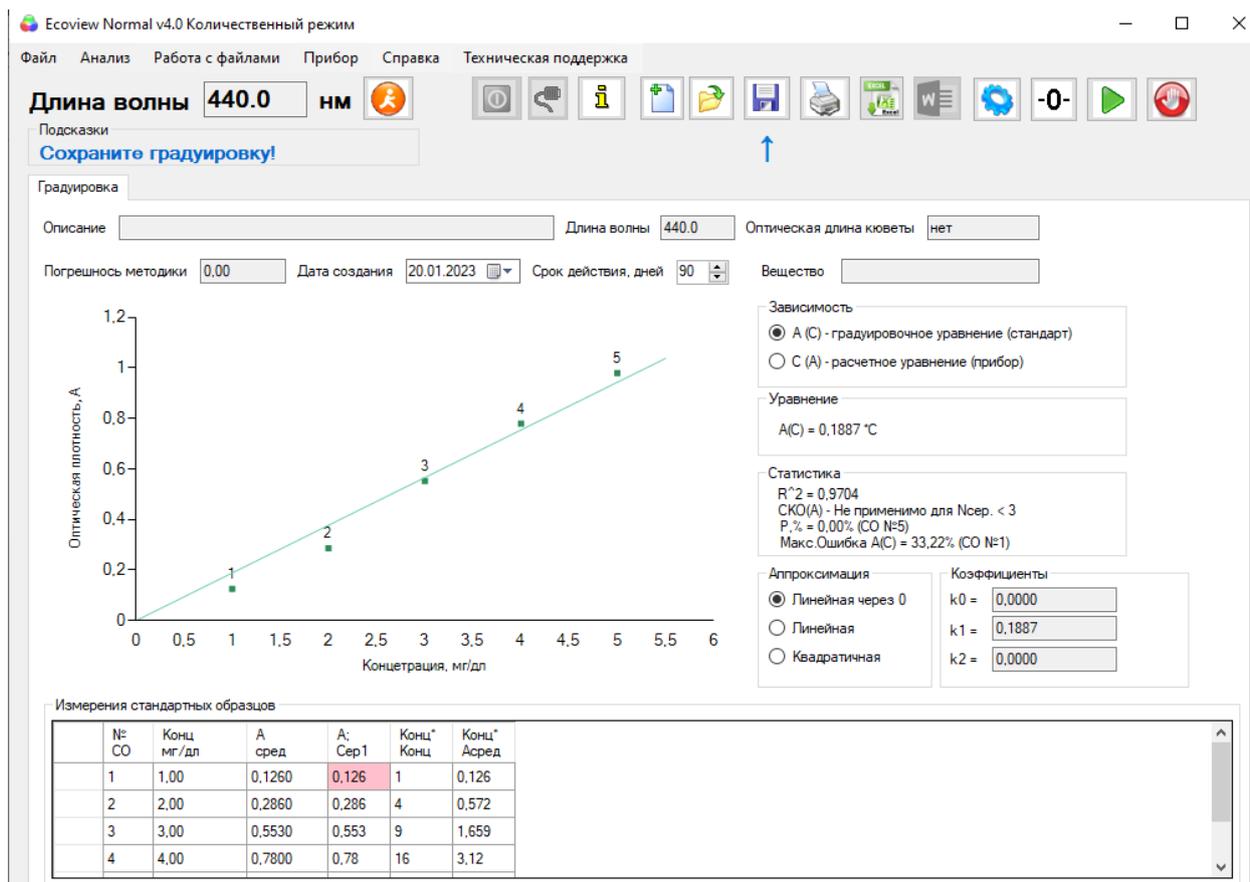


Рис. 18. Данные градуировки

Для сохранения созданной градуировки в файл необходимо воспользоваться кнопкой  на панели инструментов.

После этого рядом со вкладкой «Градуировка» появится вкладка «Измерение» (рис. 19).

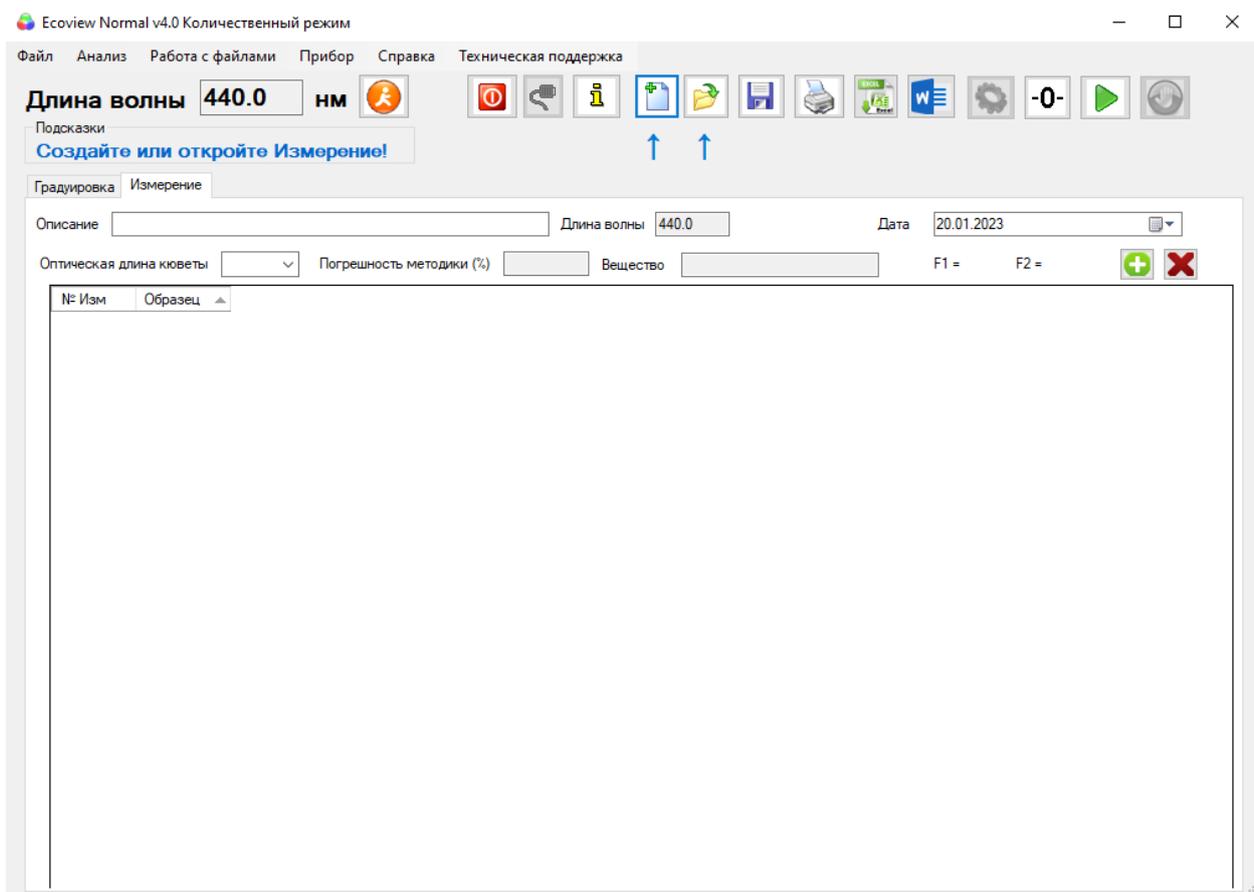


Рис. 19. Появление вкладки измерения анализируемого образца

Первоначально необходимо добавить образец. Для этого можно воспользоваться кнопками создать () или открыть ()

При открытии вкладки «Создать» появляется окно, в котором введены параметры имеющейся градуировки, где ничего менять не нужно (рис. 20).

Новое измерение

Описание

Градуировка

Создана	20.01.2023	Способ задания	По СО	Идентификационный номер
Действительна до	20.04.2023	Количество серий	1	
Зависимость	A(C)	Количество в серии	5	
Длина волны	440.0	k0 =	0,0000	Руководитель
Единица измерений	мг/дл	k1 =	0,1887	
Аппроксимация	Линейная через 0	k2 =	0,0000	

Измерения

Количество серий: 1

Количество образцов в серии: 1

Оптическая длина кюветы: [выбор]

Использовать контрольный опыт КО

Коэффициент F1: 1.0

Коэффициент F2: 1.0

Дата: 20.01.2023

Погрешность методики (%): 0.00

Сохранить Отмена

Рис. 20. Параметры градуировки

Далее необходимо провести операции, аналогичные п. «Измерение стандартных образцов». По результатам измерения в таблице появятся данные (рис. 21).

