

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Факультет естественных наук
Кафедра аналитической химии

И.В.Миронов, Е.А.Притчина, Н.Ф.Бейзель, Е.В.Полякова

**Оптические методы анализа
(лабораторные работы)**

Методическое пособие по курсу
«Инструментальные методы анализа»

Новосибирск
2013

Миронов И.В., Притчина Е.А., Бейзель Н.Ф., Полякова Е.В. Оптические методы анализа: методическое пособие / Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2013. 72 с.

В методическом пособии изложены теоретические основы и основные подходы к аналитическому определению ряда компонентов в разнообразных объектах с использованием оптических методов анализа. Приведены описания девяти лабораторных работ, выполняемых студентами в практикуме «Инструментальные методы анализа». Предназначено для самостоятельной работы студентов 3 курса факультета естественных наук.

Рецензент
канд-т. хим. наук Г.А. Костин

Методическое пособие разработано в рамках Программы развития НИУ-НГУ

© Новосибирский государственный университет, 2013
© И.В. Миронов, Е.А. Притчина,
Н.Ф. Бейзель, Е.В. Полякова

I. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.

В основу оптических методов анализа положено взаимодействие с веществом электромагнитного излучения видимой (360—800 нм) и ультрафиолетовой (190—360 нм) областей спектра. По энергии это соответствует электронным переходам между внешними атомными и молекулярными орбиталями.

1. Атомная электронная спектроскопия

Методы, основанные на получении и измерении характеристик электронных спектров атомов, относят к атомной спектроскопии. Атомные спектры в видимой и ультрафиолетовой (УФ) области получают после атомизации химических соединений. Атомные спектры поглощения возникают в результате поглощения атомным газом электромагнитного излучения видимой и УФ областей спектра (метод атомно-абсорбционной спектроскопии). Атомные спектры испускания связаны с испусканием видимого и УФ излучения возбужденными атомами (атомно-эмиссионный спектральный метод анализа, пламенная фотометрия).

Спектры поглощения и спектры испускания атомов состоят из дискретных линий, длины волн которых характеристичны для данного элемента. Количественные методы анализа в атомной спектроскопии основаны на измерениях интенсивности аналитической спектральной линии данного элемента и последующем расчете его содержания при помощи известной зависимости интенсивности линии от концентрации элемента в пробе или растворе.

2. Молекулярная электронная спектроскопия

Методы, основанные на изучении спектров молекул и ионов, относят к молекулярной спектроскопии (фотометрии, люминесценции). В люминесценции измеряется интенсивность видимого или УФ излучения, испускаемого предварительно возбужденной молекулярной системой. Фотометрические методы основаны на избирательном поглощении видимого или УФ излучения. Если при этом можно доста-

точно точно устанавливать требуемую длину волны и изменять ее, то этот метод называют спектрофотометрией.

При прохождении электромагнитного излучения через гомогенную систему (раствор) количество поглощенной энергии однозначно связано со многими факторами, в том числе, с концентрацией поглощающего вещества.

Обычно система неоднородно поглощает излучение в различных диапазонах длин волн. В видимой области это приводит к появлению окраски. Исходный белый свет представляет собой смесь излучений с разными длинами волн. При взаимодействии с системой одни излучения поглощаются в большей степени, другие — в меньшей. Поэтому отраженный от предмета или прошедший через раствор свет отличается от белого и создает впечатление цвета. Таким образом, цвет предмета или раствора создается непоглощенным излучением. Хорошо известно, что если исходный свет не белый, то окраска предметов может сильно измениться, вплоть до черной. Последнее наблюдается, когда излучение почти полностью поглощается поверхностью предмета или раствором.

Несмотря на указанную взаимосвязь между поглощением и цветом (одно дополняет другое), по цвету раствора нельзя однозначно судить об областях поглощения. Причина состоит в том, что полосы поглощения могут иметь разную протяженность по длине волны, интенсивность поглощения может быть высокой и низкой, кроме того, таких полос может быть несколько. Например, растворы, содержащие бромидные комплексы золота(III) AuBr_4^- или бипиридинные комплексы железа(II) $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$, имеют красный цвет, но максимальное поглощение первого наблюдается при 385 нм, второго — при 535 нм. Только в некоторых случаях можно более или менее уверенно судить о положении полос поглощения на основании цвета раствора. Так, желтый цвет указывает на поглощение у коротковолновой границы видимой области; синий — у длинноволновой границы.

Вещества, поглощающие только в УФ области, для глаза человека являются бесцветными, например, бензол и все его производные, азотная кислота и ее соли.

Явление поглощения (абсорбции) излучения веществом используется для качественного и количественного анализа, а также изучения процессов в растворах.

Спектрофотометрические методы анализа характеризуются высокой чувствительностью, позволяющей определять низкие содержания вещества на уровне примесей ($\sim 10^{-6}\%$) и анализировать разбавленные растворы соединений до 10^{-5} — 10^{-6} М с погрешностью 2—5 %. Метод достаточно экспрессен и широко применяется при анализе в металлургии, медицине, химической промышленности, сельском хозяйстве и других областях.

3. Закон Бугера-Ламберта-Бера

В основе количественных определений спектрофотометрическим методом лежит закон Бугера-Ламберта-Бера (БЛБ)

$$A = \lg(I_0/I) = \varepsilon C l,$$

где I_0 — интенсивность исходного излучения; I — интенсивность излучения, прошедшего через раствор; l — толщина поглощающего слоя (длина кюветы); ε — коэффициент поглощения (экстинкции) вещества; C — объемная концентрация поглощающей формы. Величину A называют оптической плотностью раствора. Отметим, что определение оптической плотности как $A = \lg(I_0/I)$ подразумевает монохроматичность излучения. Если поглощающих свет форм две или больше, то оптическая плотность равна сумме поглощений: $A = l \sum \varepsilon_i C_i$.

Оптическая плотность A является основной величиной, характеризующей поглощение раствора данного вещества определенной концентрации при заданной длине волны и толщине поглощающего слоя. Как следует из закона БЛБ, оптическая плотность изменяется с концентрацией линейно. Отклонение экспериментально полученной зависимости $A = f(C)$ от линейной может быть обусловлено как физическими причинами (рассеяние, отражение, недостаточная монохроматичность), так и химическими (изменение состояния поглощающих форм в растворе в результате протекания дополнительных реакций).

Иногда для характеристики поглощения используют отношение интенсивности монохроматического излучения, прошедшего через поглощающий раствор, к интенсивности исходного излучения, I/I_0 . Его называют прозрачностью или коэффициентом пропускания и

обозначают буквой T . Оно может быть выражено в процентах, $T = I / I_0 \cdot 100 \%$.

4. Молярный коэффициент поглощения. Спектры поглощения

Коэффициент поглощения (ϵ) в уравнении $A = \epsilon C l$ не зависит от концентрации поглощающей формы и толщины слоя l . Он зависит от вида формы, длины волны, условий эксперимента, таких как температура и среда (растворитель, другие компоненты с высокой концентрацией). Величина коэффициента поглощения ϵ также зависит от единиц измерения концентрации вещества и толщины поглощающего слоя. Если концентрация выражена в М, а толщина слоя в см, то ϵ называется молярным коэффициентом поглощения. Иногда используется название — коэффициент экстинкции. Размерность молярного коэффициента поглощения — $\text{M}^{-1}\text{см}^{-1}$. Иногда используют другие единицы концентрации — г / л, мг / мл, мкг / мл. Особо следует подчеркнуть, что для строгого выполнения закона БЛБ пригодны только объемные концентрации, т. е. количество компонента в единице объема.

Молярный коэффициент поглощения не зависит от концентрации и толщины поглощающего слоя, но изменяется с изменением длины волны. Зависимость ϵ от длины волны называется спектром поглощения вещества. Примеры спектров растворов для задач практикума см. на с. 58—60. Спектр поглощения характеризуется числом полос, их интенсивностью в максимуме и положением. В отличие от атомной спектроскопии возможность идентификации вещества по молекулярному электронному спектру весьма ограничена, поскольку сильно различающиеся соединения часто имеют близкие спектры. Поэтому, как правило, они служат лишь дополнительным средством идентификации веществ.

Единого правила представления спектров не существует. Обычно строят спектр как функцию ϵ от длины волны λ (нм) или от волнового числа ν ($\nu = 10^7 / \lambda$, см^{-1}). Последние более удобны, поскольку шкала волновых чисел линейно связана с энергетическими единицами и при таком построении в большинстве случаев отдельные полосы поглощения оказываются более симметричными.

Величины молярных коэффициентов связаны с вероятностями электронных переходов. Для интенсивно поглощающих веществ

они составляют около 10^4 — 10^5 . Для запрещенных переходов ($d-d$, $f-f$, $n-\pi$) $\varepsilon < 10^2$.

5. Полосы поглощения и типы электронных переходов

Для органических соединений обычно различают следующие молекулярные орбитали: σ — связывающая, σ^* — разрыхляющая, π — связывающая, π^* — разрыхляющая, n — несвязывающая. σ -связи встречаются преимущественно в молекулах с одинарными связями, π -связи — в молекулах с двойными и тройными связями, n -орбитали — в молекулах, содержащих гетероатом азота, серы, кислорода и др.

$\sigma-\sigma^*$ переходы имеют высокую энергию и наблюдаются в вакуумной ультрафиолетовой области ($\lambda < 200$ нм) для предельных углеводородов. Переходы $n-\sigma^*$ также высоки по энергии и характерны для насыщенных углеводородов, содержащих гетероатом, имеющий неподеленную пару электронов ($-\text{C}-\text{OH}$, $-\text{C}-\text{NH}_2$, $-\text{C}-\text{Hal}$ и др.). Меньших энергий требуют переходы $\pi-\pi^*$ и $n-\pi^*$, и именно их полосы часто наблюдаются в УФ и видимой областях. Функциональные группы атомов, имеющие поглощение в УФ и видимой области, называют хромофорами. Примерами хромофоров служат группировки с двойными и тройными связями, а также любые ароматические.

Из неорганических соединений в ближней УФ и видимой областях поглощают многие комплексы переходных металлов. Например, для d -элементов характерны малоинтенсивные $d-d$ переходы ($\varepsilon \leq 10^2$), обычно находящиеся в видимой области. Кроме того, для комплексов характерны высокоинтенсивные полосы переноса заряда, которые также иногда попадают в видимую область ($\text{Fe}(\text{SCN})_i^{3-i}$, $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$), но чаще расположены в УФ области (галогенидные комплексы ртути(II), железа(III), хрома(III) и др.). Молярные коэффициенты поглощения этих полос порядка 10^3 — 10^4 и выше.

Экспериментально определяемые молярные коэффициенты поглощения форм зависят от температуры и среды (растворитель, ионный фон). Эти зависимости имеют сложную природу. При небольших вариациях условий изменения обычно невелики. Так, изменение температуры на 1° может приводить к изменению ε поряд-

ка 0.5 %. Что касается влияния среды, то нежелательны изменения состава раствора по любому компоненту более чем на 0.1—0.2 М.

6. Фотометрическая реакция и выбор оптимальных условий проведения фотометрических определений

Способность многочисленных неорганических и органических соединений поглощать энергию в видимой и УФ областях электромагнитного спектра излучения делают возможным их количественное определение спектрофотометрическим методом. Обычно спектрофотометрическое определение состоит из двух основных этапов: а) перевод анализируемой пробы в раствор и проведение необходимой фотометрической реакции; б) измерение поглощения приготовленного раствора и расчет концентрации вещества. На первом этапе решают вопрос, основывать ли определение на собственном поглощении соединения или проводить дополнительную реакцию с целью получения более подходящего продукта.

Чувствительность спектрофотометрического анализа в основном определяется величиной молярного коэффициента поглощения ϵ . Чем выше ϵ , тем меньшее содержание компонента можно определить с приемлемой точностью. Если $\epsilon = 10^4 \text{ М}^{-1}\text{см}^{-1}$, а минимальное измеренное значение оптической плотности равно 0.1 при $l = 1 \text{ см}$, то значение определяемой концентрации равно 10^{-5} М . Поэтому вещества, обладающие слабым собственным поглощением, целесообразно определять после превращения их в интенсивно поглощающие соединения путем проведения соответствующей химической реакции.

В фотометрическом анализе применяют вспомогательные реакции различных типов. Для определения неорганических компонентов чаще всего используют реакции комплексообразования. Нередки также реакции окисления–восстановления. Так, почти все методики определения хрома используют окисление до хрома(VI), марганца — до марганца(VII). Для определения органических компонентов используют реакции синтеза хромофоров.

Время, затрачиваемое на анализ, чувствительность определения, его точность и избирательность зависят в основном от выбора химической реакции образования поглощающего соединения.

Основные требования, предъявляемые к реакциям, очевидны:

а. достаточные скорость превращения и устойчивость поглощения во времени;

б. постоянство отношений концентраций форм (распределения по долям) при изменении концентрации, являющееся необходимым условием соблюдения закона БЛБ в отношении постоянства измеряемой величины ϵ ;

с. при измерении малых концентраций — по возможности большая величина ϵ .

Если известны состав, константы образования и молярные коэффициенты поглощения форм, то дело сводится к расчету и поддержанию соответствующих концентрационных условий во всех исследуемых растворах.