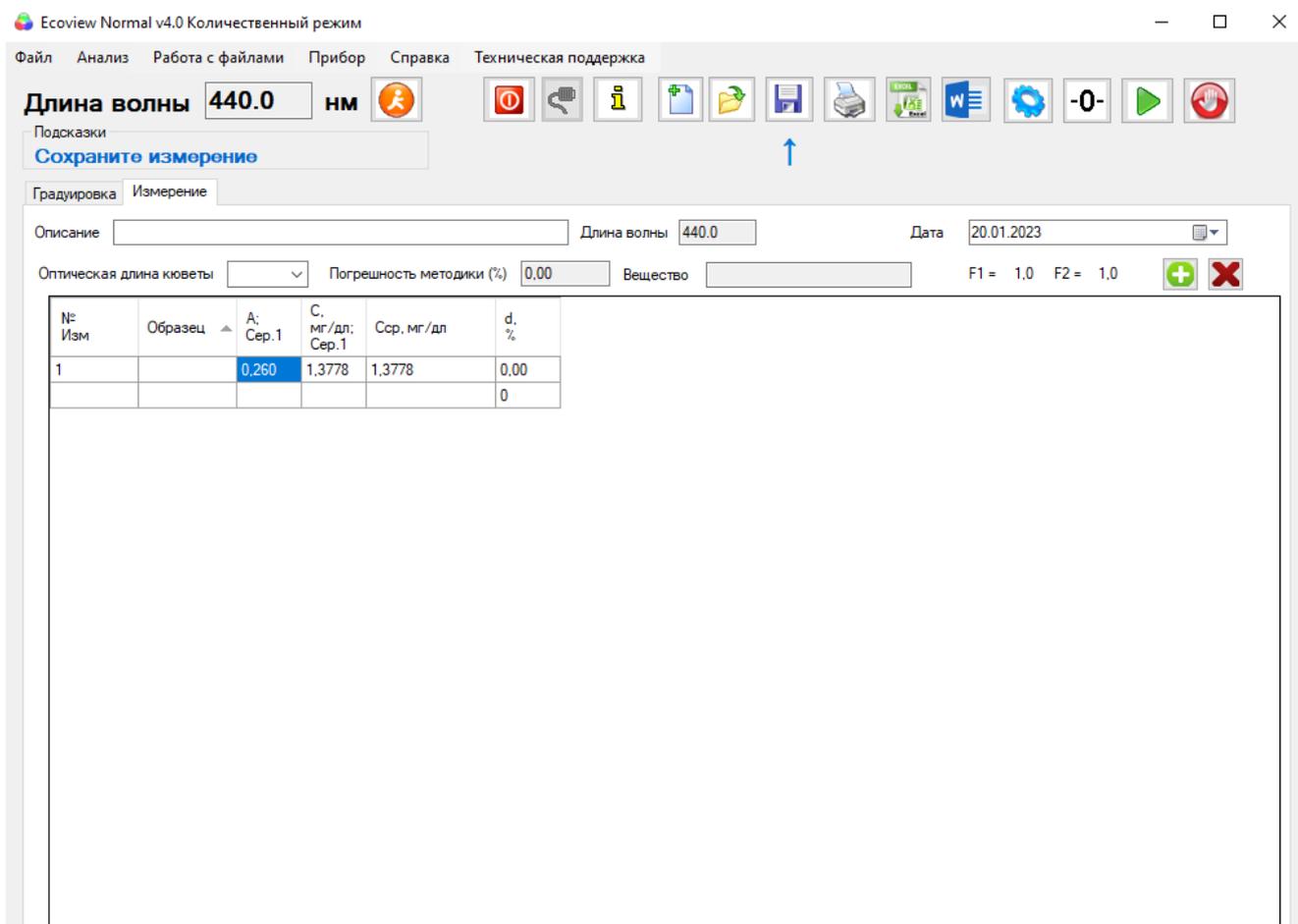


Рис. 21. Результаты измерения анализируемого образца

При необходимости можно полученные при градуировке и измерении анализируемых образцов данные распечатать в виде отчётов () и/или экспортировать в Excel () .

3.6. Спектрофотометр СФ-2000

Для получения спектров поглощения в УФ и видимой части спектра используют спектрофотометры, в число которых входит один из современных приборов – спектрофотометр СФ-2000.

Данный прибор оборудован однолучевой фиксированной оптической схемой и современной электронной системой обработки данных, что делает его точным, компактным и быстродействующим. Спектрофотометры этого типа могут быть использованы для измерения концентраций веществ с узкой полосой поглощения и определения состава смеси веществ с близкими длинами волн поглощения.

Спектральный диапазон измерения прибора составляет 190–1100 нм, что позволяет регистрировать полный спектр – в ультрафиолетовой (190–380 нм), видимой (380–730 нм) и ближней инфракрасной (730–1100 нм) областях. Для этого в качестве источников излучения используются дейтериевые Hamamatsu (Япония) (в УФ части спектра) и галогеновые лампы (в области видимого

света). Функцию монохроматора выполняет абберационно-скорректированная вогнутая нарезная решетка, со спектральной шириной щели 1 нм, что полностью исключает искажение спектра за счет размытия оптической плотности. Оптические детали прибора выполнены из кварца. Детекторами излучения служат ПЗС-линейки с высокими параметрами по чувствительности и разрешению.

Диапазон измерения оптической плотности (ед ОП) составляет от - 0,3 до 3,0. Фотометрическая точность измерения оптической плотности, ед ОП +0,0005 при ОП=1,0 у 550 нм.

Принцип действия спектрофотометра основан на измерении отношения двух световых потоков: прошедшего через исследуемый образец и падающего на него. Спектрофотометр имеет два независимых оптических канала измерения. Каждый канал измерения представляет собой полихроматор с вогнутой дифракционной решеткой, многоэлементным приемником и источником излучения. Один канал имеет источник УФ-излучения, другой – видимого. Каждый из многоэлементных приемников регистрирует свой спектральный диапазон одновременно. Спектрофотометр работает под управлением внешнего персонального компьютера типа IBM PC с установленным программным обеспечением.

Оптическая схема спектрофотометра СФ-2000 представлена на рисунке 22. Она состоит из оптических схем двух каналов: «У» – с источником УФ-излучения и «В» – с источником видимого света.

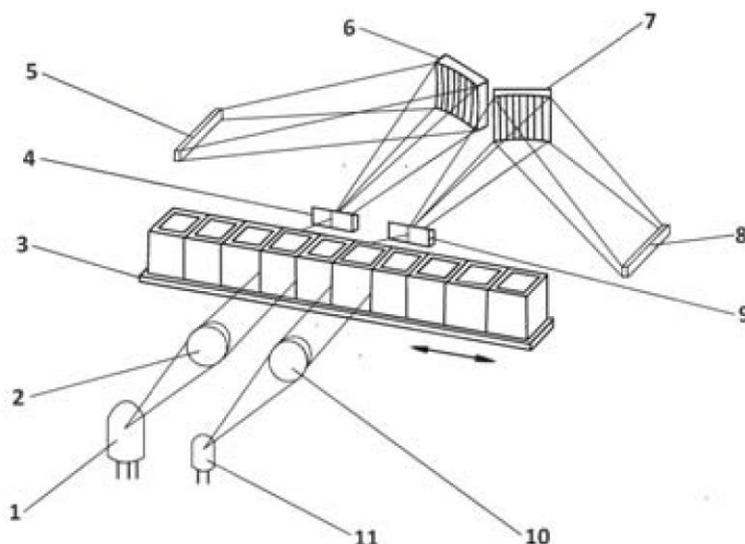


Рис. 22. Оптическая схема спектрофотометра СФ-2000: 1 – кварцевая лампа; 11 – лампа накаливания; 2, 10 – объективы; 3 – кюветодержатель; 4 – входная щель канала «У»; 9 – входная щель канала «В»; 6, 7 – дифракционные решётки; 5, 8 – многоэлементные приёмники

Свет от источника УФ-излучения 1, попадая на объектив 2, направляется им на образец 3 и затем проецируется на входную щель 4 канала «У» спектрофотометра. Затем световой пучок попадает на дифракционную решётку

6, после чего дифрагированный свет фокусируется на поверхности многоэлементного приёмника 5.

Аналогично, свет от источника видимого излучения 11, попадая на объектив 10, направляется им на образец 3 и затем проецируется на входную щель 9 канала «В» спектрофотометра. Затем световой пучок попадает на дифракционную решётку 7, после чего дифрагированный свет фокусируется на поверхности многоэлементного приёмника 8.

Каждый из многоэлементных приёмников регистрирует свой спектральный диапазон одновременно. Принцип работы многоэлементного приёмника состоит в преобразовании светового сигнала в электрический, причём величина электрического сигнала прямо пропорциональна как величине светового сигнала, так и времени освещения приёмника (экспозиции).

Конструктивно спектрофотометр выполнен в виде единого блока (рис. 23), помещенного на основании 1. В состав спектрофотометра входят:

- осветитель с двумя источниками 4;
- автоматизированное кюветное отделение, закрытое крышкой 3;
- полихроматор с двумя многоэлементными приёмниками и двумя дифракционными решётками, расположенный в кожухе прибора 2, на передней панели которого находятся две сигнальные лампочки 6 и 5, загорающиеся при включении прибора в сеть – 5 и при работе источников излучения – 6.

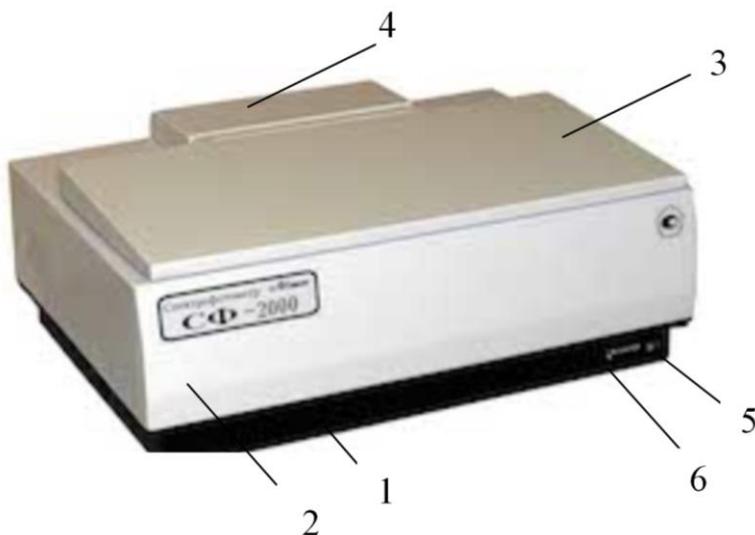


Рис. 23. Общий вид спектрофотометра СФ-2000: 1 – основание; 2 – кожух прибора; 3 – крышка; 4 – источники излучения; 5, 6 – сигнальные лампочки

Запись спектров поглощения проводится в режиме компьютерного управления прибором в соответствии с программным обеспечением, поставленным производителем.

4. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ОПТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

- используемые для измерений кюветы, имеющие одинаковую рабочую длину, должны иметь одинаковое пропускание при заполнении одним раствором;

- при установке кювет в кюветодержатель нельзя касаться пальцами рабочих участков поверхностей (ниже уровня жидкости в кювете);

- наличие загрязнений или капель раствора на рабочих поверхностях кюветы приводит к получению неверных результатов измерений;

- жидкость наливается в кюветы примерно на $3/4$ высоты кюветы, т.к. в противном случае наблюдается затекание жидкости по углам, что создает впечатление протекания кюветы;

- рекомендуется закрывать кюветы крышками.

Важно! Для протирания кювет используйте только мягкие материалы, которые не могут поцарапать стенки кювет.

Перед началом работы промойте чистую кювету раствором, который предполагается туда залить, протрите кювету с наружной стороны фильтровальной бумагой или безворсовой тканью, чтобы удалить отпечатки пальцев или капельки жидкости.

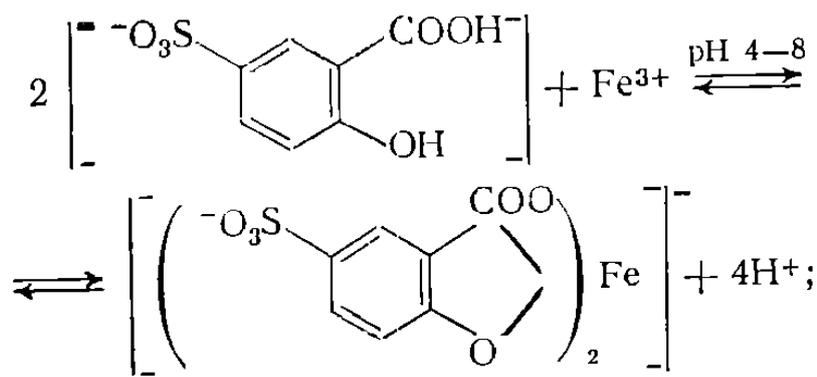


Рис. 25. Реакция сульфосалициловой кислоты и ионов железа при pH = 4–8 с образованием дисульфосалицилата

3. При pH 9–11,5 образуется комплекс состава 1:3, растворы которого окрашены в желтый цвет. Трисульфосалицилат железа имеет λ_{max} в интервале 400–430 нм и молярный коэффициент светопоглощения $\epsilon = 5,8 \cdot 10^3$ (рис. 26):

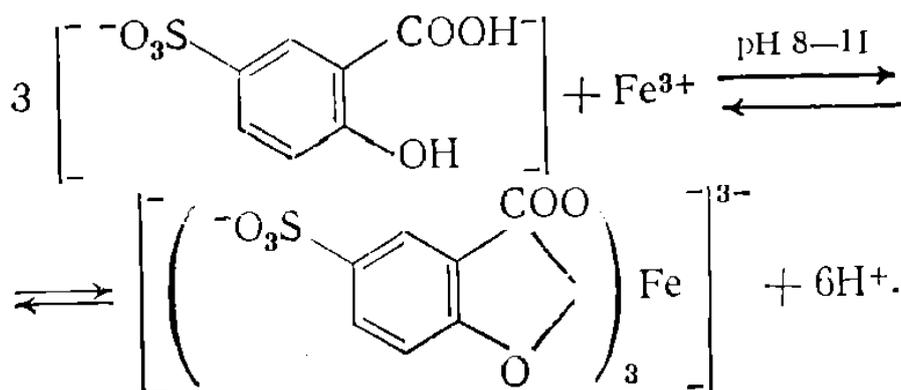


Рис. 26. Реакция сульфосалициловой кислоты и ионов железа при pH = 9–11,5 с образованием трисульфосалицилата

Устойчивость этих комплексов достаточно для их использования в анализе: $\lg\beta_1 = 14,4$, $\lg\beta_2 = 25,2$, $\lg\beta_3 = 32,3$. Однако выход комплексов α зависит от pH раствора (рис. 27). Реакцию следует проводить при значениях pH, соответствующих максимальному выходу комплекса.

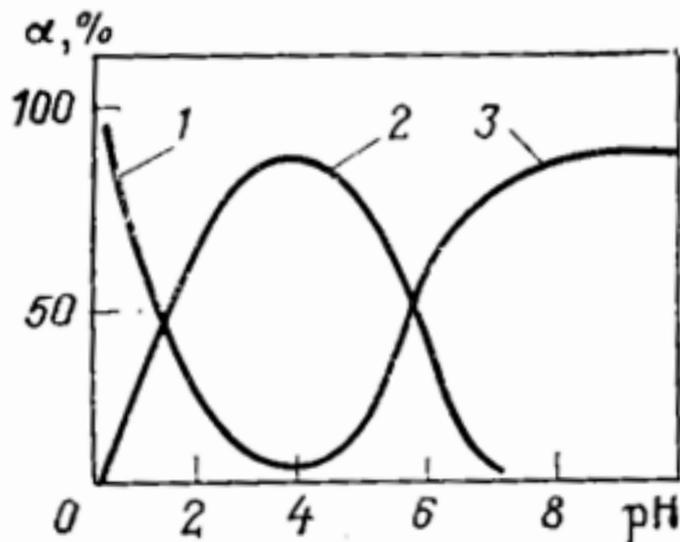


Рис. 27. Зависимость выхода комплексов в системе Fe (III)-SSal pH раствора:
 1 – $[\text{FeSSal}]^+$; 2 – $[\text{FeSSal}_2]^-$; 3 – $[\text{FeSSal}_3]^-$

Необходимые принадлежности:

1. Фотоэлектрocolориметр (ФЭК-56М, КФК-2, КФК-3) или спектрофотометры «Unico» (модель 1201), В-1100 с набором кювет.
2. Мерные колбы емкостью 50 см³, 6 шт.
3. Пипетки емкостью 5 см³, 4 шт.
4. Стандартный раствор соли железа (III), содержащий 0,1 мг/см³.
5. Сульфосалициловая кислота, 10 %-й раствор.
6. H₂SO₄, 2н раствор.
7. Аммиак, 10 %-й раствор.
8. HNO₃ (1:1).

Методика определения железа в виде моносальфосалицилата

Для приготовления стандартных растворов в 5 мерных колб емкостью 50 см³ вводят по 10–15 см³ дистиллированной воды, стандартный раствор соли железа от 0,1 до 0,5 мг (1–5 см³), увеличивая содержание железа в каждом растворе на 0,1 мг. Добавляют во все колбы по 2 см³ HNO₃ (1:1), 2 см³ 2н раствора H₂SO₄, 5 см³ 10 %-го раствора сульфосалициловой кислоты и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. При этом растворы должны окраситься в фиолетовый цвет. Время созревания комплекса составляет 10 минут.

Измеряют оптические плотности всех растворов, начиная с наименьшей концентрации, с зеленым светофильтром ($\lambda = 490\text{--}510$ нм) и строят калибровочный график, откладывая по оси абсцисс известные концентрации, а по оси ординат – соответствующие им оптические плотности. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду или холостой раствор

(дистиллированная вода с добавкой 2 см³ HNO₃ (1:1), 2 см³ 2н раствора H₂SO₄, 5 см³ 10 %-го раствора сульфосалициловой кислоты).

Для определения железа в анализируемом растворе в мерную колбу емкостью 50 см³ помещают 10–15 см³ дистиллированной воды и объем контрольного раствора соли железа, вариант которого выдается преподавателем. Затем добавляют 2 см³ HNO₃ (1:1), 2 см³ 2 н раствора H₂SO₄, 5 см³ 10 %-го раствора сульфосалициловой кислоты и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Измеряют интенсивность окраски испытуемого раствора в тех же условиях, что и стандартного.

Содержание железа определяют по ранее построенному калибровочному графику. Преподаватель может дать задание по определению железа по методу калибровочного графика, методу добавок, методу сравнения или дифференциальному методу.

Методика определения железа в виде трисульфосалицилата

Для приготовления стандартных растворов в мерные колбы емкостью 50 см³ вводят по 10–15 см³ дистиллированной воды, стандартный раствор соли железа от 0,1 до 0,5 мг (1–5 см³), увеличивая содержание железа в каждом эталонном растворе на 0,1 мг, добавляют по 5 см³ 10 %-го раствора сульфосалициловой кислоты и по 5 см³ 10 %-го раствора аммиака. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают содержимое колбы.

После добавления реагентов растворы должны окраситься в желтый цвет. *(Последовательность введения реагентов необходимо строго контролировать, чтобы исключить образование основных солей и осадка гидроксида железа).* Для «созревания» образовавшихся комплексов приготовленные растворы выдерживают в течение 10 минут и только после этого фотометрируют. Измерение светопоглощения стандартных растворов проводят с синим светофильтром при $\lambda = 400\text{--}430$ нм в кюветах с толщиной оптического слоя, гарантирующего оптимальную для фотометрических измерений величину оптической плотности ($A = 0,2$ до $0,8$). В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду или холостой раствор (дистиллированная вода с добавлением 5 см³ 10 %-го раствора сульфосалициловой кислоты и 5 см³ 10 %-го раствора аммиака). Калибровочный график строят в координатах: оптическая плотность (A) – содержание железа (C); мг/объем колбы 50 см³.

Для определения содержания железа в контрольном растворе в мерную колбу емкостью 50 см³ помещают 10–15 см³ дистиллированной воды и определенный объем раствора соли железа, вариант которого задается преподавателем. Добавляют 5 см³ 10 %-го раствора сульфосалициловой кислоты и 5 см³ 10 %-го раствора аммиака и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Измеряют оптическую плотность окраски испытуемого раствора в тех же условиях, что и стандартных. Содержание

железа определяют по ранее построенному калибровочному графику. Преподаватель может дать задание по определению железа по методу калибровочного графика, методу добавок, методу сравнения или дифференциальному методу.

Прямые методы определения концентраций

В фотоэлектроколориметрии обычно используют прямые методы определения концентрации по величине абсорбционности исследуемого раствора: метод калибровочного графика, метод сравнения, метод стандартных добавок и метод дифференциальной фотометрии.

В первых трех методах в качестве раствора сравнения используют растворитель или раствор, приготовленный с добавлением всех реагентов, но без определяемого вещества (“холостой” раствор).

1. Метод калибровочного графика.

В мерных колбах вместимостью 50 см³ готовят ряд стандартных растворов с точно известной концентрацией, добавляют 5 см³ 10%-го раствора сульфосалициловой кислоты, 5 см³ водного раствора аммиака NH₄OH, разбавленного в пропорции 2:3, необходимые для образования окрашенного соединения. *Последовательность введения реагентов менять запрещено!* Затем доводят объемы растворов до метки растворителем, закрывают пробкой, перемешивают и оставляют на 10 минут до развития окраски. Далее измеряют оптические плотности полученных растворов и заносят экспериментальные данные в таблицу 2.