При измерениях оптической плотности раствора обычно сравнивают интенсивности двух потоков излучения: одного — проходящего через анализируемый раствор, другого — через растворитель либо через определенный стандартный раствор. Для этих целей служит два типа приборов: спектрофотометры и фотоколориметры. Принципиальные схемы этих приборов не имеют различий, но спектрофотометры — более сложные устройства с монохроматорами, позволяющими выделить монохроматическое излучение (0.1—6 нм), в то время как для фотоколориметров характерно выделение полос излучения в 20—50 нм. Обычно спектрофотометры позволяют проводить измерения более точно. Однако во всех случаях ошибка определения оптической плотности обусловлена определяемыми концентрациями. Слишком низкие концентрации поглощающего вещества определяют с большой относительной погрешностью, поскольку оптическая плотность приближается к нулю, хотя абсолютная погрешность остается малой. В интенсивно поглощающих системах через раствор проходит только малая часть излучения, что также приводит к возрастанию ошибки измерения, причем, как относительной, так и абсолютной. Конкретное поведение погрешности измерения оптической плотности в зависимости от величины A зависит от многих факторов: измерительной схемы прибора, длины волны, особенностей источников излучения (ламп) и др. Например, в УФ области обычно погрешность в два—три раза выше, чем в видимой. Ориентировочные сведения о погрешности измерений всегда можно получить из паспорта прибора. В целом, в подавляющем большинстве случаев оптимальным считается диапа-

зон A от 0.1 до 1. Для всех приборов ориентировочная величина абсолютной погрешности оптической плотности составляет 0.002—0.005. Таким образом, при записи результатов измерений A необходимо указывать три знака после запятой.

При выполнении анализа подбирают такие концентрации растворов и длину кюветы, чтобы оптическая плотность лежала в указанном пределе. Толщина поглощающего слоя не должна превышать 5 см, т.к. при дальнейшем увеличении возрастает рассеяние излучения.

Длину волны λ при количественных определениях желательно выбирать в максимуме поглощения, поскольку здесь наблюдается максимальное изменение оптической плотности на единицу концентрации и соответственно увеличивается чувствительность определения. Кроме того, в максимуме оптическая плотность раствора почти не зависит от неточностей установки длины волны, которые часто имеют место.

7. Методы определения концентрации веществ в растворах

Прямое спектрометрическое определение концентрации веществ осуществляется многими методами. Большинство из них использует предварительно полученные результаты измерений оптической плотности набора стандартных растворов с известной концентрацией определяемого компонента (градуировочной серии).

7.1. Метод градуировочных графиков получил наибольшее распространение в практике. Он основан на построении графической зависимости $A = f(C)$. Предварительно устанавливают длину волны, близкую к максимуму поглощения. Затем готовят серию стандартных растворов (растворов с известной концентрацией определяемого вещества), охватывающих область возможных изменений концентраций, измеряют их оптическую плотность при выбранной длине волны и наносят полученные данные на график в координатах $A—C$. Для построения графика следует брать 6—8 точек. Если метод обладает низкой сходимостью (повторяемостью), то каждую точку следует повторить 3—4 раза. При подчинении закону БЛБ график должен иметь вид прямой, выходящей из начала координат. Концентрацию анализируемого раствора C_x находят по

графику после определения его оптической плотности A_x в тех же условиях.

Если же наблюдаются отклонения от линейности (от закона БЛБ), то для построения калибровочного графика берут значительно большее количество стандартных растворов (10—12 точек), чтобы передать детали кривизны.

7.2. Метод, основанный на определении ε . Из экспериментальной зависимости $A = f(C)$, полученной в градуировочной серии, рассчитывают величину ε при помощи стандартной процедуры линейного весового метода наименьших квадратов, а также ее погрешность. Необходимую информацию о зависимости ошибки измерения от величины A берут из паспорта прибора или из данных о сходимости для разных концентраций. Затем находят концентрацию анализируемого раствора C_x из его оптической плотности A_x . При оценке погрешности полученной величины учитывают найденную ранее погрешность ε .

Пусть модель имеет простейший вид $A = \varepsilon l C$. Если абсолютная погрешность измерения оптической плотности приблизительно постоянна во всем используемом диапазоне, то величина ε рассчитывается по уравнению $\varepsilon = (\sum A_i C_i) / l(\sum C_i^2)$, а величина ее стандартного отклонения $\sigma_\varepsilon = \sigma_A / l(\sum C_i^2)^{1/2}$, где A_i и C_i — оптические плотности и концентрации в градуировочной серии, σ_A — стандартное отклонение оптической плотности.

7.3. Метод добавок. Измеряют оптическую плотность A_x анализируемого раствора и того же раствора с добавкой известного количества определяемого вещества A_{x+a} . C_x рассчитывают из уравнений:

$$\frac{A_x}{A_{x+a}} = \frac{C_x}{C_x + C_a} ; C_x = C_a \frac{A_x}{A_{x+a} - A_x} ,$$

где C_a — концентрация добавки с учетом разбавления, $C_a = \frac{C_0 \cdot V_0}{V_x + V_0}$, а V_x — объем анализируемого раствора.

7.4. Анализ смеси поглощающих веществ. Оптическая плотность раствора смеси поглощающих веществ при определенной длине волны равна сумме оптических плотностей отдельных ком-

- прибор следует включать за 20—30 мин до начала измерений для прогрева источников излучения и усилителей;
- кюветы для фотометрирования растворов должны быть чистыми. Не следует прикасаться руками к рабочим стенкам кюветы. Во всех случаях перед заполнением кювету необходимо ополоснуть два-три раза небольшой порцией анализируемого раствора, фотометрируя растворы в порядке от меньших концентраций к большим;
- кювету заполняют до такого уровня, чтобы поток излучения проходил только через слой раствора (многие кюветы снабжены меткой минимального уровня заполнения);
- кюветы, помещаемые в кюветное отделение, должны быть сухими снаружи;
- кюветы следует устанавливать в кюветное отделение в строго определенное (одинаковое) положение во избежание ошибок, связанных с отражением и рассеянием излучения;
- считывание показаний прибора необходимо делать несколько раз, повторяя весь порядок операций, до получения воспроизводимых результатов. Особое внимание нужно обратить на отсутствие систематических изменений показаний во времени;
- по окончании работы следует выключить прибор, протереть кюветное отделение фильтровальной бумагой, вымыть кюветы и сдать преподавателю или инженеру. Рабочее место привести в порядок.

2. Рекомендуемый вариант оформления работ по СФ анализу (на примере определения содержания титана в руде)

В лабораторном журнале обязательно должны быть отражены следующие моменты:

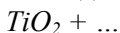
- а) дата и заголовок работы;
- б) идентификатор пробы (например, номер пакета);
- в) все прямые экспериментальные данные без потери точности — навески проб, оптические плотности, объемы стандартных растворов и т.д.;
- г) все особенности условий, не отраженные в методике — длины волн, толщина кювет, алиquotы и др.; д) результаты обработки градуировочных серий с указанием стандартных отклонений параметров и общей аппроксимации;
- е) конечные результаты определений.

Ниже представлен рекомендуемый порядок оформления работы в лабораторном журнале.

1) Дата, название работы и № контрольной задачи:

XX.XX.20XX г. Фотометрическое определение титана в пробе руды № __

2) Необходимые химические реакции для получения системы, удобной для фотометрирования:



3) Особенности подготовки проб:

Массы навесок: 1 — ...; 2 — ...

Разбавления: (колбы, аликвоты, последовательность):

$t \rightarrow 250$ мл

4) Условия фотометрирования:

Прибор _____; $\lambda = \dots$ (длина волны или номер светофильтра); $l = \dots$ (толщина кюветы)

Окраска фотометрируемого раствора — желтая

Раствор сравнения — вода

5) Оптические плотности градуировочных растворов

<i>№ р-ра</i>	<i>V ст. р-ра</i>	<i>Конц. Ti мкг / мл</i>	<i>A</i>	<i>\bar{A}</i>
<i>1</i>				
<i>2</i>				
<i>N</i>				

6) Градуировочный график

7) Обработка градуировочной серии, расчет ϵ и стандартных отклонений параметров и общей аппроксимации градуировочной серии.

8) Результаты фотометрирования растворов проб:

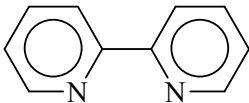
<i>№ пробы</i>	<i>A</i>	<i>Конц. Ti мкг / мл</i>	<i>Конц. Ti в пробе, %</i>
<i>1</i>			
<i>2</i>			

9) Конечные результаты (с доверительным интервалом).

3. Методики определений

Все предлагаемые ниже методики определений давно и широко используются в аналитической практике. Первые три задачи (определение железа дипиридилным и роданидным методами, определение формальдегида) выполняются в первые два занятия (12 час). Они не содержат сложной пробоподготовки, все реакции являются быстрыми, результаты хорошо воспроизводятся. Основные цели выполнения этих задач — освоить приборы и процедуры измерений, добиться сходимости результатов, характерной для спектрофотометрии (стандартное отклонение в оптической плотности 0.002—0.004), лично убедиться в строгом выполнении фундаментального закона Бугера-Ламберта-Бера. Остальные задачи либо используют другие методы анализа (флуоресценция, атомная абсорбция), либо включают более сложные системы или анализ образцов реальных объектов.

3.1. Фотометрическое определение железа с 2,2'-дипиридиллом



2,2'-дипиридил (α, α' -дипиридил, 2,2'-бипиридил, bipy) является бидентатным лигандом и образует с железом(II) в растворе устойчивые окрашенные комплексы, наиболее устойчивым из которых является трисбипиридилжелезо(II) $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Дипиридил способен к протонированию:



Равновесие комплексообразования имеет вид



Дипиридил используют для определения как железа(II), так и общего содержания железа. Оптимальный диапазон 0.01—0.001 мг / мл (около 10^{-4} моль / л). В случае присутствия в пробе железа(III) его восстанавливают до железа(II) гидроксиламином (NH_2OH) или гидрохиноном. Определение проводят при pH 4—6

(ацетатный буфер). Избыток дипиридила на результаты не влияет. Определению также не мешают многие ионы, в частности, Al^{3+} , Cu^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} . Окраска раствора устойчива, по крайней мере, до 1 года. Аналогично дипиридилу можно использовать 1,10-фенантролин (phen). Спектр раствора, содержащего $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$, показан на с. 66.

Методика определения

Необходимые реактивы:

1. Стандартный раствор железа(III), 0.0500 мг / мл;
2. Гидроксиламин серноокислый ($2\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$), 10 %-ный раствор;
3. 2,2' дипиридил, 0.5 %-ный раствор;
4. Ацетатный буфер, pH = 4—6.

Построение калибровочного графика

В мерные колбы 100.0 мл¹ (5 шт.) помещают последовательно 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00 мл стандартного раствора железа. Добавляют около 20 мл воды, 5 мл (цилиндром) раствора соли гидроксиламина, 5 мл ацетатного буфера, 2.00 мл раствора дипиридила. Растворы приобретают красную окраску. Доводят объемы водой до метки. Фотометрируют в кюветках 1 см относительно воды в области максимума поглощения. По результатам измерений строят калибровочный график в координатах: оптическая плотность A — концентрация железа в растворе и обрабатывают, используя метод наименьших квадратов.

Ход анализа

С полученным от преподавателя раствором соли железа в мерной колбе на 100.0 мл (задачей) проводят все те же операции. По

¹ при использовании колб на 50.0 мл объемы стандартного раствора нужно уменьшить вдвое. Остальные реактивы можно добавлять в тех же количествах.

величине оптической плотности с помощью градуировочной серии рассчитывают количество железа.

Методика анализа методом добавок

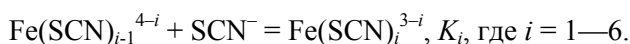
В этом случае отдельное построение калибровочного графика не требуется. Получают у преподавателя в мерную колбу объемом 100.0 мл раствор соли железа, доводят его до метки водой. В мерные колбы объемом 100.0 мл помещают последовательно 0.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00 мл стандартного раствора железа, добавляют 10.00 мл (пипеткой) анализируемого раствора, 5 мл (цилиндром) раствора соли гидроксилamina, 5 мл ацетатного буфера, 2.00 мл раствора дипиридила. Растворы приобретают красную окраску. Доводят объемы водой до метки. Фотометрируют в кюветках 1 см относительно воды в области максимума поглощения. По результатам измерений строят калибровочный график в координатах: оптическая плотность A — концентрация железа в растворе и обрабатывают, используя метод наименьших квадратов.

Контрольные вопросы

1. Обосновать методику — необходимость добавления указанных реактивов, выбор длины волны, кюветы, раствора сравнения.
2. По полученным значениям оптической плотности градуировочных растворов рассчитать средний молярный коэффициент поглощения и его относительное стандартное отклонение.

3.2. Фотометрическое определение железа с роданидом

Известная качественная реакция на железо(III) с роданидом используется и в фотометрическом анализе. При взаимодействии образуется набор роданидных комплексов:



Величины констант для форм с $i \leq 3$ равны: $\lg K_1 = 2.15$, $\lg K_2 = 1.3$, $\lg K_3 = 0$. Из этих данных следует, что ни при какой разумной равновесной концентрации $[\text{SCN}^-]$ нельзя иметь значительное количе-

ственное преобладание одной комплексной формы в растворе. Всегда в соизмеримых концентрациях будут присутствовать и другие. Поскольку спектры форм существенно различаются, то для подобных систем определение проводят в условиях $C_{\text{SCN}} = \text{const}$ и $C_{\text{SCN}} \gg C_{\text{Fe}}$. Тогда закон БЛБ выполняется в форме

$$A = \varepsilon^* C_{\text{Fe}} l,$$

где $\varepsilon^* = \alpha_0 \varepsilon_0 + \alpha_1 \varepsilon_1 + \dots + \alpha_n \varepsilon_n$, α_i — доля формы $\text{Fe}(\text{SCN})_i^{3-i}$; ε_i — коэффициент молярного поглощения формы $\text{Fe}(\text{SCN})_i^{3-i}$. Поскольку доля формы является функцией только равновесной концентрации лиганда $[\text{SCN}^-]$, то при $[\text{SCN}^-] \approx C_{\text{SCN}} = \text{const}$ величина ε^* практически постоянна. Следовательно, основное требование состоит в создании достаточно высокой и строго одинаковой концентрации роданида во всех градуировочных и изучаемых растворах.