Таблица 2 – Оформление экспериментальных данных

№ пробы	Объем стандартного раствора, см ³	Концентрация стандартного раствора, мг/в пробе (50 см ³)	Оптическая плотность, А			
			A ₁	A ₂	A ₃	A _{ср}
1	1,0					
2	2,0					
3	3,0					
4	4,0					
5	5,0					
6	Вариант					

По полученным данным строят графическую зависимость в координатах: абсорбционность (А) – концентрация (С, мг в объеме мерной колбы), которая должна иметь линейный характер (рис. 28) согласно закону Бугера – Ламберта – Бера. Причём для построения калибровочного графика необходимо приготовить 5–7 стандартных растворов с различной концентрацией и провести не менее 3 параллельных измерений оптической плотности для каждого

раствора. Это позволит использовать при построении калибровочного графика метода наименьших квадратов (МНК) и таким образом минимизировать погрешность измерений.

Аналогично приготовлению стандартных растворов готовят исследуемый раствор, измеряют его оптическую плотность и, пользуясь калибровочным графиком, определяют содержание вещества в объеме анализируемой пробы C_x (рис. 28).

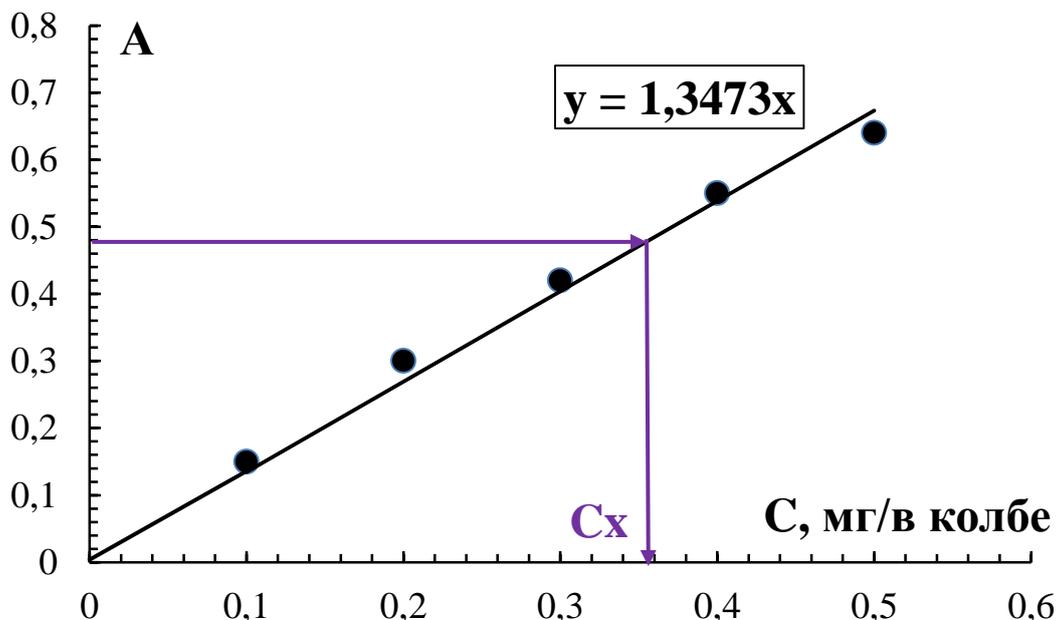


Рис. 28. Вид калибровочного графика

Искомую концентрацию можно определить расчётным путём, исходя из уравнения полученной прямой (линии тренда) $A = b \cdot C_x$, где $b = \operatorname{tg}\varphi$, а φ – угол наклона прямой к оси абсцисс. Тогда $C_x = A/\operatorname{tg}\varphi = A \cdot k$, где $k = \operatorname{ctg}\varphi$ и называется коэффициентом калибровочной прямой. Формульное выражение калибровочной зависимости позволяет проводить компьютерную обработку результатов измерения.

Метод целесообразно использовать при большом количестве измерений одного и того же вещества *в отсутствие мешающих компонентов* в анализируемом растворе. В том случае, когда проводится единичный анализ, используют метод сравнения.

2. Метод сравнения.

В данном методе полученное значение оптической плотности исследуемого раствора сравнивают со значением оптической плотности стандартного раствора. Согласно закону Бугера – Ламберта – Бера получаем:

$$A_x = \varepsilon \cdot l \cdot C_x \text{ и } A_{\text{ст}} = \varepsilon \cdot l \cdot C_{\text{ст}};$$

$$\frac{A_x}{\varepsilon \cdot C_x} = \frac{A_{ст}}{\varepsilon \cdot C_{ст}}$$

Решая уравнение относительно C_x , получаем:

$$C_x = \frac{C_{ст} \cdot A_x}{A_{ст}}$$

Метод дает наиболее точные результаты, если для сравнения выбирают концентрацию стандартного раствора, наиболее близкую к определяемой, т. е. когда $A_{ст} \approx A_x$, а отношение оптических плотностей исследуемого и стандартного растворов близко к единице: $A_x / A_{ст} \approx 1$.

Для этого готовят 3–4 стандартных раствора, измеряют их оптические плотности и выбирают для расчёта концентрацию стандартного раствора, у которого $A_{ст}$ ближе к значению A_x .

3. Метод дифференциальной фотометрии.

Данный метод используется в основном для определения больших концентраций, когда величина оптической плотности превышает единицу. Готовят ряд стандартных растворов и измеряют их оптическую плотность относительно раствора сравнения, в качестве которого используется стандартный раствор с наименьшей концентрацией из серии заданных. Количество определяемого вещества определяется либо по калибровочному графику, либо расчетным путем по методу сравнения. Метод дифференциальной фотометрии позволяет расширить диапазон концентраций, определяемых с помощью фотометрии, и проводить измерения с высокой точностью.

В зависимости от способов измерения относительной оптической плотности различают несколько вариантов метода.

3.1. Метод высокого поглощения предполагает, что концентрация раствора сравнения меньше концентрации исследуемого раствора ($C_0 < C_x$). Готовят серию стандартных растворов с концентрациями $C_1, C_2 \dots C_n$ и фотометрируют стандартные и исследуемый растворы по отношению к раствору сравнения с концентрацией C_0 . Значения относительной оптической плотности A' представляют собой разность оптических плотностей исследуемого (стандартного) раствора и раствора сравнения:

$$\begin{aligned} A'_x &= A_x - A_0 = \varepsilon l(C_x - C_0) \\ A'_{ст} &= A_{ст} - A_0 = \varepsilon l(C_{ст} - C_0) \end{aligned}$$

Концентрацию исследуемого раствора определяют расчетным способом или по градуировочному графику. Отличие градуировочного графика от обычного (рис. 28) в том, что за начало отсчета принимают концентрацию раствора сравнения C_0 .

При расчетном способе учитывают, что отношение оптических плотностей исследуемого и стандартных растворов соответствует отношению разности между концентрациями этих растворов и раствора сравнения:

$$\frac{A'_x}{A'_{ст}} = \frac{C_x - C_0}{C_{ст} - C_0}$$

Отсюда:

$$C_x = C_0 + A'_x \frac{C_{ст} - C_0}{A'_{ст}}$$

Метод рекомендуется использовать в тех случаях, когда оптическая плотность растворов больше единицы.

3.2. Метод низкого поглощения. В этом случае концентрация раствора сравнения больше концентрации исследуемого раствора ($C_0 > C_x$), поэтому измерения проводят в обратном порядке: анализируемый и стандартные растворы условно принимают за растворы сравнения и по отношению к ним измеряют оптическую плотность изначального раствора сравнения. При обратном порядке измерения относительная оптическая плотность A' равна разности между оптической плотностью раствора сравнения и оптической плотностью исследуемого (стандартного) раствора:

$$\begin{aligned} A'_x &= A_0 - A_x \\ A'_{ст} &= A_0 - A_{ст} \end{aligned}$$

Концентрацию C_x рассчитывают по формуле:

$$C_x = C_0 - A'_x \frac{C_0 - C_{ст}}{A'_{ст}}$$

Метод низкого поглощения применяют чаще всего к растворам с оптической плотностью $< 0,1$.

3.3. Метод двухстороннего дифференцирования (метод предельной точности) сочетает в себе оба метода с прямым и обратным порядком измерения оптической плотности растворов. При работе этим методом готовят несколько стандартных растворов с концентрациями, меньшими, чем в растворе сравнения, и столько же стандартных растворов с концентрациями, большими, чем в растворе сравнения (рис. 29).

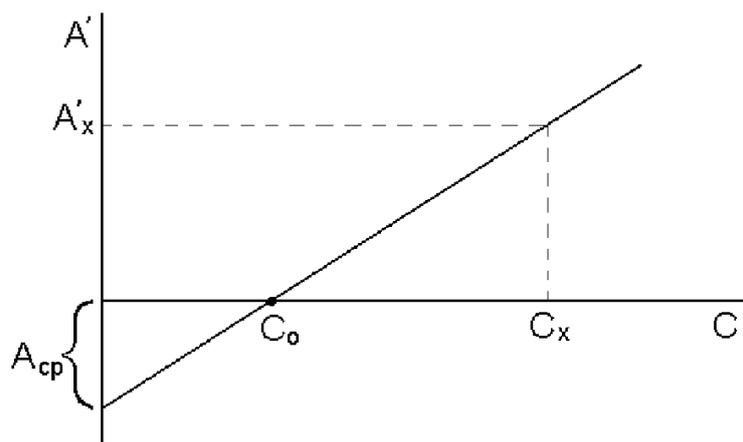


Рис. 29. Градуировочный график в методе двухсторонней дифференциальной фотометрии

Если $C > C_0$, то используют прямой порядок измерения, если $C < C_0$, применяют обратный порядок измерения, и значения относительных оптических плотностей берут со знаком минус (для фотометрических приборов стрелочного типа со шкалой). Современные фотоэлектроколориметры позволяют фиксировать отрицательные значения оптической плотности, поэтому используют прямой порядок измерений. Градуировочный график при этом не проходит через начало координат, а пересекает ось абсцисс в точке, соответствующей концентрации раствора сравнения C_0 (рис. 29). Концентрацию исследуемого раствора можно определить и расчетным путем:

$$C_x = C_0 + A'_x \frac{C_{ст} - C_0}{A'_{ст}}$$

Как видно, при концентрации раствора сравнения $C_0 = 0$ дифференциальный метод превращается в метод прямой фотометрии.