Второе осложнение связано с нестойкостью окраски. Железо(III), являясь окислителем, помимо комплексообразования вступает с роданид-ионами в окислительно-восстановительную реакцию. Основная реакция окисления роданид-ионов до дитиодана имеет вид $2\text{SCN}^- - 2e = (\text{SCN})_2$. Окисление может идти и дальше. В обычных условиях оптическая плотность уменьшается приблизительно на 1% в минуту. Процесс ускоряется на свету. Окраску можно стабилизировать, специально добавляя в раствор окислители, такие как персульфат аммония (оптимальная концентрация около 10^{-2} М). Окраска таких растворов устойчива до 1 часа. Кроме того, окраску можно стабилизировать, используя смешанные водно-органические растворители. Чаще всего применяют ацетон (50—60 %).

Определение проводят в кислой среде (0.1—0.8 М HCl, HNO₃ или H₂SO₄) для подавления гидролиза железа(III). Оптимальная концентрация роданида 0.1—0.3 М, железа(III) — 10^{-4} М. Спектр раствора, содержащего роданидные комплексы, приведен на с. 66. Метод используется также для определения общего содержания железа(II) и (III). В этом случае железо(II) окисляют до трехвалентного перекисью водорода или перманганатом. Определению мешают анионы — фторид, пиррофосфат, оксалат и др., образующие прочные комплексы с Fe^{3+} , а также некоторые ионы металлов (Cu^{2+} , V^{3+} , Ti^{4+} , Hg_2^{2+} , Ag^+), взаимодействующие с роданид-ионами с образованием окрашенных или прочных комплексов, а также осадков.

Методика определения

Необходимые реактивы:

1. Стандартный раствор железа(III), 0.0500 мг / мл.
2. Роданид калия, 1.5 М раствор.
3. Соляная кислота 1 : 1.
4. Персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 10 % раствор.

Построение калибровочного графика

В мерные колбы 100.0 мл¹ (5 шт.) отбирают 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00 мл стандартного раствора железа. Добавляют 10 мл соляной кислоты 1:1, 10 мл воды, 5 мл раствора персульфата аммония. Затем в каждую колбу пипеткой Мора добавляют 10.00 мл раствора роданида калия, доводят объем до метки и сразу фотометрируют на длине волны в области максимума поглощения в кювете 1 см относительно воды. По результатам измерений строят калибровочный график в координатах: оптическая плотность A — концентрация железа в растворе и обрабатывают, используя метод наименьших квадратов.

Ход анализа

С полученным у преподавателя раствором соли железа(III) в мерной колбе на 100.0 мл проводят те же операции.

По величине оптической плотности с помощью калибровочного графика рассчитывают количество железа.

Методика анализа методом добавок

Отдельное построение калибровочного графика не требуется. Получают у преподавателя в мерную колбу объемом 100.0 мл раствор соли железа, доводят его до метки водой. В мерные колбы

¹ при использовании колб на 50 мл объемы всех добавляемых растворов нужно уменьшить вдвое.

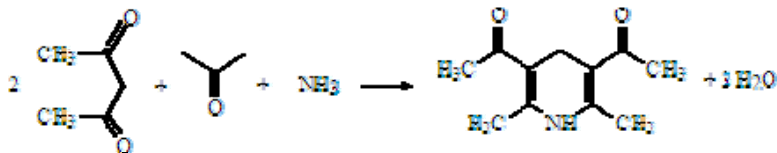
объемом 100.0 мл помещают последовательно 0.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00 мл стандартного раствора железа, добавляют 10.00 мл (пипеткой) анализируемого раствора, 10 мл соляной кислоты 1:1, 5 мл раствора пересульфата аммония. Затем в каждую колбу пипеткой Мора добавляют 10.00 мл раствора роданида калия, доводят объем до метки и сразу фотометрируют на длине волны в области максимума поглощения в кювете 1 см относительно воды. По результатам измерений строят калибровочный график в координатах: оптическая плотность A — концентрация железа в растворе и обрабатывают, используя метод наименьших квадратов.

Контрольные вопросы

1. Обосновать этапы методики — добавление реагентов, выбор длины волны, кюветы, раствора сравнения.
2. По полученным значениям оптической плотности градуировочных растворов рассчитать средний молярный коэффициент поглощения и его относительное стандартное отклонение.

3.3. Фотометрическое определение формальдегида с ацетилацетоном

В ходе реакции формальдегида с ацетилацетоном в присутствии солей аммония образуется устойчивое соединение желтого цвета с максимумом поглощения при 412 нм (см. спектр поглощения, с. 66). Процесс взаимодействия является сложным и многостадийным, суммарное уравнение реакции имеет вид



Получаемое соединение (3,5-диацетил–1,4-дигидролутидин) имеет систему сопряженных двойных связей, что обуславливает высокое поглощение и чувствительность реакции. Предел обнаружения формальдегида этим методом 0.25 мг / л в воздухе, 0.2 мкг / мл в растворе. Погрешность определения в воздухе 6 %. Определению

не мешают другие альдегиды, эпихлоргидрин, толуол, ксилол, фенол, ацетон, аммиак, хлороформ, муравьиная кислота, изобутен, изопрен, спирты, диметилдиоксан. Методика используется, в частности, в биохимии, а также службами техники безопасности. Помимо спектрофотометрического, она может применяться и в флуориметрическом варианте.

Методика определения

Необходимые реактивы:

1. Раствор ацетилацетона (Насас) в ацетате аммония (NH_4Ac) (150 г NH_4Ac + 800 мл H_2O + 2 мл Насас + 3 мл НАс (лед.)) – готовят за неделю до анализа, хранят в холодильнике.

2. Стандартный раствор формальдегида №1: $C = 0.400$ мг / мл – устойчив 0.5 года.

3. Стандартный раствор формальдегида №2: $C = 4.00 \cdot 10^{-3}$ мг / мл – готовят перед работой, разбавляя стандартный раствор №1 в 100 раз.

Для приготовления стандартного раствора №2 получают у преподавателя 5.00 мл стандартного раствора формальдегида №1 в мерную колбу 500.0 мл. В мерную колбу объемом 250.0 мл получают задачу. Растворы доводят до метки водой и тщательно перемешивают.

Для построения калибровочного графика в мерные колбы объемом 50.00 мл отбирают с помощью бюретки от 6.00 до 21.00 мл стандартного раствора формальдегида №2 с интервалом в 3.00 мл. Для выполнения задачи в мерные колбы объемом 50.00 мл отбирают 2—3 аликвоты анализируемого раствора по 5.00 мл. Добавляют в каждую колбу по 25 мл раствора Насас в NH_4Ac , хорошо перемешивают растворы. *Одновременно готовят холостую пробу, содержащую только раствор ацетилацетона в ацетате аммония.* Колбы неплотно закрывают пробками, составляют в штатив и помещают в водяную баню с температурой 40 °С на 30 мин. Затем растворы охлаждают, доводят до метки водой и тщательно перемешивают.

Полученные растворы фотометрируют относительно холостой пробы в кюветах с $l = 1.0$ см. Обработывая калибровочный график по методу наименьших квадратов, определяют $\epsilon_{\text{ср}}$ — коэффициент

экстинкции продукта конденсации формальдегида с ацетилацетоном в максимуме поглощения и количество формальдегида, выданное для проведения анализа.

Контрольные вопросы

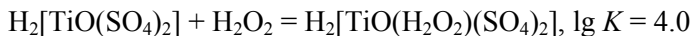
1. Какая реакция используется в данной работе для получения пробы, удобной для фотометрирования? Напишите уравнение реакции, укажите условия ее проведения.
2. Какие факторы влияют на протекание реакции формальдегида с ацетилацетоном?
3. Какова природа оптического перехода, приводящего к поглощению света в видимой области спектра?

3.4. Фотометрическое определение титана

Данная методика, как и методика определения формальдегида, является стандартной и рекомендована для определения титана в промышленных образцах и строительных материалах.

Для малых количеств титана(IV) наиболее важной является реакция с пероксидом водорода в кислой среде. Этот метод селективен и достаточно чувствителен ($7 \cdot 10^{-5}$ мг / мл).

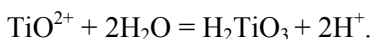
В присутствии серной кислоты реакция сульфата титанила с пероксидом водорода приводит к образованию пероксидисульфотитановой кислоты по уравнению:



Растворы, содержащие пероксидисульфотитановую кислоту, окрашены в желто-оранжевый цвет ($\lambda_{\text{max}} = 410$ нм, $\epsilon = 7.0 \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$, см. спектр поглощения, с. 67). Окраска растворов устойчива неограниченно долго, интенсивность ее несколько возрастает с повышением температуры.

Пероксидисульфотитановая кислота — недостаточно прочное соединение, константа устойчивости комплекса сульфата титанила с пероксидом водорода $K \approx 10^4$ при 25°C и ионной силе раствора 0.1. Поэтому для количественного протекания реакции необходимо соблюдать определенные условия. Оптимальная кислотность среды

лежит в интервале 0.5—0.75 М по серной кислоте. При более высоком значении рН раствора наблюдается смещение максимума поглощения пероксидного комплекса титана в коротковолновую область спектра. С уменьшением кислотности раствора при его нагревании возможен гидролиз с образованием осадка титановой кислоты:



Другим необходимым условием количественного протекания реакции сульфата титанила с пероксидом водорода является наличие избытка пероксида водорода. Так, для связывания 99 % титана в комплекс равновесная концентрация пероксида водорода в анализируемом растворе должна быть равна 0.01 М. Поскольку в растворах, содержащих сульфат титанила и пероксид водорода, доминирует комплекс состава $\text{Ti} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 1$, то введение избытка пероксида водорода не вызывает заметных изменений в системе.

Используемая методика является примером фотометрического определения, при котором может наблюдаться нестрогое выполнение закона Бугера-Ламберта-Бера при измерениях на фотоколориметре. Причина этого состоит в недостаточной монохроматичности света. Однако этот метод, благодаря его селективности и хорошей воспроизводимости, часто используется для определения титана. При этом достаточная точность может быть достигнута путем увеличения числа точек на калибровочном графике в области высоких оптических плотностей, которые ложатся на плавную кривую.

Определению титана(IV) мешают все ионы, связывающие его в различные комплексы: фторид-ионы мешают очень сильно и должны совершенно отсутствовать; оксалат-ионы также ослабляют окраску; нельзя пренебречь влиянием больших количеств фосфат- и сульфат-ионов. Нельзя определять титан в присутствии ванадия(V), молибдена(VI) и урана(VI), так как они образуют с пероксидом водорода комплексы, окрашенные в желтый цвет. Определению титана могут помешать также окрашенные ионы: в меньшей степени никель, значительно больше — железо(III), хром(VI). Ионы железа(III) в серноокислой и азотноокислой средах мешают мало, в среде соляной кислоты мешающее влияние иона FeCl_i^{3-i} нельзя не учитывать. Мешающее влияние железа(III) устраняется введением фос-

форной кислоты, которая связывает его в бесцветный комплекс. Поскольку фосфорная кислота в большом количестве оказывает влияние на определение титана, то ее концентрация в анализируемой пробе и калибровочных растворах должна быть одинаковой.

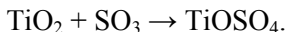
Подготовка пробы

Все титановые минералы представляют собой в значительной степени окисленные соединения. Они, как правило, не полностью разлагаются кислотами (кроме плавиковой кислоты), поэтому их обычно разлагают сплавлением. Для всех модификаций оксида титана и большинства титановых минералов хорошими плавнями являются бисульфаты и пиросульфаты натрия и калия.

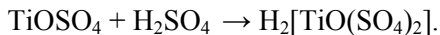
При нагревании пиросульфата выше температуры плавления ($t_{пл} = 414^\circ\text{C}$) он разлагается до сульфата с выделением серного ангидрида



который обладает значительной реакционной способностью. В результате сплавления образуется сульфат титанила:



При обработке плава разбавленной серной кислотой сульфат титанила переходит в раствор в виде довольно устойчивых комплексов:



Необходимые реактивы:

1. Пиросульфат калия, кристаллический.
2. Серная кислота, 5 %-ный раствор.
3. Пероксид водорода, 10 % и 33 %-ные растворы.
4. Фосфорная кислота конц. (пл. 1.70 г / мл).
5. Стандартный раствор титана, 0.500 мг / мл.

Построение градуировочного графика

В мерные колбы объемом 100.0 мл отбирают стандартный раствор титана от 1.00 до 7.00 мл с интервалом в 1.00 мл, прибавляют 1 мл фосфорной кислоты, 5—10 капель 10 %-ного раствора пероксида водорода; доводят до метки 5 %-ным раствором серной кислоты и хорошо перемешивают. Добавления пероксида водорода в количестве большем, чем указано, следует избегать, так как при продолжительном фотометрировании в результате разложения пероксида водорода на стенках кюветы могут появиться пузырьки кислорода.