Дифференциальные методы анализа применяют для определения больших количеств веществ, для устранения мешающего влияния посторонних примесей и исключения поглощения реактивов. Этот метод применяют еще и в тех случаях, когда из-за большой концентрации нарушается закон Бугера – Ламберта – Бера, или, когда значение оптической плотности выходит за границы шкалы прибора, а дальнейшее разбавление раствора нежелательно. Точность определения при использовании дифференциального метода повышается.

4. Метод стандартных добавок.

В данном методе в ряд мерных колб помещают одинаковые объемы анализируемого раствора. Затем в первую колбу не добавляют, а в остальные добавляют различные объемы стандартного раствора, приливают соответствующие вспомогательные реактивы, доводят объем раствора до метки растворителем и измеряют оптические плотности полученных окрашенных растворов. Строят график зависимости оптической плотности от величины

добавки, который представляет собой калибровочный график, полученный на фоне анализируемого раствора с мешающими компонентами.

Концентрацию исследуемого раствора (количество вещества в пробе) определяют по графику (рис. 30). Участок кривой, отсекаемый на оси абсцисс в области отрицательных значений, выражает искомую концентрацию C_x определяемого вещества в объеме (пробе) раствора.

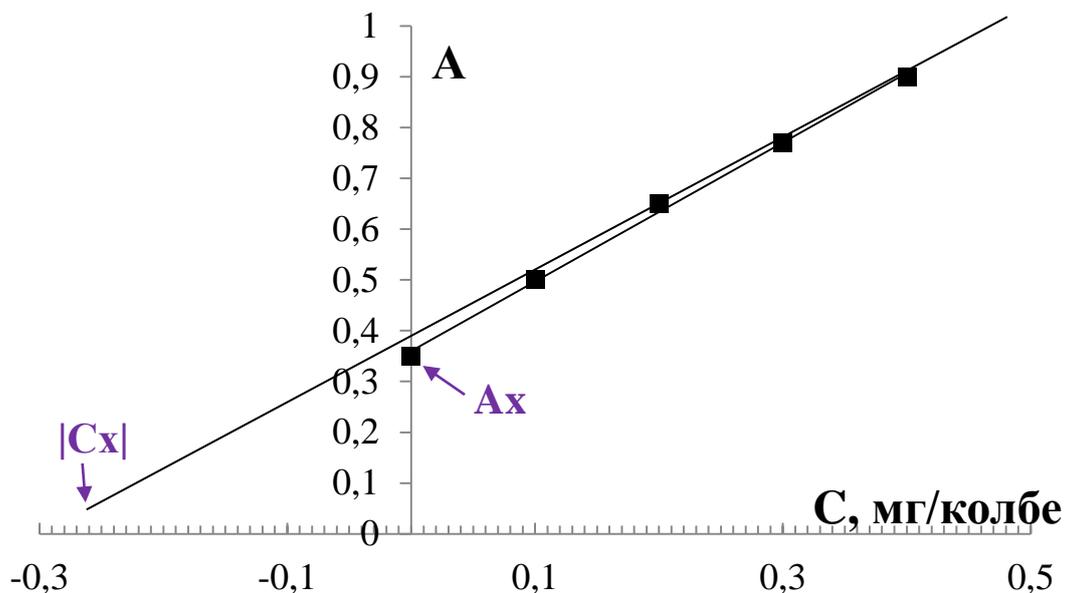


Рис. 30. График для определения концентрации в методе стандартных добавок

Концентрацию исследуемого раствора можно определить и путем сравнения оптических плотностей исследуемого раствора и раствора с наименьшей добавкой. На основании закона Бугера – Ламберта – Бера получаем два уравнения:

$$A_x = \varepsilon \cdot l \cdot C_x$$

$$A_{x+n} = \varepsilon \cdot l \cdot C_{x+n} = \varepsilon \cdot l \cdot (C_x + C_n)$$

Решая эти уравнения относительно C_x , получаем:

$$C_x = \frac{C_n \cdot A_x}{A_{x+n} - A_x},$$

где c – концентрация добавки в анализируемом растворе.

Преимуществом метода добавок является то, что этот метод исключает систематическую погрешность, вносимую в определение концентрации влиянием примесей, так как создает одинаковые условия для фотометрирования исследуемого раствора и растворов со стандартной добавкой. В связи с этим он особенно пригоден для определения следов определяемых веществ в присутствии больших количеств посторонних компонентов.

Лабораторная работа № 2

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ В СМЕСИ СВЕТОПОГЛОЩАЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Цель работы: определить концентрации кристаллического фиолетового и бриллиантового зелёного при их совместном присутствии.

Сущность метода. Спектрофотометрический метод позволяет определить несколько светопоглощающих веществ в смеси без их предварительного разделения, в частности, концентрации двух красителей А и В.

Для определения концентраций красителей используют закон Бугера – Ламберта – Бера и закон аддитивности. Объединяя математические выражения этих законов, получаем формулу для расчёта оптической плотности смеси $A_{см}$:

$$A_{см}(\lambda_1) = \varepsilon_A(\lambda_1) \cdot \nu \cdot c_A + \varepsilon_B(\lambda_1) \cdot \nu \cdot c_B,$$

где $A_{см}(\lambda_1)$ – оптическая плотность смеси, измеренная при длине волны λ_1 ; c_A – концентрация красителя А; c_B – концентрация красителя В; $\varepsilon_A(\lambda_1)$ – молярный коэффициент поглощения красителя А при длине волны λ_1 ; $\varepsilon_B(\lambda_1)$ – молярный коэффициент поглощения красителя В при длине волны λ_1 .

Это же справедливо для величины оптической плотности смеси, измеренной при длине волны λ_2 :

$$A_{см}(\lambda_2) = \varepsilon_A(\lambda_2) \cdot \nu \cdot c_A + \varepsilon_B(\lambda_2) \cdot \nu \cdot c_B,$$

где $\varepsilon_A(\lambda_2)$ – молярный коэффициент поглощения красителя А при длине волны λ_2 ; $\varepsilon_B(\lambda_2)$ – молярный коэффициент поглощения красителя В при длине волны λ_2 .

Решение этой системы при $\nu = 1$ см даёт:

$$c_A = \frac{A_{см}(\lambda_1) \cdot \varepsilon_B(\lambda_2) - A_{см}(\lambda_2) \cdot \varepsilon_B(\lambda_1)}{\varepsilon_A(\lambda_1) \cdot \varepsilon_B(\lambda_2) - \varepsilon_A(\lambda_2) \cdot \varepsilon_B(\lambda_1)},$$

$$c_B = \frac{A_{см}(\lambda_2) \cdot \varepsilon_A(\lambda_1) - A_{см}(\lambda_1) \cdot \varepsilon_A(\lambda_2)}{\varepsilon_A(\lambda_1) \cdot \varepsilon_B(\lambda_2) - \varepsilon_A(\lambda_2) \cdot \varepsilon_B(\lambda_1)}.$$

Длины волн λ_1 и λ_2 , при которых следует проводить измерение оптической плотности, выбирают по спектрам поглощения индивидуальных веществ А и В, анализируя на спектрофотометре их стандартные растворы с молярными концентрациями c_A и c_B . Для этих измерений малопригодны фотоколориметры, так как при низком уровне монохромности поглощающего излучения погрешность расчёта ε резко возрастает. Поэтому количественное определение компонентов производят при помощи спектрофотометров.

Для того, чтобы определить аналитические длины волн используют метод максимальных разностей, при котором находят разности оптических плотностей между спектрами веществ А и В (рис. 31).

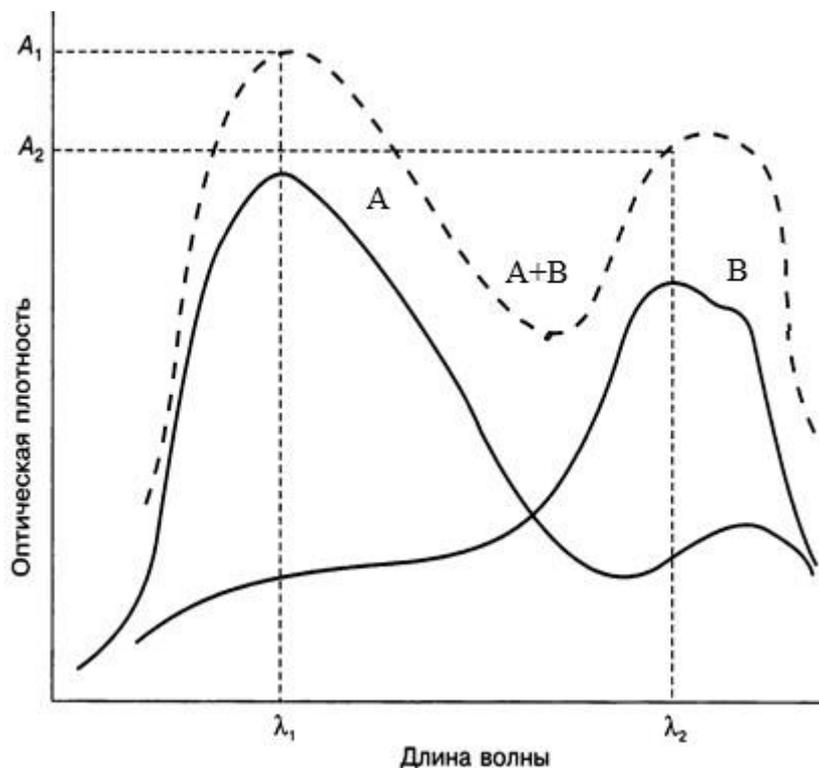


Рис. 31. Спектр поглощения индивидуальных веществ и их смеси

Затем строят график зависимости разностей (по модулю) оптических плотностей $|A_A - A_B|$ от длин волн λ и находят λ_1 и λ_2 , соответствующие максимумам (рис. 32).