Оптическую плотность калибровочных растворов измеряют относительно воды. По результатам измерений строят калибровочный график в координатах: оптическая плотность A — концентрация титана в растворе и обрабатывают результаты, используя метод наименьших квадратов.

Ход анализа

На технических весах для двух параллельных измерений взвешивают навески по 10—12 г тонко измельченного пиросульфата калия. Примерно половину взвешенного количества сразу помещают в фарфоровые тигли. На аналитических весах берут навески титановой руды (масса навески указана на пакете) и переносят их в тигли с пиросульфатом калия. Стеклопалочкой перемешивают содержимое тиглей, «обмывают» палочки об оставшийся пиросульфат калия и засыпают им всю поверхность смеси руды с пиросульфатом калия. Сплавление проводят в муфельной печи при 700 °С в течение 15—20 минут. После охлаждения тигли с плавами помещают в стаканы объемом 300 мл, наливают по 100—120 мл 5 %-ного раствора серной кислоты, добавляют по 10—15 капель 10 %-ного раствора пероксида водорода и при нагревании на водяной бане растворяют плавы. Температура растворов не должна превышать 50—60 °С во избежание разложения пероксида водорода.

Охлажденные до комнатной температуры растворы количественно переносят в мерные колбы объемом 250.0 мл, поддерживая тигли с помощью палочки и омывая стенки стаканов 5 %-ным рас-

твором серной кислоты. Затем прибавляют по 2.5 мл фосфорной кислоты, 10—15 капель 10 %-ного раствора пероксида водорода, доводят до метки 5 %-ным раствором серной кислоты и хорошо перемешивают.

Для измерения оптической плотности отфильтровывают необходимое количество растворов в стаканчики через сухие плотные бумажные фильтры «синяя лента». Оптическую плотность анализируемых растворов измеряют относительно воды. По величинам оптической плотности анализируемых растворов рассчитывают процентное содержание титана в образце руды.

Контрольные вопросы

1. Какой способ разложения титановых минералов используется в данной работе? Напишите уравнения химических реакций, укажите условия их проведения.

2. В виде какого соединения определяют титан в данной работе? Напишите уравнение реакции, укажите условия ее проведения. Какие ионы мешают количественному протеканию этой реакции? Как устраняют мешающее влияние этих ионов?

3. Известно, что титановые минералы количественно разлагаются плавиковой кислотой. Можно ли использовать этот метод перевода титана в раствор в данной работе?

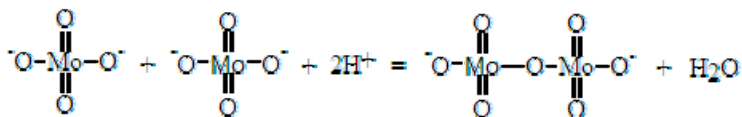
4. Обоснуйте выбор условий фотометрического эксперимента по определению титана (длина волны, длина кюветы). Выполняется ли закон Бугера-Ламберта-Бера в Вашей калибровочной серии?

6. Сколько пероксида водорода нужно взять для количественного превращения сульфата титанила в пероксидисульфотитановую кислоту в Ваших градуировочных растворах?

3.5. Фотометрическое определение кремния

Данная работа иллюстрирует применение гетерополисоединений в спектрофотометрическом анализе. Их использование позволяет определять содержание таких элементов как кремний и фосфор в малых концентрациях, что весьма сложно сделать другими методами. В качестве основы для них обычно выбирают полисоединения молибдена(VI). Изополисоединение формально можно представить

как продукт замещения атома кислорода во фрагменте MoO_4^{2-} на группу MoO_4^{2-} с образованием $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$



Затем можно заместить другой атом О и т. д. Изополикислоты молибдена(VI) образуются при подкислении растворов молибдатов щелочных металлов. При этом в растворе получается большое количество форм разной степени полимеризации. Образование этих форм протекает с разными скоростями, соотношение их концентраций сильно зависит от кислотности среды и общей концентрации молибдена. При действии на такую систему восстановителей часть атомов молибдена(VI) восстанавливается до молибдена(V). Соединения, содержащие одновременно атомы Мо в состояниях окисления +5 и +6, интенсивно поглощают свет в длинноволновой области, а их растворы окрашены в синий цвет. Образование «синей» вообще нередко наблюдается, когда в одной молекуле присутствуют атомы одного элемента в смежных степенях окисления ($\text{W}^{6+} - \text{W}^{5+}$, $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$).

Если в системе кроме молибдена присутствуют другие кислородсодержащие ионы типа SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} (такие ионы могут давать около 35 элементов), то они тоже участвуют в полимеризации, образуя желтые гетерополисоединения с молибденом. Эти ионы нередко выступают ядром гетерополисоединения, а кислородсодержащие молибденовые группы — звеньями или лигандами. Свойства гетерополикомплексов существенно отличаются от свойств изополикомплексов, в частности, они могут заметно легче (быстрее) подвергаться восстановлению. Хотя состав гетерополикомплексов тоже сильно различается и зависит от условий их получения, предполагается, что в определенных областях pH в системе в основном преобладают конкретные формы. В частности, для гетерополикомплекса кремния(IV) с молибдатом предполагается, что при $\text{pH} = 1 - 2$ в системе в основном присутствует анион $\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4^{4-}$. Как и в случае изополикомплексов, для гетерополикомплексов действие восстановителей приводит к тому, что часть атомов молибдена восстанавливается до степени окисления +5. Полученное соединение (кремнемолибденовая синь) также интенсивно

поглощает свет в красной области. Аналогичными свойствами обладают гетерополикомплексы фосфора(V) с молибденом. Чтобы избежать мешающего влияния кремния, определение фосфора проводят при большей кислотности раствора ($[H^+] > 1 \text{ M}$), при которой кремний отделяется в виде нерастворимого осадка кремневой кислоты.

Учитывая сложность системы, наличие большого количества комплексных форм с неоднозначным составом, а также медленность части превращений, можно сделать вывод, что при использовании гетерополикомплексов для спектрофотометрических определений основным условием является строгая одинаковость условий в калибровочных и контрольных измерениях. Сюда относятся: кислотность, количество добавляемых реагентов, порядок их добавления, интервалы времени между операциями, температурный режим.

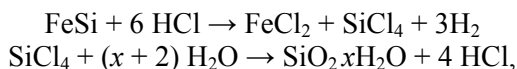
Кремнемолибденовый комплекс $H_4[Si(Mo_3O_{10})_4]$ существует в двух формах: α и β . Устойчив только комплекс α , комплекс β постепенно превращается в слабее окрашенный комплекс α . Комплекс α получают при нагревании в слабокислой среде (при pH 2.3—3.9). Комплекс β , который чаще используют для фотометрического определения кремния, получается в более кислой среде при проведении фотометрирования через надлежащее время. При увеличении кислотности кремневая кислота полимеризуется, полимерные кремнекислоты медленно реагируют с молибдат-ионом. Поэтому чем кислее раствор, тем медленнее происходит образование кремнемолибденового комплекса. Максимальная скорость образования комплекса β достигается при pH = 1.5—1.7. Величину pH следует строго поддерживать в требуемых границах. Кремнемолибденовый комплекс малоустойчив, поэтому для количественного связывания кремния необходим избыток молибдат-ионов. Поскольку при стоянии кремневая кислота переходит в коллоидное состояние, а коллоид медленно реагирует с молибдат-ионом, то *следует анализировать свежеприготовленные растворы кремневой кислоты*. В связи с недостаточной чувствительностью определения для желтых комплексов ($\lambda = 500 \text{ nm}$ $\epsilon \approx 10^2 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) используют молибденовую синь. Максимальное поглощение восстановленных форм гетерополиокислот находится в области 700—830 nm, коэффициент экстинкции при $\lambda = 700 \text{ nm}$ достигает значений порядка $10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (с. 67). Следует отметить, что интенсивность окраски и форма спектра

сильно зависят от природы используемого восстановителя. Восстановленные формы гетерополикомплексов удобно применять при анализе сплавов и металлов, содержащих железо, так как соли железа(III) не поглощают свет в этой области спектра.

В качестве восстановителей применяют сульфат железа(II), хлорид олова(II), сульфит натрия, тиомочевину (в присутствии сульфата меди в качестве катализатора), гидрохинон, аскорбиновую кислоту и др. Лучшим из восстановителей является аскорбиновая кислота, однако при анализе железных сплавов прибегают к более сильным восстановителям. Перед восстановлением раствор, содержащий желтые гетерополикомплексы, подкисляют.

Химические реакции

В сталях кремний содержится главным образом в виде силицида железа FeSi, незначительная часть — в виде силикатов и SiO₂, которые составляют шлаковые или неметаллические включения. В кислотах FeSi разлагается по реакциям:



вследствие чего кремний в процессе растворения не теряется. Чтобы избежать перехода золя кремневой кислоты в гель, разложение пробы проводят при температуре не выше 90—95 °С. Полнота окисления металлических примесей в ходе разложения пробы достигается добавлением азотной кислоты, пероксида водорода и персульфата аммония. В дальнейшем примеси не мешают определению, поскольку не образуют устойчивых гетерополиокислот. Метод пригоден для определения кремния в сталях при содержании от 0.01 % до 5 %.

Необходимые реактивы:

1. Смесь кислот (HCl + HNO₃).
2. Пероксид водорода, 33 %-ный раствор.
3. Серная кислота (1 : 3).
4. Персульфат аммония, 12 %-ный раствор.
5. Сульфат меди, 1 %-ный раствор.
6. Тиомочевина, 5 %-ный раствор.

7. Молибдат аммония, 5 %-ный раствор.
8. Стандартный раствор кремния, $6.00 \cdot 10^{-3}$ мг / мл.

Примечания:

1. Измерение оптической плотности проводить не ранее, чем через 30 мин после приготовления растворов.
2. Измерение растворов задачи и градуировочной серии проводить одновременно.
3. На оптическую плотность существенно влияет температура.
4. Холостую пробу готовят одновременно с градуировочными растворами.
5. При необходимости прервать анализ на несколько дней растворы, полученные после переноса разложенных проб стали в мерные колбы на 100.0 мл, переливают в полиэтиленовую посуду.

Построение градуировочного графика

В мерные колбы емкостью 100.0 мл отбирают стандартный раствор кремния от 1.00 до 8.00 мл с интервалом в 1.00 мл, добавляют 30—40 мл воды, 5 мл молибдата аммония (при этом может выпасть осадок молибдата железа), перемешивают и оставляют на 10 минут. Затем вводят 10 мл серной кислоты(1 : 3), 10 мл тиомочевины и 2 мл сульфата меди. Порядок добавления реагентов строго обязателен. После добавления каждого реагента растворы необходимо перемешивать. После того как все реагенты добавлены, растворы доводят до метки водой, перемешивают и фотометрируют через 30 минут относительно холостой пробы — раствора сравнения, приготовленного аналогичным путем, но без добавления стандартного раствора кремния. По результатам измерений строят калибровочный график в координатах оптическая плотность A — концентрация раствора и обрабатывают, используя метод наименьших квадратов.

Ход анализа

Для двух параллельных определений взвешивают на аналитических весах навески стали (масса навески указана на пакете), переносят их в конические колбы объемом 100 мл, прибавляют 15—20 мл

смеси кислот, закрывают колбы воронками и разлагают на водяной бане. После растворения стальной стружки воронки из колб убирают, добавляют 10 мл персульфата аммония, 5 капель 33 %-ного раствора пероксида водорода и нагревают еще 15 минут.

После растворения стали растворы охлаждают, переносят в мерные колбы объемом 100.0 мл, доводят до метки водой и перемешивают. Для анализа отбирают аликвоты 5.00 и 10.00 мл в мерные колбы объемом 100.0 мл и далее добавляют все реагенты в такой последовательности, как при построении градуировочного графика. Фотометрируют полученные растворы относительно холостой пробы. По величинам оптической плотности анализируемых растворов рассчитывают процентное содержание кремния в образце стали.

Контрольные вопросы

1. Как переводят кремний, содержащийся в стали, в раствор?
2. В виде какого соединения определяют кремний в данной работе? Напишите уравнения реакций, укажите условия их проведения. Какие ионы мешают количественному определению?
3. Как и почему в ходе подготовки пробы влияет рН раствора?
4. Зачем при подготовке пробы используют сульфат меди(II)?
5. Почему при подготовке пробы большое значение имеет соблюдение интервалов времени и поддержание температуры?
6. Чем различаются желтые и синие гетерополикомплексы?