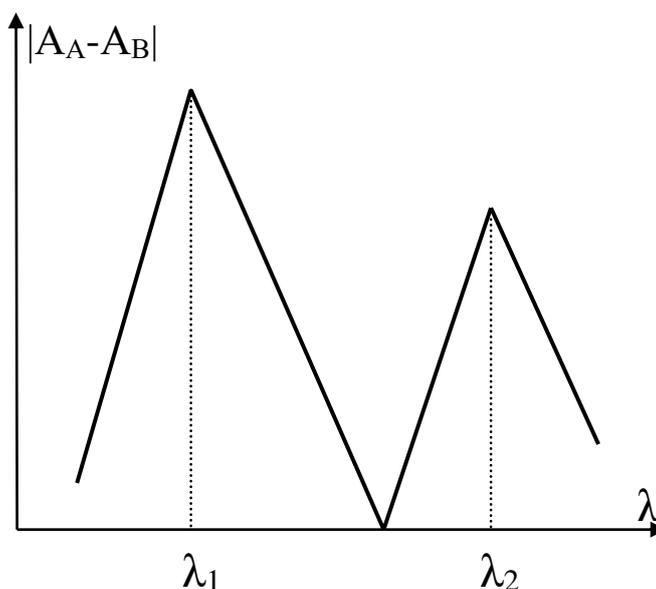


Рис. 32. Зависимость разности оптических плотностей веществ А и В от длин волн

Молярные коэффициенты поглощения красителей рассчитывают по величинам A_A и A_B , найденным по спектрам поглощения индивидуальных веществ А и В при λ_1 и λ_2 , по формулам:

$$\varepsilon_A(\lambda_1) = \frac{A_A(\lambda_1)}{c_A};$$

$$\varepsilon_A(\lambda_2) = \frac{A_A(\lambda_2)}{c_A};$$

$$\varepsilon_B(\lambda_1) = \frac{A_B(\lambda_1)}{c_B};$$

$$\varepsilon_B(\lambda_2) = \frac{A_B(\lambda_2)}{c_B}.$$

Для получения спектров поглощения необходимо приготовить стандартные растворы красителей: бриллиантового зелёного и кристаллического фиолетового с концентрациями, при которых максимальная величина оптической плотности близка 1. Измерения необходимо производить в видимой области спектра, в диапазоне длин волн 400–760 нм и в этих же условиях анализировать смесь красителей.

Точность определения тем выше, чем больше различие в значениях ε_A и ε_B при одной и той же длине волны. Точность результатов анализа зависит от соотношения концентраций компонентов. Погрешность определения резко увеличивается при уменьшении относительного содержания компонента и при возрастании числа определяемых компонентов.

Порядок работы на спектрофотометре СФ-2000 при определении концентрации кристаллического фиолетового и бриллиантового зеленого в смеси с использованием компьютера

В данной лабораторной работе используют только спектрофотометр СФ-2000.

1. Включить прибор тумблером на левой боковой панели, затем компьютер и выйти в Windows.
2. На рабочем столе щёлкнуть 2 раза левой кнопкой мыши на ярлык «СФ-2000» для запуска программы и включения источников излучения.
3. Прогреть прибор в течение 30 мин.

Пока прогревается прибор необходимо приготовить растворы кристаллического фиолетового, бриллиантового зелёного (методика приготовления находится рядом с прибором) и их смеси (задание выдаётся преподавателем непосредственно перед проведением работы).

4. Установить кюветы с приготовленными растворами в кюветодержатель в следующем порядке в соответствии с обозначением на кюветодержателе:

«0» - кювета с дистиллированной водой;

«1» - кювета с раствором кристаллического фиолетового;

«2» - кювета с раствором бриллиантового зеленого;

«3» - кювета со смесью этих красителей.

5. В появившемся диалоговом окне «Имя пользователя» ввести своё имя и 2 раза нажать кнопку «Enter».

6. В окне «Выбор режима работы» на панели инструментов курсором выделить строку «Регистрация спектров поглощения».

7. В появившемся окне в рамке «Прибор» активировать следующие строки: «Измеряемая величина» и выделить команду «D (σ)» – оптическая плотность; «Количество циклов» – 1; «Сглаживание» – слабое; «Источники» – «УФ» – Вкл., «Видимый» – Вкл.

8. В рамке «Оси» задать параметры построения графика:

$$X_{\min} = 400, X_{\max} = 760 \quad Y_{\min} = 0, Y_{\max} = 1,0 \quad \text{Оптимизация} - \text{Вкл.}$$

9. В рамке «Измерение на фиксированной длине волны» нажатием левой кнопки мыши активировать №№ кювет: «№ 0», «№ 1», «№ 2», «№ 3» и выставить фиксированные длины волн: 520, 540, 600, 620, 640 нм.

10. На панели инструментов нажать кнопку F4 «Измерение» и в диалоговом окне мышью выделить команду «Все образцы», после чего начинается измерение оптической плотности в заданном интервале длин волн последовательно для каждого образца и в таблице на экране в рамке «Измерение на фиксированной длине волны» появятся величины абсорбционности соответствующих растворов, которые заносятся в рабочую тетрадь.

11. Для просмотра полученных спектров поглощения на панели инструментов нажать кнопку F3 «Просмотр графиков».

12. Для измерения абсорбционности при любых длинах волн используемого диапазона в появившемся окне установить курсор мышью на спектр № 1 при длине волны 500 нм и записать в таблице в рабочей тетради величину оптической плотности раствора кристаллического фиолетового, появившуюся в окне над графиком. Затем клавишей на клавиатуре (стрелка вниз), либо вручную перевести курсор на спектр № 2 и записать в таблице соответствующую величину оптической плотности раствора бриллиантового зеленого. Аналогично определить оптическую плотность смеси этих красителей.

13. Измерить величину оптической плотности каждого раствора при различных длинах волн от 500 до 660 нм, с шагом 20 нм, перемещая курсор клавишей на клавиатуре вправо.

14. На панели инструментов нажать кнопку «Файл» и в диалоговом окне выделить команду «Предварительный просмотр» и команду «Печать».

15. Закрыть окно «Сканирование» кнопкой «X».

16. Выключить прибор, а затем компьютер нажатием кнопок «Пуск», «Завершение работы» и в окне «Завершение работы» - «ОК». Через 3 мин. выключить блок управления.

17. Из кюветодержателя убрать кюветы, вылить растворы *в специально предназначенную для слива бутылку (!)* и вымыть их раствором соляной кислоты (0,1 н).

18. Расчет концентраций красителей по измеренным значениям абсорбционности можно провести в программе Excel.

Лабораторная работа № 3 **ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ** **В ПРОИЗВОДСТВЕННОЙ ВОДЕ**

Цель работы: определение концентрации кремниевой кислоты в производственной воде.

Сущность работы. Фотоколориметрический метод определения кремниевой кислоты основан на том, что при взаимодействии её с молибдатом аммония – $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в кислой среде образуется кремнемолибденовый комплекс $\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$, окрашенный в желтый цвет. Метод рекомендуется для анализа вод, содержащих кремниевую кислоту от 0,4 до 25 мг/дм³.

Кремнемолибденовый комплекс имеет $\lambda_{\text{max}} = 460$ нм. Реакционно способна лишь мономерная форма кремниевой кислоты, образующая молибденокремниевую кислоту за 1,5 мин. Для полного развития окраски необходимо 10–15 мин, в течение которых происходит деполимеризация димерной формы кремниевой кислоты в мономерную форму. Для повышения чувствительности метода определение проводят по восстановленной форме, обладающей максимальным светопоглощением в области 660–800 нм. В качестве восстановителей используют соли олова (II), сульфат железа (II), гидразинсульфат, гидрохинон, аскорбиновую кислоту и др.

Необходимые принадлежности:

1. Фотоэлектродколориметр или спектрофотометр.
2. Кюветы с толщиной слоя 1–5 см, 3 шт.
3. Мерные колбы емкостью 50 см³, 6 шт.
4. Пипетки емкостью 5 см³, 3 шт.
5. Хлороводородная кислота, 1:1.
6. Молибдат аммония, 10 %-й раствор.
7. Щавелевая кислота, 5 %-й раствор.
8. Стандартный раствор кремниевой кислоты, с концентрацией 0,1 мг/см³.
9. Раствор восстановления: в 1 дм³ содержится 10 г метола марки А и 80 г метабисульфата калия марки ч.д.а. (реактивы растворяют отдельно, затем

смешивают в мерной колбе и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм³).

Построение калибровочного графика

Для приготовления стандартных растворов в 5 мерных колб емкостью 50 см³ вводят по 10–15 см³ дистиллированной воды, стандартные растворы кремниевой кислоты от 0,1 до 0,5 мг (1–5 см³), увеличивая содержание кремниевой кислоты в каждом растворе на 0,1 мг. Добавляют во все колбы по 2 см³ 10 %-го раствора молибдата аммония. Растворы перемешивают. Затем приливают по 1 см³ хлороводородной кислоты (1:1) и вновь перемешивают, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и через 10–15 мин определяют оптическую плотность на фотоколориметре/спектрофотометре ($\lambda = 460$ нм). В качестве раствора сравнения используют либо дистиллированную воду, либо раствор, приготовленный на дистиллированной воде с добавкой всех реактивов. По полученным данным строят график зависимости абсорбционности от концентрации.

Ход определения

Для определения кремниевой кислоты в испытуемом растворе в мерную колбу емкостью 50 см³ помещают 10–15 см³ дистиллированной воды и объем контрольного раствора соли кремниевой кислоты, вариант которого выдается преподавателем. К раствору добавляют все реактивы, которые добавляли при приготовлении стандартных растворов в той же последовательности. Измеряют абсорбционность контрольного раствора и, пользуясь калибровочным графиком, определяют его концентрацию.

Определение кремниевой кислоты с использованием восстановителя

В этом случае калибровочный график строят, используя те же стандартные растворы, только после добавления молибдатного раствора содержимое колбы перемешивают и выдерживают 5 мин. Затем добавляют 2,5 см³ щавелевой кислоты (5 %-й раствор), 1,5 см³ раствора восстановителя и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Через 10 мин измеряют оптическую плотность, используя красный светофильтр ($\lambda = 660$ нм). По полученным данным строят график абсорбционность – концентрация.

Ход определения

Для определения кремниевой кислоты в испытуемом растворе в мерную колбу емкостью 50 см³ помещают 10–15 см³ дистиллированной воды и объем контрольного раствора соли кремниевой кислоты, вариант которого выдается преподавателем. К раствору добавляют все реактивы, которые добавляли при приготовлении стандартных растворов в той же последовательности. Измеряют абсорбционность контрольного раствора и, пользуясь калибровочным графиком, определяют его концентрацию.

Лабораторная работа № 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАЛЛОВОЙ КАНИФОЛИ В СТОЧНЫХ ВОДАХ

Цель работы: определение талловой канифоли в сточных водах целлюлозно-бумажного производства.

Сущность работы. Талловая канифоль может содержаться в стоках сульфатного способа варки целлюлозы и находиться в природных водах, загрязненных стоками ЦБП. Она представляет собой смесь абиетиновой, дигидроабиетиновой и жирных кислот, а также нейтральных веществ. Из водных растворов талловая канифоль экстрагируется петролейным эфиром. На этом основан экстракционно-фотометрический метод определения талловой канифоли. Экстрагируемая в петролейный эфир талловая кислота образует окрашенный комплекс с ионами меди. Оптическая плотность окрашенных растворов пропорциональна концентрации талловой канифоли.

Необходимые принадлежности:

1. Фотоэлектродиметр или спектрофотометр.
2. Кюветы с толщиной слоя 1 см, 3 шт.
3. Мерные колбы емкостью 100 см³, 2 шт.
4. Стакан химический емкостью 250 см³, 1 шт.
5. Делительная воронка емкостью 250 см³, 1 шт.
6. Цилиндр мерный емкостью 10 см³, 1 шт.
7. Пробирка с притертой пробкой, 1 шт.
8. Пипетка емкостью 2 см³, 1 шт.
9. Хлорид натрия, х.ч.
10. Петролейный эфир.
11. Уксусная кислая медь, 2 %-й раствор.
12. Стандартный раствор талловой канифоли, содержащий 10 мг вещества в 1 см³ этилового спирта-ректификата.

Ход определения

В мерную колбу на 100 см³ отбирают объем раствора талловой канифоли, соответствующий варианту, выданному преподавателем. Доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Раствор переносят в стакан емкостью 250 см³. Добавляют хлорид натрия до насыщения (~40 г). Раствор переносят в делительную воронку на 250 см³, добавляют 10 см³ петролейного эфира и взбалтывают 5 мин. После разделения фаз водный слой отбрасывают, а эфирный слой сливают в пробирку с притертой пробкой. В пробирку добавляют 2 см³ 2 %-го водного раствора ацетата меди и встряхивают в течение 1 мин. После 20 мин. отстаивания измеряют оптическую плотность эфирного раствора, высчитывая поправку на холостой опыт с дистиллированной водой и по предварительно построенному калибровочному графику определяют количество талловой канифоли в пробе. Измерения проводят в кюветах с толщиной слоя 1 см с красным светофильтром (600 нм).

Лабораторная работа № 5

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИГНОСУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ

Цель работы: фотометрическое определение концентрации лигносульфоновых кислот в стоках целлюлозно-бумажного производства.

Сущность работы. Лигносульфоновые кислоты – темно-коричневые продукты сульфирования лигнина – составляют основную часть органических веществ сточных вод производства сульфитной целлюлозы. Для определения лигносульфоновых кислот применяются фотометрические методы с фосфорно-вольфрамово-молибденовой кислотой (для концентрации выше $0,3 \text{ мг/см}^3$) и с нитритом натрия (для концентрации выше 5 мг/см^3).

В качестве стандарта используют определенный или продажный препарат лигносульфоновых кислот, или лигносульфоновые кислоты, выделенные из сульфитных щелоков. Продажные препараты лигносульфоновых соединений по своему характеру часто не соответствуют лигносульфоновым кислотам, получаемым из сточных вод. Стандарт, приготовленный из сульфитных щелоков исследуемого завода, не только служит для решения конкретных задач данного производства, но и дает более правильные результаты при определении лигносульфоновых кислот других заводов чем стандарт, приготовленный из продажных препаратов.

В данном описании представлена методика определения лигносульфоновых кислот фотометрическим методом с нитритом натрия с использованием в качестве стандарта продажного препарата. Соединения лигнина, реагируя с азотной кислотой, образуют нитрозопроизводные желтого цвета. Интенсивность окраски в щелочной среде усиливается, что дает возможность проводить фотометрическое определение. Без разбавления можно определить $5\text{--}100 \text{ мг/дм}^3$ лигносульфоновых кислот.

Определению мешают фенолы и ароматические амины, которые частично можно удалить предварительной отгонкой с водяным паром, не изменяя величины рН среды.

Необходимые принадлежности:

1. Фотоэлектроролориметр или спектрофотометр.
2. Кюветы с толщиной слоя $1\text{--}5 \text{ см}$, 3 шт.
3. Цилиндр мерный емкостью 25 см^3 , 1 шт.
4. Колбы мерные емкостью 100 см^3 , 8 шт.
5. Пипетки емкостью 5 см^3 , 3 шт.
6. Уксусная кислота, 10 %-й раствор.
7. Аммиак, 2м раствор.
8. Стандартный раствор лигносульфоновых веществ: 1 см^3 раствора содержит $0,001 \text{ г}$ стандартного вещества.
9. Нитрит натрия, 10 %-й раствор. Применяют только свежеприготовленный раствор. Для этого $2,5 \text{ г}$ нитрита натрия помещают в цилиндр на 25 см^3 , доводя

объем до 24 см³ дистиллированной водой и перемешивают до полного растворения навески.

Построение калибровочного графика

Отбирают 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0; 10 см³ стандартного раствора лигносульфоновых кислот в мерные колбы емкостью 100 см³, разбавляют дистиллированной водой до 90 см³. Затем добавляют 2 см³ раствора нитрита натрия, 2 см³ раствора уксусной кислоты и смесь перемешивают. Через 15 мин добавляют 4 см³ аммиака и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Измеряют оптическую плотность каждого раствора и вносят поправку на холостой опыт с дистиллированной водой. Измерение оптической плотности ведут относительно дистиллированной воды. Строят график в координатах: оптическая плотность – количество лигносульфоновых кислот в колбе на 100 см³.

Ход определения

В две колбы емкостью 100 см³ отбирают вариант пробы, выданный преподавателем. Разбавляют ~ до 90 см³ дистиллированной водой. В первую колбу добавляют 2 см³ раствора нитрита натрия, 2 см³ раствора уксусной кислоты, во вторую колбу только 2 см³ раствора уксусной кислоты. Через 15 мин в обе колбы добавляют по 4 см³ аммиака и доводят объем раствора до 100 см³ дистиллированной водой. Измеряют оптическую плотность раствора со всеми добавленными реагентами, вычитают из нее значение оптической плотности пробы без добавления нитрита натрия (холостой опыт) и по калибровочному графику находят содержание определяемого компонента в мг в 100 см³, а значит в объеме пробы.

Лабораторная работа № 6 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛИГНОСУЛЬФОНАТА НАТРИЯ В ВОДЕ

Цель работы: определение лигносульфоната натрия в пробах природных вод, загрязнённых буровыми растворами, или в стоках целлюлозно-бумажного производства при массовой концентрации от 1,5 до 50 мг/дм³ с относительной погрешностью в границах ± 25 %.

Сущность работы. Фотометрический метод определения массовой концентрации лигносульфоната натрия основан на его взаимодействии с азотистой кислотой с образованием нитропроизводных, имеющих жёлтую окраску. Оптическую плотность нитропроизводных в щелочном растворе измеряют при длине волны $\lambda_{\max} = 430$ нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 50 мм.

Необходимые принадлежности:

1. Спектрофотометр СФ-2000.
2. Колбы мерные емкостью 500 см³, 1 шт.

3. Колбы мерные емкостью 100 см³, 7 шт.
4. Пипетки емкостью 5 см³, 4 шт.
5. Пипетки емкостью 10 см³, 1 шт.
6. Конические колбы емкостью 250 см³, 7 шт.
7. Нитрат натрия, 10 %-й раствор.
8. Уксусная кислота, 10 %-й раствор.
9. Аммиак, 2м раствор.
10. Основной раствор лигносульфоната натрия, 1,00 г/дм³, приготовленный из товарного продукта D 800 (“Dowell Shlumberger”).

Построение калибровочного графика

Готовят рабочий раствор лигносульфоната натрия с концентрацией 0,10 г/дм³, для чего в мерной колбе вместимостью 500 см³ разбавляют дистиллированной водой 50 см³ основного раствора лигносульфоната натрия. Раствор доводят до метки и перемешивают. Затем готовят стандартные растворы для калибровки: в ряд мерных колб вместимостью 100 см³ помещают пипеткой 0; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 30,0 см³ рабочего раствора лигносульфоната натрия и доводят дистиллированной водой до метки. Полученные стандартные растворы с массовой концентрацией лигносульфоната натрия 0 (холостая проба); 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 30 мг/дм³, соответственно, переносят в конические колбы, прибавляют 2 см³ раствора нитрита натрия, затем 2 см³ раствора уксусной кислоты и тщательно перемешивают. Через 15 мин прибавляют 4 см³ раствора аммиака.

Измерение оптической плотности проводят при $\lambda = 430$ нм, в кювете с толщиной поглощающего слоя 50 мм, относительно холостой пробы, не менее трёх раз. Строят график в координатах: оптическая плотность – концентрация лигносульфоната натрия, мг/дм³.

Ход определения

К 100 см³ анализируемой пробы прибавляют 2 см³ раствора нитрита натрия, затем 2 см³ раствора уксусной кислоты и тщательно перемешивают. Через 15 мин прибавляют 4 см³ раствора аммиака.

Измерение оптической плотности проводят при длине волны 430 нм, в кювете с толщиной поглощающего слоя 50 мм, относительно холостой пробы, не менее трёх раз. Массовую концентрацию лигносульфоната натрия в анализируемых пробах воды $C_{пр}$ (мг/дм³) рассчитывают по формуле:

$$C_{пр} = \frac{C}{V} \cdot 100,$$

где C – массовая концентрация лигносульфоната натрия, найденная по калибровочному графику, мг/дм³; V – объём анализируемой пробы, см³.

Лабораторная работа № 7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КРАХМАЛА В СТОЧНЫХ ВОДАХ

Цель работы: определение содержания крахмала в сточных водах, в том числе в сточных водах целлюлозно-бумажного производства фотометрическим методом. Диапазон измеряемого содержания крахмала от 3 до 60 мг/дм³. При содержании крахмала выше 60 мг/дм³ требуется разбавление пробы таким образом, чтобы содержание соответствовало регламентируемому диапазону.