3.6. Фотометрический метод определения никеля в сталях (дифференциальный и недифференциальный варианты)

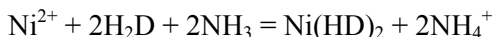
Данная работа иллюстрирует применение дифференциального метода в спектрофотометрии. Чаще всего дифференциальные методы рекомендуются к использованию, когда измеряемые растворы имеют высокую оптическую плотность. Данная рекомендация основана на следующем рассуждении. Хорошо известно, что ошибка измерения оптической плотности резко возрастает, если $A > 1$. Поскольку получаемая в эксперименте величина $A = A_x - A_0$, где A_x — оптическая плотность контрольного раствора, а A_0 — оптическая плотность раствора сравнения, то для растворов с $A > 1$, измеренной относительно чистого растворителя (для которого $A_0 \approx 0$), предлага-

ется использовать в качестве раствора сравнения не растворитель, а раствор, имеющий более высокую A . В этом случае измеряемая оптическая плотность будет ниже и, следовательно, ошибка ее измерения понизится. Неправильность этого рассуждения состоит в том, что высокая ошибка происходит не от большой величины измеряемой оптической плотности, а от малой интенсивности света, падающего на фотоэлемент, что приводит к малой величине фототока, которую как раз и трудно измерить точно. Во всех приборах фототоки от изучаемого раствора и раствора сравнения измеряются отдельно и только потом преобразуются в величину оптической плотности

$$A = \lg I_0 - \lg I_x.$$

По этой причине использование раствора сравнения с высокой оптической плотностью не может повысить точность определения A , поскольку величина I_x по-прежнему останется малой. Повышения точности следует добиваться, повышая фототок (или понижая оптическую плотность, измеренную относительно чистого растворителя). Это достигается либо путем разбавления раствора по определяемому компоненту, либо уменьшением длины кюветы.

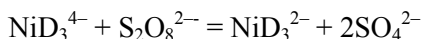
Второй аспект, который иллюстрирует данная работа, — это использование селективной реакции для спектрофотометрического определения. Для фотометрического определения никеля широко применяют диметилглиоксим. Диметилглиоксим H_2D является слабой двухосновной кислотой, поэтому в зависимости от кислотности среды он образует с никелем два типа внутрикмоплексных соединений: 1) плохо растворимый в воде и хорошо растворимый в органических растворителях однозамещенный диметилглиоксимат никеля $Ni(HD)_2$, который количественно осаждается в интервале $pH = 5—10$:



2) хорошо растворимый в воде двузамещенный диметилглиоксимат никеля NiD_3^{4-} , который получается в щелочной среде ($pH > 12$):



Растворы двузамещенного диметилглиоксимата никеля(II) имеют желтую окраску и устойчивы только в отсутствие окислителей. В присутствии окислителей, таких, как бром, иод, пероксид водорода, персульфат аммония, образуются окрашенные в буро-красный цвет соединения, в которых никель находится в его высших степенях окисления (например, NiD_3^{2-}):



Максимум поглощения таких растворов в видимой области спектра наблюдается при длине волны $\lambda \approx 470$ нм, коэффициент экстинкции $\epsilon_{470} \approx 1 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$ (см. спектр поглощения, с. 67).

Определению никеля данным методом мешают: 1) железо(II), медь(II) и кобальт(II), образующие с диметилглиоксимом окрашенные растворимые комплексы; 2) вещества, имеющие собственную окраску, и 3) катионы, образующие гидроксиды в щелочной среде (железо(III), алюминий, хром, магний, марганец и др.).

Для устранения мешающего влияния железа(II) его окисляют до железа(III). Мешающее влияние многих ионов устраняется введением тартрат- и цитрат-ионов, связывающих катионы в прочные бесцветные комплексы. Наибольшую проблему создает хром, который в условиях определения превращается в хромат-ион, также имеющий поглощение в этой области. При большом содержании хрома в анализируемых объектах для учета его поглощения прибегают к построению калибровочного графика в присутствии соответствующих количеств хрома.

При проведении анализа дифференциальным методом оптические плотности анализируемых растворов измеряют по отношению к раствору сравнения, который содержит определяемый элемент с точно известной концентрацией C_0 , близкой к концентрации исследуемого раствора C_x . C_0 может быть как больше, так и меньше C_x . Для построения градуировочного графика измеряют оптические плотности растворов калибровочной серии по отношению к одному из них. При этом очевидно, что для растворов с концентрацией определяемого элемента меньшей, чем в растворе сравнения $C_x < C_0$, величина оптической плотности будет отрицательной. Так как не все спектрофотометрические приборы приспособлены измерять от-

рицательные значения оптической плотности, то последние могут быть получены, если настроить прибор на 100 %-ное пропускание по испытуемому раствору, а затем измерить по отношению к нему оптическую плотность раствора, выбранного в качестве сравнения, и взять ее со знаком минус. По полученным данным строят калибровочный график в координатах: оптическая плотность A — концентрация определяемого компонента в растворе C , используя как положительную, так и отрицательную ветвь (рис.), а также обрабатывают результаты по методу наименьших квадратов (модель $A = \varepsilon l C + A_0$). Измеряют оптическую плотность анализируемого раствора по отношению к тому же раствору сравнения и определяют концентрацию C_x .

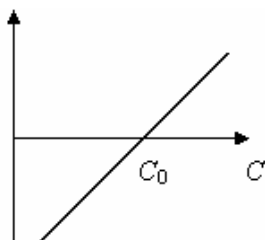


Рис. Вид калибровочного графика в методе дифференциальной спектрофотометрии.

Химические реакции

Никель является легирующим компонентом железных сплавов, сталей и чугунов. В сталях и чугунах никель находится в виде твердого раствора в железе.

Для разложения сталей чаще всего используют кислотную обработку соляной и азотной кислотами. Азотная кислота служит для перевода железа в степень окисления +3 и для разрушения карбидов хрома, молибдена, вольфрама и др.

Необходимые реактивы:

1. Соляная кислота, 1 : 1.
2. Азотная кислота, конц. (пл. 1.40 г / см³).
3. Тартрат калия-натрия, 20 %-ный раствор.
4. Персульфат аммония, 10 %-ный раствор.

5. Гидроксид натрия, 10 %-ный раствор.
6. Диметилглиоксим, 1 %-ный раствор в 10 %-ном растворе NaOH.
7. Стандартный раствор никеля, 0.100 мг / мл.
8. Стандартный раствор хрома(III), 0.100 мг / мл.

Построение калибровочного графика

В мерные колбы объемом 100.0 мл отбирают стандартный раствор никеля от 4.00 до 16.00 мл с интервалом в 2.00 мл и стандартный раствор хрома(III) в количестве, указанном на пакете.

В каждую колбу приливают по 10 мл раствора тартрата калия-натрия, 15 мл гидроксида натрия, 5 мл диметилглиоксима, 10 мл персульфата аммония. После прибавления каждого реагента растворы перемешивают. Через 15 минут растворы доводят до метки водой и хорошо перемешивают. *Одновременно с калибровочными растворами готовят холостую пробу, которая содержит все реагенты, кроме никеля и хрома.*

Фотометрируют полученные растворы относительно холостой пробы (недифференциальный вариант) в кюветах длиной 0.3 или 0.2 см и относительно среднего калибровочного раствора (дифференциальный вариант) в кюветах 0.5 см. По результатам измерений строят калибровочные графики для обоих вариантов фотометрии в координатах: оптическая плотность A —концентрация никеля в растворе и обрабатывают результаты, используя метод наименьших квадратов.

Ход анализа

Для двух параллельных определений взвешивают на аналитических весах навески стали (масса навески указана на пакете), переносят их в конические колбы на 100 мл, прибавляют по 30 мл HCl (1 : 1), закрывают колбы воронками и растворяют сталь при нагревании на электрической плитке. После прекращения газовой выделения воронки из колб вынимают, добавляют по 3—4 капли конц. HNO₃ и оставляют на электрической плитке еще на 5—10 минут для удаления NO₂. Охлажденные до комнатной температуры растворы коли-

чественно переносят в мерные колбы объемом 250.0 мл, доводят до метки водой и хорошо перемешивают.

Для анализа из полученных растворов в мерные колбы объемом 100.0 мл отбирают аликвоты по 25.00 мл и далее прибавляют все реагенты (кроме хрома) в такой же последовательности, как и при построении калибровочного графика.

Фотометрируют анализируемые растворы относительно холостой пробы (обычная фотометрия) и относительно среднего калибровочного раствора (дифференциальная фотометрия), используя те же кюветы, что при получении градуировочной серии. По величинам оптической плотности рассчитывают процентное содержание никеля в стали (отдельно для обычной и дифференциальной фотометрии).

Контрольные вопросы

1. В виде какого соединения определяют никель в данной работе? Напишите уравнения реакций, укажите условия их проведения.

2. Как и почему влияет рН раствора на результаты определения никеля?

3. В чем состоит мешающее действие хрома и как оно учитывается?

4. В чем состоит мешающее влияние железа и как оно устраняется в данной работе?

5. Какова природа оптического перехода комплекса диметилглиоксимата никеля(IV) в видимой области спектра?

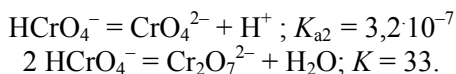
6. В чем состоит сущность дифференциального метода анализа? Какие изменения нужно внести в методику, чтобы обойтись без дифференциального метода?

3.7. Спектрофотометрическое определение хрома и марганца в сталях при совместном присутствии

В данной работе используется то, что хром и марганец в отличие от большинства других металлов — компонентов сплавов — способны легко образовывать соединения с высокими степенями окисления, которые обладают весьма характеристичными спектрами оптического поглощения.

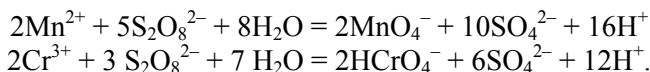
При определении содержания хрома и марганца в сталях проводят окисление хрома(III) в хром(VI), а марганца(II) — в марганец(VII).

В полученном растворе марганец существует в виде перманганат-ионов MnO_4^- . В растворах, содержащих хром(VI), существуют следующие основные равновесия:



Вид форм (CrO_4^{2-} , HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) и их концентрация зависят от pH раствора и аналитической концентрации хрома(VI) в нем. В растворе с общей концентрацией хрома(VI) $\sim 10^{-4}$ — 10^{-3} М и $[\text{H}^+] \approx 0.5$ — 1.0 М преобладает форма HCrO_4^- . Наблюдаемые оптические переходы относят к полосам переноса заряда.

Окислить хром(III) в хром(VI) и марганец(II) в марганец(VII) можно с помощью периодата калия, персульфата аммония или висмутата натрия. Окисление персульфатом аммония проводят в присутствии катализатора — ионов серебра. Для достаточного каталитического эффекта нужно, чтобы количество ионов серебра(I) было не ниже, чем количество окисляемых ионов Cr^{3+} . Окисление персульфатом имеет ряд недостатков: меньшая устойчивость растворов, содержащих перманганат-ионы, образование пузырьков кислорода на стенках кюветы при фотометрировании, возможное появление мути хлорида серебра вследствие присутствия следов хлорид-ионов в растворе. Однако при определении малых количеств марганца (менее 0.1 мг / л) используют окисление персульфатом, потому что в этих случаях периодат реагирует слишком медленно. Избыток персульфата аммония можно разрушить кипячением раствора, но при этом существует опасность разложения перманганат-ионов. Перманганат-ионы стабилизируют введением фосфорной кислоты. Уравнения окислительно-восстановительных реакций имеют вид



Процесс окисления марганца(II) необходимо вести таким образом, чтобы избежать образования соединений марганца(IV). Диоксид

марганца — это устойчивое труднорастворимое соединение, которое остается в коллоидном состоянии, поглощая свет почти равномерно во всей видимой области. Раствор при этом приобретает коричневый оттенок. Диоксид марганца образуется при медленном окислении марганца(II). Для устранения этой побочной реакции рекомендуется кратковременное нагревание раствора, содержащего ионы марганца(II), серебра(I), персульфат аммония, фосфорную и серную кислоты, до кипения. В присутствии фосфорной кислоты стабилизируется другая промежуточная форма — растворимый в воде фосфатный комплекс трехвалентного марганца. При дальнейшем действии персульфата это соединение легко окисляется до перманганата.

Оптимальная концентрация серной кислоты в анализируемом растворе при совместном определении хрома и марганца лежит в области 0.5—1.0 М. При концентрации серной кислоты, большей 1.5 М, ингибируется окисление хрома, а при концентрации серной кислоты, меньшей 0.5 М, возможно выпадение диоксида марганца.

Спектрофотометрическое определение хрома в виде HCrO_4^- является самым распространенным методом благодаря довольно высокой чувствительности. В то же время он не всегда удобен. Так, если проводится определение хрома в электролитных средах, содержащих хлорид-ион, то перед окислением Cr^{3+} в Cr^{6+} весь Cl^- нужно осадить при помощи AgNO_3 , отделить осадок и только потом проводить окисление.

При проведении окисления в растворе не должно быть восстановителей, в том числе и хлорид-ионов, которые к тому же осаждают ионы серебра. Мешающее влияние железа(III) устраняют, связывая его в бесцветные фосфатные комплексы.

Спектры поглощения HCrO_4^- и MnO_4^- в видимой области перекрываются. Поскольку хром(VI) и марганец(VII) не взаимодействуют друг с другом, то для раствора, содержащего оба компонента, наблюдается аддитивность оптической плотности, т. е. для каждой длины волны в спектре поглощения смеси справедливо уравнение:

$$A = \epsilon_{\text{Cr}} C_{\text{Cr}} l + \epsilon_{\text{Mn}} C_{\text{Mn}} l,$$

где ϵ_{Cr} и ϵ_{Mn} — коэффициенты поглощения (экстинкции) хрома(VI) и марганца (VII) на длине волны измерения; C_{Cr} и C_{Mn} — концентрации их в растворе; l — толщина кюветы.

Для того чтобы определить содержание отдельных компонентов, выбирают две длины волны, соответствующие максимальному поглощению хрома(VI) и марганца(VII), например, $\lambda_1 = 430$ нм и $\lambda_2 = 545$ нм (см. спектры поглощения на с. 68). В качестве λ_2 выбрана длина волны, на которой в условиях эксперимента хром(VI) практически не поглощает. Определяют коэффициенты поглощения (экстинкции) для стандартных растворов хрома(VI) на длине волны λ_1 , для стандартных растворов марганца(VII) - на длинах волн λ_1 и λ_2 . В итоге задача определения концентрации хрома и марганца при совместном присутствии сводится к измерению оптической плотности анализируемых растворов на выбранных длинах волн $A_1(\lambda_1)$ и $A_2(\lambda_2)$ в кюветах с длиной оптического пути l_1 и l_2 , соответственно, и решению системы из двух уравнений:

$$A_1(\lambda_1) = \varepsilon_{Cr}(\lambda_1) C_{Cr} l_1 + \varepsilon_{Mn}(\lambda_1) C_{Mn} l_1$$

$$A_2(\lambda_2) = \varepsilon_{Mn}(\lambda_2) C_{Mn} l_2$$

Химические реакции

По химическому составу стали делятся на углеродистые и легированные. В состав углеродистых сталей обычно входят Fe, Mn, C, P, S и Si. В легированные стали в зависимости от их марки вводят дополнительно еще один или несколько элементов из ряда: Cr, Ni, Mo, W, V, Al и др.

Хром и марганец в стали могут находиться как в свободном состоянии, так и в виде соединений. В зависимости от содержания кремния для разложения стали используют серную, соляную или хлорную кислоты. При малом содержании кремния (от 0.005 % до 0.1 %) сталь растворяют в серной кислоте. Для разрушения карбидов и окисления железа добавляют азотную кислоту. Для устранения окраски железа(III) вводят фосфорную кислоту, которая образует с ним бесцветные комплексы.

Необходимые реактивы:

1. Смесь кислот ($H_2SO_4 + HNO_3 + H_3PO_4$).
2. Серная кислота (1 : 1).

3. Фосфорная кислота, конц. (пл. 1.70 г / см^3).
4. Нитрат серебра, $\sim 0.05 \text{ М}$.
5. Персульфат аммония, кристаллический.
6. Стандартный раствор хрома(VI), $3.400 \cdot 10^{-3} \text{ М}$.
7. Стандартный раствор марганца(II) $\sim 5 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ (точная концентрация указана на бутылки).

Примечание:

Оптическую плотность растворов, содержащих марганец(VII), нужно измерять в день приготовления. При необходимости прервать анализ на несколько дней растворенные пробы стали могут быть оставлены только в неокисленном виде.

Определение коэффициентов молярного поглощения хрома(VI) и марганца(VII)

1. В мерные колбы объемом 100.0 мл отбирают 10.00 и 20.00 мл стандартного раствора хрома(VI), добавляют в каждую 10 мл серной кислоты (1 : 1), доводят до метки водой и перемешивают.

Измеряют оптические плотности полученных растворов в максимуме поглощения хрома(VI) — $\lambda_1 \approx 430 \text{ нм}$ в кюветах с длиной оптического пути 5 см. В качестве раствора сравнения используют воду. Для более точного определения рационально выполнить измерение, наполнив обе кюветы водой (измерение «вода—вода»). Его смысл состоит в том, чтобы учесть возможные дополнительные различия, в частности неодинаковость кювет. Полученная величина (поправка) вычитается из величин A при расчетах коэффициента молярного поглощения и затем концентрации. По результатам измерений рассчитывают среднее значение коэффициента молярного поглощения хрома(VI) на длине волны λ_1 : $\epsilon_{\text{Cr}}(\lambda_1)$.

2. Раствор персульфата аммония для проведения окисления марганца(II) до марганца(VII) должен быть свежеприготовленным. Массу навески $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ рассчитывают, исходя из необходимого для проведения анализа объема раствора персульфата аммония и того, что концентрация раствора персульфата аммония должна быть 25 % (вес). Фактически это очень близко к насыщенному раствору. Взве-

шивают на технических весах навеску персульфата аммония, растворяют ее в воде.

В конические термостойкие колбы объемом 250 мл отбирают 4.00; 6.00; 8.00 мл стандартного раствора марганца(II), добавляют в каждую 5 мл серной кислоты (1 : 1), 1 мл фосфорной кислоты и 10 мл раствора нитрата серебра, закрывают их воронками и быстро нагревают до начала кипения. После чего в каждую колбу добавляют 20 мл 25 %-ного раствора персульфата аммония, растворы перемешивают и кипятят 1 мин. Затем растворы быстро охлаждают, количественно переносят в мерные колбы объемом 100.0 мл, доводят до метки водой и перемешивают.

Измеряют оптические плотности полученных растворов при $\lambda_2 = 545$ нм и $\lambda_1 = 430$ нм в кюветах с длиной оптического пути 1 и 5 см, соответственно, относительно раствора нитрата серебра с такой же концентрацией (≈ 0.005 М). По результатам измерений рассчитывают среднее значение коэффициентов молярного поглощения марганца(VII) на длинах волн λ_2 и λ_1 : $\epsilon_{Mn}(\lambda_2)$ и $\epsilon_{Mn}(\lambda_1)$.

Ход анализа

Для двух параллельных определений взвешивают на аналитических весах навески стали (масса навески указана на пакете) и помещают их в конические колбы объемом 100 мл. В каждую колбу добавляют 30 мл смеси кислот, закрывают колбы воронками и растворяют сталь при осторожном нагревании на электрической плитке. После того, как сталь растворится, воронки из колб убирают и растворы упаривают до $\sim 1/3$ первоначального объема. Затем растворы охлаждают, добавляют в каждый 5 мл серной кислоты (1 : 1) и 20 мл воды, после чего их количественно переносят в мерные колбы объемом 100.0 мл, доводят до метки водой и перемешивают.

Далее из полученных растворов отбирают аликвоты для проведения окисления хрома(III) до хрома(VI) и марганца(II) до марганца(VII) и для приготовления растворов сравнения: в конические колбы объемом 250 мл отбирают по 50.00 мл полученных растворов и добавляют в каждую 10 мл раствора нитрата серебра. Колбы закрывают воронками и нагревают до начала кипения. В закипевшие растворы вносят 20 мл 25 %-ного раствора персульфата аммония и кипятят 1 мин. После чего растворы быстро охлаждают, количест-

венно переносят в мерные колбы объемом 100.0 мл, доводят до метки водой и перемешивают.

Для приготовления растворов сравнения в мерные колбы объемом 50.00 мл отбирают по 25.00 мл неокисленных (без добавления персульфата аммония) растворов, доводят до метки водой и перемешивают.

Измеряют оптические плотности окисленных растворов относительно растворов сравнения в максимумах поглощения марганца(VII) $\lambda_2 = 545$ нм и хрома(VI) $\lambda_1 = 430$ нм в кюветах с длиной оптического пути 1 и 5 см, соответственно. По результатам измерений и коэффициентам молярного поглощения хрома(VI) и марганца(VII), определенным ранее, рассчитывают концентрации, а затем и процентное содержание хрома и марганца в стали.

Контрольные вопросы

1. Как перевести хром и марганец, содержащиеся в стали, в растворимые соединения? Можно ли для разложения стали в данной работе использовать соляную кислоту?

2. В виде каких соединений определяют хром и марганец в данной работе? Напишите уравнения реакций, укажите и обоснуйте условия их проведения. Какие ионы мешают количественному определению и как устраняют их мешающее влияние?

3. Какие процессы проходят в кислых разбавленных растворах хромовой кислоты? Какие ионы и почему присутствуют в растворе в условиях данной работы?

4. Какую роль в данной работе выполняет нитрат серебра? В каком количестве его нужно вводить в раствор?

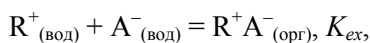
5. Зачем при анализе сталей на содержание хрома и марганца вводят фосфорную кислоту?

6. Какой метод используется в данной работе для расчета содержания хрома и марганца в стали?

7. Почему при определении коэффициентов экстинкции стандартные растворы фотометрируют относительно воды, а измерение оптической плотности окисленных растворов стали проводят относительно неокисленных проб?

3.8. Экстракционно-фотометрическое определение сурьмы

Экстракционно-фотометрические методы имеют широкое распространение, поскольку экстракция часто позволяет отделить или сконцентрировать нужный компонент из многокомпонентной смеси и тем самым избежать влияния поглощения форм других компонентов. Для неорганических веществ обычно используют два вида экстракции — в виде нейтральных, обычно хелатных, комплексов (оксихинолятов, дитизонатов, β -дикетонатов) и в виде ионных ассоциатов. В последнем случае в органическую фазу переходит ассоциат вида R^+A^- , где R^+ — большой гидрофобный катион с зарядом +1, A^- — большой однозарядный, обычно симметричный анион. Большие размеры и невысокие заряды A^- и R^+ приводят к тому, что они относительно слабо гидратированы и поэтому легко переходят в органическую фазу. В качестве анионов A^- обычно выступают комплексы металлов, особенно в тех случаях, когда эти комплексы имеют большой размер ($TlCl_4^-$, $AuCl_4^-$, $SbCl_6^-$ и др.). Известно, однако, что комплексы, содержащие координированные молекулы воды, экстрагируются плохо. В качестве катиона R^+ часто выступают органические ионы. В одних случаях, как в данной работе, используют соли органических красителей (например, RHC_2O_4). После растворения в воде и диссоциации катионы R^+ и присутствующие здесь же анионы A^- переходят в органическую фазу в виде ассоциата с соотношением $R^+ : A^- = 1 : 1$:



если в растворе нет других однозарядных ионов большого размера. Из выражения для K_{ex} следует, что

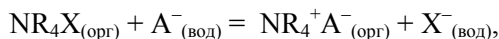
$$C_{A(орг)} = [R^+A^-]_{(орг)} = C_A K_{ex} [R^+]_{(вод)} / (K_{ex} r [R^+]_{(вод)} + 1),$$

где $r = V_{орг} / V_{вод}$ — отношение объемов фаз, C_A — исходная концентрация (до экстракции) ионов A^- в водной фазе. Из этого соотношения следует, что прямолинейная зависимость оптической плотности A органической фазы от C_A

$$A = \varepsilon_{RA} [R^+A^-]_{(орг)} l = \varepsilon^*_{RA} C_A, \text{ где } \varepsilon^*_{RA} = \varepsilon_{RA} K_{ex} C_R / (K_{ex} r C_R + 1),$$

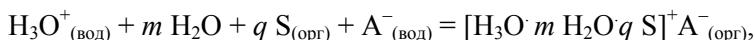
будет выполняться либо при больших K_{ex} , когда $K_{ex} r [R^+]_{(вод)} \gg 1$, что соответствует полному извлечению A^- в органическую фазу, либо при большом и практически постоянном избытке R^+ по сравнению с A^- , когда $[R^+]_{(вод)} \gg [A^-]_{(вод)}$ и, следовательно, $[R^+]_{(вод)} \approx C_R = \text{const}$. Во втором случае полной экстракции не требуется, хотя в эксперименте надо обеспечить постоянство C_R как в калибровочных, так и в контрольных растворах. Оптические свойства ассоциата могут быть связаны как с катионом R^+ (как в данной работе), так и с анионом A^- .

В другом варианте экстракции большой гидрофобный катион типа NR_4^+ входит в состав соли NR_4X (обычно $X = \Gamma, ClO_4^-$ и др.), которая сразу растворена в органической фазе. Равновесие экстракции имеет вид



Оптические свойства ассоциата $NR_4^+A^-$ в этом случае определяются свойствами аниона A^- .

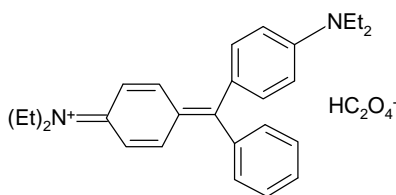
В третьем варианте экстракции гидрофобный катион не присутствует сразу в водной или органической фазе, а образуется при экстракции. Типичный пример — экстракция металлокислот по гидратно-сольватному механизму



где S — молекулы экстрагента (обычно это сложные эфиры, кетоны, спирты), которые, связываясь с ионом H_3O^+ , и дают большой катион с зарядом $+1$, q — сольватное число. Как в предыдущем случае, оптические свойства ассоциата $(H_3O \cdot m H_2O \cdot qS)^+ A^-$ в органической фазе обычно определяются анионом A^- .

Из этого рассмотрения следует, что в экстракционно-фотометрических определениях, использующих ионные ассоциаты, основное внимание должно быть уделено созданию и поддержанию условий образования больших однозарядных катиона и аниона. Часто важнейшим фактором является кислотность среды, поскольку органические катионы обычно могут участвовать в кислотно-основных взаимодействиях, переходя в ионы с другими зарядами.

В солянокислом растворе сурьмы(V), присутствующая в форме аниона SbCl_6^- , взаимодействует со многими основными красителями трифенилметанового ряда (метиловый фиолетовый, кристаллический фиолетовый, бриллиантовый зеленый, родамин В и др.). Образуемый ионный ассоциат состава $\text{R}^+\text{SbCl}_6^-$ экстрагируется неполярными органическими растворителями (бензол, толуол, ксилол, амилацетат), а избыток красителя R^+ остается в водной фазе. Максимум поглощения ионного ассоциата хлоридного комплекса сурьмы(V) с бриллиантовым зеленым в толуоле лежит при $\lambda = 640$ нм, коэффициент экстинкции $\epsilon_{640} \approx 1 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (см. спектр поглощения на с. 68).