Сущность работы. Метод определения крахмала основан на свойстве крахмала окрашивать йод в интенсивно синий цвет. Оптическая плотность окрашиваемого в синий цвет крахмала измеряется на фотоэлектроколориметре при $\lambda = 580$ нм.

Необходимые принадлежности:

1. Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.
2. Весы лабораторные по ГОСТ 24104, класс точности 2.
3. Колбы мерные вместимостью 50, 100, 1000 см³ по ГОСТ 1770 Е.
4. Цилиндры мерные вместимостью 100 см³ по ГОСТ 1770 Е.
5. Пипетки вместимостью 1, 2, 10 см³ по ГОСТ 29227.
6. Кюветы стеклянные с толщиной оптического слоя 2 см.
7. Холодильник бытовой (хранение проб, растворов реактивов).
8. Йод по ГОСТ 4232-74, фиксаж 0,1 моль/дм³.
9. Крахмал растворимый по ГОСТ 10163.
10. Кислота соляная по ГОСТ 3118.
11. Фильтры обеззоленные «синяя лента» и «красная лента».

Приготовление 0,1 н раствора йода (ГОСТ 25 794)

Ампулу фиксажа йода растворяют в буферном растворе, содержащем в 1 дм³ 125 г ацетата натрия и 3 см³ концентрированной уксусной кислоты. Затем объем раствора йода доводят ацетатным буфером до 1 дм³. Раствор йода сохраняют в склянке из темного стекла с пришлифованной пробкой.

Приготовление стандартных растворов крахмала

Для приготовления основного стандартного раствора с концентрацией 10 г/дм³ размешивают 1,0 г растворимого крахмала с 10 см³ воды до получения однородной смеси, медленно вливают, перемешивая, в 90 см³ кипящей воды и кипятят 2–3 мин. Раствор фильтруют через плотный обеззоленный фильтр, трижды промытый горячей водой. Доводят горячей водой до 100 см³. Раствор применяют свежеприготовленным.

Рабочий раствор крахмала с концентрацией 0,1 г/дм³ готовят перед анализом, для чего в мерную колбу на 1000 см³ помещают 10 см³ основного раствора с концентрацией 10 г/дм³ и доводят до метки дистиллированной водой.

Построение калибровочного графика

В мерные колбы объемом 50 см^3 вносят 0; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 20,0; 25,0; 30,0 см^3 рабочего стандартного раствора, что соответствует концентрации крахмала: 0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 40,0; 50,0; 60,0 мг/дм^3 , доводят до 50 см^3 водой, вносят $2,5 \text{ см}^3$ 0,1 н йода, перемешивают и измеряют оптические плотности растворов с помощью фотоэлектроколориметра при $\lambda = 580 \text{ нм}$ в кюветах с толщиной оптического слоя 20 мм по отношению к холостой (нулевой) пробе.

По полученным результатам строят график зависимости между оптической плотностью стандартных растворов крахмала и их концентрацией (мг/дм^3).

Ход определения

В мерную колбу помещают 50 см^3 хорошо отстоянной пробы. Замеряют оптическую плотность, обусловленную мутностью раствора, при длине волны 580 нм в кювете 20 мм по отношению к воде. Затем в нулевую пробу и в измеряемую сточную воду вносят $2,5 \text{ см}^3$ 0,1 н раствора йода, измеряют оптическую плотность полученного окрашенного раствора относительно нулевой пробы и из неё вычитают результат первого измерения. По калибровочному графику находят концентрацию крахмала в мг/дм^3 . Если оптическая плотность выше оптической плотности верхнего диапазона калибровочного графика, то пробу разбавляют водой.

Лабораторная работа № 8 СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНИЛИНА В ПРИСУТСТВИИ ФЕНОЛА

Цель работы: определить количество анилина в воде в присутствии фенола.

Сущность работы. Метод определения анилина основан на образовании индалинового красителя в процессе окислительной конденсации анилина и амидопирина при рН 5,5. Светопоглощение индалина при $\lambda = 540 \text{ нм}$ пропорционально содержанию анилина в растворе. В подобных растворах фенол также образует окрашенное соединение с максимумом светопоглощения при $\lambda = 540 \text{ нм}$. Было показано, что индалин устойчив к изменению кислотности среды в интервале рН 1,7–6,3. Фенольный краситель при рН < 3 быстро обесцвечивается. Это позволяет определить малые концентрации анилина в присутствии 200-кратного избытка фенола.

Ошибка определения анилина в интервале концентраций 0,2–3,0 мг/дм^3 не превышает 5 %. Время анализа 25 мин.

Необходимые принадлежности:

1. Спектрофотометр СФ-2000.
2. Кюветы $l = 1 \text{ см}$, 3 шт.

3. Мерные колбы емкостью 100 см³, 2 шт.
4. Пипетки емкостью 5 см³, 3 шт.
5. Пипетка емкостью 0,1 см³, 1 шт.
6. Цилиндр емкостью 25 см³, 1 шт.
7. Анилин, ч.д.а.
8. Амидопирин, 0,1 м раствор.
9. Йод, 0,01 м раствор.
10. Уксусная кислота, 2 м раствор.
11. NaOH, 2 м раствор.
12. Хлороводородная кислота, конц., $\rho = 1,19$.

Ход работы

В мерную колбу на 100 см³ помещают 50 см³ раствора, содержащего $\leq 0,15$ г анилина. Добавляют 2,5 см³ ацетатного буферного раствора с pH 5,5, а также 2,5 см³ 0,1 м раствора амидопирин и 5 см³ 0,01 м раствора йода.

Ацетатный буферный раствор готовят смешиванием 2 м раствора уксусной кислоты и 2 м раствора NaOH в соотношении 7,2:6,2 в объеме 25 см³ (13,4 см³ уксусной кислоты и 11,6 см³ раствора NaOH). Через 10 мин после добавления йода раствор подкисляют 0,1 см³ HCl ($\rho = 1,19$) (3 капли) до pH=2, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, выдерживают 10 мин и измеряют оптическую плотность в кювете с длиной светопоглощающего слоя 1 см. Раствором сравнения служит дистиллированная воды с реактивами, но без анилина.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ

1. На каком законе основан метод фотометрии?
2. Как рассчитывается величина оптической плотности по интенсивности падающего и прошедшего светового потока?
3. В каких единицах измеряется величина оптической плотности и светопропускание?
4. Представить закон Бугера – Ламберта – Бера в степенном и линейном виде.
5. Какова размерность и физический смысл коэффициента поглощения (ϵ)?
6. От чего зависит молярный коэффициент поглощения (ϵ)?
7. Условия и ограничения применимости закона Бугера – Ламберта – Бера.
8. Перечислите основные узлы оптических приборов, используемых в фотометрии.
9. Обосновать необходимость добавления к бесцветным растворам реагентов, окрашивающих исследуемый раствор, при фотометрировании вещества.
10. От чего зависит окраска комплексного соединения ионов железа с сульфосалициловой кислотой?
11. Обоснуйте последовательность добавления реагентов при определении ионов железа с помощью сульфосалициловой кислоты.
12. В каком диапазоне оптических плотностей погрешность фотометрических измерений минимальна?
13. Методы определения концентрации в фотометрии: назначение, сущность, преимущества и недостатки.
14. Дать определение понятию «холостая проба» и пояснить необходимость его применения при количественных определениях.
15. Почему в фотоколориметрии поглощаемое излучение не является строго монохроматическим?
16. Что такое спектр поглощения вещества?
17. В каких координатах строятся спектры молекулярного поглощения?
18. Сформулируйте закон аддитивности оптической плотности для многокомпонентного раствора.
19. Почему фотоколориметр малопригоден для построения спектров поглощения?
20. Как выбираются оптимальные значения длины волны при расчете молярных коэффициентов поглощения красителей в спектрофотометрическом анализе их смеси?
21. На чём основан метод определения двух окрашенных веществ в их смеси?

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Алексеев, В. Н. Количественный анализ [Текст] : учеб. пособ. для нехим. специальностей вузов / В. Н. Алексеев ; под ред. П. К. Агасяна. – Изд. 5-е, стер., перепеч. с изд. 1972 г. – М.: Альянс, 2007. – 504 с.
2. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа [Текст] : учебник. В 2 т.; под ред. А. А. Ищенко. – Изд. 2-е., испр. – М.: Академия, 2012. – Т. 1. 351 с. Т. 2. 412 с.
3. Буянова, Е. С. Оптические методы анализа объектов окружающей среды и пищевых продуктов [Текст] : учеб. пособие по направлениям «Химия», «Биология», «Экология и природопользование» / Е. С. Буянова; Урал. гос. ун-т им. А.М. Горького. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2008. – 180 с.
4. Васильев, В. П. Аналитическая химия [Текст] : Учеб. пособ. по хим.-технол. Специальностям / В. П. Васильев; В 2 кн. – Изд. 7-е, стер. – М.: Дрофа, 2009. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрический методы анализа. 366 с. Кн. 2. Физико-химические методы анализа. 383 с.
5. Васильева, В. И., Стоянова, О. Ф., Шкутина, И. В. и др. Спектральные методы анализа [Текст] : учеб.-метод. пособ./ В. И. Васильева, О. Ф. Стоянова, И. В. Шкутина и др. ; под ред. В. Ф. Селеменева. – Воронеж: Научная книга, 2011. – 212 с.
6. Кристиан, Г. Аналитическая химия [Текст]. В 2 т.; пер. с англ. А. В. Гармаша и др.; вступ. ст. Ю. А. Золотова. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2009. Т. 1. 623 с. Т. 2. 504 с.
7. Основы аналитической химии [Текст] : учебник по химическим направлениям. В 2 т. ; под ред. Ю. А. Золотова. – Изд. 6-е, перераб. и доп. – М.: Академия, 2014. Т. 1. (Большова Т. А., Брыкина Г. Д., Гармаш А. В. и др.). 390 с. Т. 2. (Алов Н. В., Барбалат Ю. А., Борзенко А. Г. и др.). 409 с.
8. Основы аналитической химии. Практическое руководство [Текст] ; под ред. Ю. А. Золотова, Т. Н. Шеховцовой, К. В. Осколка. – М.: Лаборатория знаний, 2017. – 462 с.
9. Практикум по физико-химическим методам анализа [Текст] ; под ред. О. М. Петрухина. – М.: Химия, 1987. – 248 с.