бриллиантовый зеленый

При проведении экстракционно-фотометрических определений с применением трифенилметановых красителей необходимо создавать оптимальные условия образования и экстракции ионных ассоциатов, включающих реакционноспособные формы: анионную для определяемого элемента и катионную для красителя. Процесс образования этих форм зависит в основном от концентрации водородных ионов, аниона-лиганда и самого реагента.

Образование ионного ассоциата SbCl_6^- с бриллиантовым зеленым проходит в широком интервале концентраций HCl : 1—5 М. Однако оптимальной для экстракционно-фотометрического определения сурьмы является концентрация соляной кислоты, равная 1.2—1.3 М. При низкой концентрации протонов начинает экстрагироваться сам бриллиантовый зеленый. При концентрации же протонов больше 4 М извлечение комплекса будет неполным, так как будет происходить дальнейшее протонирование красителя в более высокозарядные формы. Ионный ассоциат SbCl_6^- с бриллиантовым зеленым в водном растворе неустойчив, и сам краситель в кислой среде быстро разрушается, поэтому после его добавления немедленно должна быть проведена экстракция. В толуоле (ксилоле) со-

единение $R^+SbCl_6^-$ устойчиво, окраска, обусловленная присутствием ионного ассоциата, сохраняется длительное время. Чувствительность реакции — $2 \cdot 10^{-6}$ мг / мл. Определению сурьмы с бриллиантовым зеленым мешают золото(III), таллий(III) и железо(III), которые в виде анионов $AuCl_4^-$, $TlCl_4^-$, $FeCl_4^-$ также образуют с бриллиантовым зеленым ионные ассоциаты. Для устранения мешающего влияния железа(III) его восстанавливают до железа(II). В растворе должны также отсутствовать окислители, например, нитрат-ионы, которые могут разрушить краситель.

Химические реакции

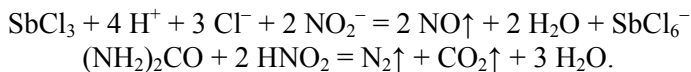
Если требуется определение количественного содержания сурьмы в природных объектах (рудах), то прежде всего необходимо перевести ее в растворимые соединения. Разложение пробы проводят при нагревании с царской водкой. После этого выпариванием с серной кислотой удаляют азотную кислоту, так как при проведении анализа окислители должны отсутствовать. Соединения сурьмы легко гидролизуются и образуют нерастворимые основные соли, поэтому к остатку прибавляют соляную кислоту и нагревают до кипения, но не кипятят, так как при этом возможно улетучивание хлорида сурьмы. Определение сурьмы в полученном солянокислом растворе нужно проводить в этот же день, так как при хранении в растворе протекают реакции полимеризации и гидролиза. Нерастворимый остаток перед проведением определения отфильтровывают.

Если же требуется определить концентрацию сурьмы в модельном или технологическом растворе, то описанные выше процедуры не требуются. Необходимым условием является только достаточно высокая концентрация соляной кислоты (1—1.5 М) в этих растворах.

Следующий этап включает окисление сурьмы(III) до сурьмы(V). Однако часть сурьмы в пробе может находиться в форме сурьмы(IV), которая окисляется до сурьмы(V) бесконечно долго. Поэтому предварительно восстанавливают сурьму(IV) до сурьмы(III), для чего обычно применяют хлорид олова(II) или сульфит натрия. При этом также проходит восстановление присутствующего железа(III) до железа(II). При определении концентрации сурьмы в рас-

творе оксида сурьмы(III) операция восстановления хлоридом олова(II) исключается.

Последующее окисление сурьмы(III) до сурьмы(V) и образование формы SbCl_6^- осуществляется в среде 6—9 М соляной кислоты. В качестве окислителя может быть использован раствор нитрита натрия или сульфата церия(IV). Избыток окислителя затем разрушают действием мочевины или гидроксиламина.



Форма SbCl_6^- легко гидролизуется



причем, в равновесии уже при $C_{\text{HCl}} = 3$ М преобладает форма с $i = 3$. Однако скорость гидролиза аниона SbCl_6^- зависит от концентрации соляной кислоты в растворе. Оптимальной является область концентрации 1—2 М HCl, при которой скорость гидролиза минимальна. Поэтому сразу же после получения SbCl_6^- анализируемый раствор необходимо разбавить.

Необходимые реактивы:

1. Азотная кислота, конц.
2. Серная кислота, (1 : 1).
3. Соляная кислота, (1 : 1) и конц.
4. Хлорид олова(II), 10 %-ный раствор.
5. Нитрит натрия, 10 %-ный раствор, свежеприготовленный.
6. Мочевина, 10 %-ный раствор, свежеприготовленный.
7. Бриллиантовый зеленый, 0.40 %-ный раствор.
8. Толуол (ксилол).
9. Стандартный раствор сурьмы с концентрацией около 0.100 мг / мл (точное значение указывается преподавателем)

Примечания:

1. При необходимости прервать анализ на несколько дней растворенные навески руды могут быть оставлены только после вто-

ричного упаривания с водой. После добавления HCl (1 : 1) выполнение анализа откладывать нельзя.

2. Так как при проведении анализа большое значение имеют промежутки времени между выполнением отдельных операций, то одновременно можно выполнять не более двух определений. Вся посуда должна быть приготовлена заранее. Кюветы и воронки для фильтрования должны быть сухими.

3. Слив органики проводить только в специальную емкость в вытяжном шкафу. Остатки толуола (ксилола) с посуды удаляют небольшим количеством ацетона.

4. Позиции 1, 2 в разделе "**Необходимые реактивы**" требуются только для разложения образцов руды.

5. Растворы нитрита натрия (10 мл, 10 %), мочевины (20 мл, 10 %) и бриллиантового зеленого готовят перед началом выполнения определения.

Построение калибровочного графика

Ниже представлены две методики построения градуировочного графика, различающиеся способом выполнения операций. В первой все предварительные реакции проводятся в стакане, делительная воронка используется только для экстракции и разделения. Во второй — все реакции проводятся в делительной воронке. Если анализируется раствор оксида сурьмы(III), то добавлять хлорид олова(II) не нужно. По результатам измерений строят калибровочный график в координатах оптическая плотность A — концентрация сурьмы и проводят обработку, используя метод наименьших квадратов.

Методика № 1. 5 мл стандартного раствора сурьмы помещают в мерную колбу на 100.0 мл, добавляют 25 мл соляной кислоты 1 : 1 и 1 мл хлорида олова (10 %). Через 5 мин добавляют 1 мл нитрита натрия (10 %), хорошо перемешивают и оставляют на 10 мин. Добавляют 2 мл карбамида (мочевины) и перемешивают до прекращения газовой выделения и исчезновения желтой окраски. Доводят до метки водой. В делительные воронки дозатором помещают 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 мл полученного раствора, 5 мл соляной кислоты 1 : 1, 15 мл воды, 10.00 мл толуола (пипеткой), 0.50 мл 0.40 %-го спиртового раствора бриллиантового зеленого. Встряхивают 1 мин

и оставляют для разделения фаз. Сливают водную фазу, захватив небольшое количество (0.5—1 мл) органической. Оставшуюся основную часть органической фазы сливают в сухой стаканчик, при необходимости (наличии мути) фильтруя через бумажный фильтр "желтая лента". Фотометрируют в кюветах с крышками (1 см) в кювете 1 см при 640 нм относительно толуола. Перед последующим использованием делительную воронку ополаскивают водой.

Методика №2. 5.00 мл стандартного раствора сурьмы помещают в мерную колбу на 100.0 мл и доводят до метки соляной кислотой 1 : 1. В делительную воронку отбирают дозатором 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00 мл этого раствора, добавляют соляную кислоту 1 : 1 до общего объема 5 мл, 1 мл 10 %-ного р-ра хлорида олова(II). Через 5 мин добавляют 1 мл нитрита натрия (10 %) и хорошо перемешивают в течение 1 мин. Добавляют 2 мл 10 %-ного р-ра карбамида (мочевины) и перемешивают в делительной воронке круговыми движениями в течение 1—2 мин до исчезновения желтой окраски. Затем приливают 15 мл воды, добавляют пипеткой 10.00 мл толуола, 1.00 мл 0.40 %-ного раствора бриллиантового зеленого, закрывают воронку пробкой и энергично встряхивают в течение 1 мин. После расслаивания сливают через кран воронки водный слой, захватывая небольшое количество органической фазы (0.5—1 мл). Предварительно осушив носик воронки жгутиком из фильтровальной бумаги, оставшийся экстракт переносят в сухой стаканчик. Если экстракт мутный, то его при переносе в стакан фильтруют через бумажный фильтр «желтая лента». Оптическую плотность определяют сразу же после приготовления раствора на длине волны 640 нм в кюветах (1 см) с крышками относительно холостой пробы.

Ход анализа

1. Определение сурьмы в образцах руды. Для двух параллельных определений взвешивают на аналитических весах навески руды (масса навески указана на пакете) и помещают их в конические колбы объемом 100 мл. Руду разлагают в течение 20—30 минут при нагревании с 20 мл царской водки (5 мл HNO_3 , конц. и 15 мл HCl , конц.). Во время разложения внутрь колб вставляют воронки. После окончания разложения колбы охлаждают, воронки убирают, добавляют в каждую по 5 мл серной кислоты (1 : 1) и упаривают пробы

до появления густых белых паров серного ангидрида. После охлаждения к каждой пробе осторожно добавляют по 5 мл воды и вновь упаривают до появления густых белых паров серного ангидрида. (*Внимание! После перехода к следующей операции прерывать анализ на длительное время уже нельзя*). Затем, охладив колбы, добавляют в каждую из них по 20 мл соляной кислоты (1 : 1), вставляют внутрь воронки и для растворения солей нагревают до начала кипения растворов. Затем растворы охлаждают, количественно переносят в мерные колбы объемом 250.0 мл, доводят до метки соляной кислотой (1 : 1) и хорошо перемешивают. Полученные растворы фильтруют и отбирают оттуда в делительные воронки аликвоты (объем аликвоты указан на пакете). Затем добавляют такое количество соляной кислоты (1 : 1), чтобы общий объем раствора сурьмы и соляной кислоты (1 : 1) был равен 10 мл. Далее добавляют все реагенты, как при приготовлении калибровочных растворов по методике №2.

По величине измеренной оптической плотности анализируемых растворов рассчитывают процентное содержание сурьмы в пробе.

2. Определение сурьмы в растворе. С полученной в мерную колбу задачей выполняют все те же операции с использованием тех же реагентов, что и в калибровочной серии. Объем аликвоты, помещаемой в делительную воронку, 5.0 мл. По величине измеренной оптической плотности анализируемых растворов для 2–3 параллельных определений рассчитывают массу сурьмы в выданном растворе.

Контрольные вопросы

1. Когда и зачем используют экстракцию в анализе?
2. Какая аналитическая реакция лежит в основе определения сурьмы в данной работе?
3. Почему и как влияет рН раствора при подготовке пробы?
4. Обоснуйте все реакции, проводимые для подготовки проб. **9.**

3.9. Экстракционно-флуориметрическое определение алюминия

Люминесцентный метод анализа

Люминесцентный метод основан на измерении интенсивности свечения атомов, ионов, молекул и других более сложных частиц при их возбуждении, чаще всего квантами ультрафиолетового и видимого излучений. Главным достоинством метода является низкий предел обнаружения ($\leq 10^{-5}$ мг / мл), что позволяет использовать его для определения следовых количеств элементов.

Люминесценцию сложных органических молекул и их комплексов с металлами называют молекулярной. По среднему времени жизни молекулы в возбужденном состоянии τ (т.е. по времени задержки между актом поглощения света и его испускания) молекулярную люминесценцию подразделяют на флуоресценцию и фосфоресценцию.

Флуоресценция – кратковременное свечение ($\tau \sim 10^{-10}—10^{-7}$ с), обусловленное разрешенными электронными переходами из нижнего возбужденного синглетного уровня на основной уровень. Для органических молекул флуоресценция чаще всего связана с $\pi\pi^*$ -переходами. Способность к флуоресценции зависит от жесткости структуры молекулы и конкретного вида заместителей.

Фосфоресценция – длительное свечение ($\tau \sim 10^{-3}—10^2$ с). Обычно она возникает при низкой температуре (скажем, 77 К), когда становится возможным запрещенный электронный переход из возбужденного триплетного состояния на основной синглетный уровень.

Эффективность свечения характеризуют значения абсолютного энергетического и квантового выхода люминесценции. **Энергетический выход** люминесценции $\varphi_{эл}$ определяется как отношение энергии $E_{л}$, излучаемой веществом, к поглощенной при возбуждении энергии $E_{п}$; **квантовый выход** — отношение числа квантов люминесценции $N_{л}$, излученных веществом, к числу поглощенных квантов возбуждающего света $N_{п}$:

$$\phi_{эн} = \frac{E_l}{E_n}; \quad \phi_{кв} = \frac{N_l}{N_n}$$

Энергетический и квантовый выход люминесценции связаны простым соотношением $\phi_{эн} = \phi_{кв} \frac{\bar{\nu}_l}{\bar{\nu}_n}$, где $\bar{\nu}_l$ и $\bar{\nu}_n$ — соответственно средние волновые числа излучаемого и поглощаемого света. Обычно $\bar{\nu}_l < \bar{\nu}_n$ и $\phi_{эн} < \phi_{кв}$. Основные закономерности молекулярной люминесценции следующие:

1) Форма и положение спектра люминесценции сложных молекул в конденсированных средах не зависит от длины волны возбуждающего света. Это означает, что люминесценция происходит с нижнего возбужденного состояния, а избыточная энергия возбуждения безызлучательно за время $\sim 10^{-13} - 10^{-10}$ с перераспределяется внутримолекулярно либо расходуется на межмолекулярные взаимодействия с окружающей средой.

2) Свет люминесценции имеет всегда большую длину волны, чем поглощенный возбуждающий свет (правило Стокса, Стоксово смещение): $\bar{\nu}_l < \bar{\nu}_n$. Следовательно, лишь часть поглощенной энергии расходуется на возбуждение люминесценции, а остальная энергия идет на безызлучательные процессы. Однако в большинстве случаев спектры люминесценции и поглощения веществ в той или иной степени перекрываются между собой, образуя т. н. антистоксовскую область.

3) Правило зеркальной симметрии Левшина: нормированные на свои максимальные значения (A_{\max} , I_{\max}) спектры поглощения и люминесценции зеркально-симметричны относительно прямой, проходящей перпендикулярно оси волновых чисел через точку пересечения спектров. Это правило выполняется для многих сложных молекул, находящихся в кристаллическом состоянии или в растворе. Оно может быть записано в виде:

$$\frac{A_{\nu_0 + \Delta\nu}}{A_{\max}} = \frac{I_{\nu_0 - \Delta\nu}}{I_{\max}},$$

где ν_0 — волновое число линии симметрии, проходящей через точку пересечения спектров.

Строгое соблюдение правила зеркальной симметрии возможно только при соблюдении следующих условий. Во-первых, поглощение и испускание должны относиться к одному и тому же переходу (между одними и теми же уровнями). Во-вторых, молекулы должны иметь одинаковую колебательную структуру основного и возбужденного состояний.

Отметим несколько важных моментов, имеющих отношение к аналитическому применению люминесценции.

Даже при наличии интенсивного поглощения далеко не все молекулы способны к люминесценции в обычных условиях. Это обусловлено многочисленными возможностями безызлучательных переходов из возбужденных состояний в основное, когда энергия просто передается среде. То есть, по сравнению со спектрами поглощения, спектры люминесценции наблюдаются довольно редко.

Хотя в спектре поглощения компонента может присутствовать большое число полос, спектр его люминесценции, если существует, то представлен только одной полосой, соответствующей переходу из нижнего возбужденного состояния в основное. Во многих случаях это играет положительную роль. Во-первых, само наличие полосы люминесценции при определенной длине волны является важным идентификационным признаком. Во-вторых, в отличие от спектра поглощения, появляется возможность избежать мешающего влияния других, не люминесцирующих, компонентов раствора.

Нередко бывает так, что при получении соединения люминесценция проявляется, однако она не имеет отношения к данному соединению. Например, при синтезе комплексов с органическими лигандами часто наблюдаемая люминесценция обусловлена не переходами в комплексе, а связана с формами частично разложившегося или окисленного лиганда, присутствующими в образце. Естественно, что изменение условий или дополнительная очистка будут приводить к значительным изменениям интенсивности люминесценции. Поэтому все аналитические методики, использующие люминесценцию, требуют дополнительного тщательного исследования.

По сравнению со спектрами поглощения, воспроизводимость спектров люминесценции зависит от гораздо большего числа фак-

торов, которые необходимо фиксировать. Помимо температуры и характеристик источника возбуждающего излучения, важно также контролировать состав раствора по другим компонентам. Изменение их концентрации может значительно влиять на квантовый выход люминесценции определяемого компонента (явление тушения).

Количественный люминесцентный анализ

При проведении количественного анализа обычно подбирают такие условия, чтобы выполнялась линейная зависимость между интенсивностью люминесценции и концентрацией определяемого вещества. Этого удастся достигнуть только в сильно разбавленных растворах (10^{-5} – 10^{-6} М), где нет тушения люминесценции в результате межмолекулярных взаимодействий.

В разбавленных растворах, не содержащих тушащих люминесценцию примесей, интенсивность свечения анализируемого вещества $I_{л}$ пропорциональна интенсивности поглощенного им света на длине волны возбуждения и квантовому выходу люминесценции

$\phi_{эн}$:

$I_{л} = \phi_{эн} (I_0 - I_1) = \phi_{эн} I_0 (1 - I_1 / I_0)$, где I_0 и I_1 — интенсивности возбуждающего и прошедшего через раствор света. Из закона Бугера-Ламберта-Бера следует, что $I_1 / I_0 = 10^{-\epsilon l c}$. При малых значениях оптической плотности на длине волны возбуждения ($A = \epsilon l c \approx 0,01$) справедливо приближение $10^{-\epsilon l c} \approx 1 - 2.3 \epsilon l c$. Следовательно, $I_{л} = (2.3 \phi_{эн} I_0 \epsilon l) c = k c$.

При измерении интенсивности люминесценции анализируемого образца прибор одновременно регистрирует свечение исследуемого вещества и примесей $I_{пр}$: $I_{л\text{изм}} = k c + I_{пр}$. Величину $I_{пр}$ устанавливают в холостом опыте по люминесценции раствора, не содержащего анализируемый компонент, и контролируют ее постоянство при всех последующих измерениях.

Обычно количественный люминесцентный анализ включает приготовление серии образцов, содержащих исследуемое вещество в известной концентрации, возбуждение их люминесценции и измерение ее интенсивности. По этим данным строят калибровочный график, который используют для расчета концентрации компонента в исследуемом образце.

При проведении люминесцентного анализа следует строго выполнять все рекомендации, относящиеся к возбуждению и регистрации свечения. Важно, чтобы условия выполнения градуировочных и контрольных измерений были совершенно одинаковыми. Спектральный состав излучения эталонных и исследуемых образцов также должен быть одинаковым.

В люминесцентном анализе наиболее часто используют флуоресценцию (флуориметрический метод анализа). Для определения малых количеств многих металлов используют их способность образовывать флуоресцирующие комплексы с органическими реагентами. Сами реагенты либо вообще не способны к флуоресценции в условиях определения, либо флуоресцируют в другой области длин волн. Флуориметрические методы обычно не отличаются высокой селективностью. Большинство из известных флуориметрических реагентов являются групповыми. Для повышения избирательности метода часто используют экстракцию.

Зависимость интенсивности свечения от длины волны испущенного света $I_{фл}(\lambda_{фл})$ называется **спектром флуоресценции**. Для их регистрации используют приборы спектрофлуориметры. **Спектром возбуждения флуоресценции** называют зависимость общей интенсивности свечения вещества от длины волны возбуждающего света $I_{фл}(\lambda_{возб})$. Спектр возбуждения флуоресценции можно зарегистрировать как на спектрофлуориметре, так и при помощи приставки к спектрофотометру.

Экстракционно-флуориметрические методы анализа

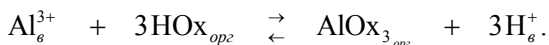
В экстракционно-флуориметрических методах чаще всего проводится экстракция хелатов или ионных ассоциатов анионных металлогалогенидных комплексов с флуоресцирующими органическими катионами. В качестве органических реагентов часто применяют 8-оксихинолин и родаминовые красители.

8-Оксихинолин (НОх) относится к N-гетероциклическим соединениям. В обычных условиях не флуоресцирует. При комнатной температуре 8-оксихинолин флуоресцирует только в растворе серной кислоты, где находится в протонированной форме (H_2Ox^+). Флуоресценция появляется также, если n -электроны атома азота координационно связаны с ионами переходных металлов. 8-

Оксихинолин с ионами металлов образует хелаты, экстрагируемые органическими растворителями. Для экстракции обычно используют хлороформ или четыреххлористый углерод. Полнота экстракции хелатов сильно зависит от pH среды. Интенсивное поглощение в УФ-области и жесткая структура оксихинолятов обуславливает возможность применения 8-оксихинолина для флуориметрического определения малых количеств многих элементов. Особенно это важно для ионов металлов, которые не образуют устойчивых окрашенных соединений с другими распространенными комплексообразователями и поэтому не могут быть определены спектрофотометрически (Al^{3+} , Mg^{2+} и др.). При комнатной температуре флуоресцируют оксихиноляты металлов с заполненными электронными оболочками (Th^{4+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Al^{3+} , Mg^{2+} и др.). Их спектры поглощения и флуоресценции представляют собой широкие полосы.

Определение алюминия

Флуориметрическое определение алюминия основано на изменении интенсивности флуоресценции экстрактов оксихинолята алюминия. Экстракцию хлороформом или четыреххлористым углеродом проводят при $\text{pH} \approx 8.5$. Максимум полосы флуоресценции оксихинолята алюминия в хлороформе при 18°C наблюдается при 520 нм.



Определению алюминия мешают элементы, также образующие в этих условиях флуоресцирующие оксихиноляты (Be^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+}).

Необходимые реактивы:

1. 8-Оксихинолин, 0.50 %-ный раствор в четыреххлористом углероде.
2. Боратный буферный раствор, $\text{pH} = 9.18$.
3. Ацетат натрия, 2.0 М раствор.
4. Четыреххлористый углерод.

5. Стандартный раствор алюминия № 1, 100 мкг / мл (точная концентрация – у преподавателя).
6. Стандартный раствор алюминия №2, 1.0 мкг / мл (готовится перед выполнением работы из стандартного раствора № 1).

Методика анализа

Получают у преподавателя 1.00 мл стандартного раствора алюминия № 1 для приготовления стандартного раствора № 2 и задачу в две мерные колбы на 100.0 мл. Растворы доводят до метки водой и перемешивают.

Для приготовления калибровочных растворов в делительную воронку помещают от 0 до 3,00 мл стандартного раствора алюминия № 2 с интервалом в 0,50 мл, добавляют 5 мл боратного буферного раствора, 2 мл 2,0 М раствора ацетата натрия, 5,00 мл раствора 8-оксихинолина и содержимое воронки встряхивают 1 минуту. После расслаивания осторожно сливают через кран воронки органический слой в сухой стаканчик. Если экстракт содержит капли воды, то его фильтруют через бумажный фильтр «желтая лента».

Для проведения измерений органическую фазу из стаканчика сразу же переносят в кювету с четырьмя прозрачными стенками, которую закрывают тефлоновой пробкой. После чего записывают спектры оптического поглощения на спектрофотометре «Сару 50» и флуоресценции на спектрофлуориметре «USB-4000-FL-390». Для настройки параметров регистрации (время регистрации флуоресценции, количество сканов) первым следует снимать раствор с максимальной концентрацией алюминия.

Для выполнения задачи отбирают аликвоты анализируемого раствора объемом 1,00 и 2,00 мл и далее поступают как при приготовлении калибровочных растворов.

По полученным данным строят два калибровочных графика: зависимость оптической плотности на длине волны возбуждения (390 нм) и интенсивности флуоресценции в максимуме от объема стандартного раствора алюминия, взятого для экстракции. Спектры поглощения 8-оксихинолина и оксихинолята алюминия в области длин волн короче 380 нм накладываются, поэтому для вычисления оптической плотности оксихинолята алюминия на длине волны возбуждающего света следует построить разностные спектры: из

спектров поглощения экстрактов, содержащих оксихинолят алюминия, вычесть спектр поглощения холодной пробы. Методом наименьших квадратов проводят линейную аппроксимацию калибровочных зависимостей. По величинам аналитического сигнала для проб рассчитывают количество алюминия в мкг в анализируемом растворе.

Для изучения основных особенностей люминесценции строят на одном графике нормированные на единицу спектры поглощения и флуоресценции оксихинолята алюминия от волнового числа ν , см^{-1} .

Контрольные вопросы

1. Метод измерения интенсивности люминесценции. Квантовые выходы, основные закономерности.
2. Количественная взаимосвязь интенсивности флуоресценции и концентрации компонента. Необходимые условия ее выполнения.
3. Определение алюминия. Основные реакции. Обосновать условия. Какие ионы мешают определению?

3.10. Атомно-абсорбционный анализ минеральной и водопроводной воды

В настоящее время атомно-абсорбционный (АА) метод анализа является одним из самых распространенных аналитических методов. Этим он обязан своим несомненным достоинствам: точности и чувствительности, сравнительной простоте проведения анализа, селективности, универсальности и экспрессности. АА метод может применяться для определения всех элементов Периодической системы, имеющих атомные резонансные линии в области спектра 190.0 — 850.0 нм, при концентрации определяемых элементов в растворе от миллионных долей процента до нескольких десятков процентов. Абсолютные пределы обнаружения достигают в ряде случаев 10^{-13} — 10^{-14} г, относительная случайная погрешность измерений при пламенной атомизации составляет 2—5 %, при атомизации в электротермических атомизаторах — до 5—10 %. Вышесказанное позволяет использовать АА метод для определения примесного и в некоторых случаях основного состава различных веществ и материалов. В литературе описано определение более 70 элементов

в разных объектах: водах, почвах, воздухе, рудах, реактивах, биологических и технологических объектах, высокочистых веществах и пр.

АА метод анализа основан на измерении поглощения атомами монохроматического света при пропускании его через пары анализируемого вещества. Как метод аналитической химии АА анализ впервые был предложен в 1955 г. австралийским исследователем Уолшем и др. авторами.

Зависимость наблюдаемого атомного поглощения от концентрации поглощающих свет атомов характеризуется законом Бугера-Ламберта-Бера $A = \lg I_0 / I = k l C$, где k — коэффициент поглощения излучения (в пересчете на атом) в центре линии поглощения, C — концентрация или число поглощающих атомов, l — длина поглощающего слоя.

В АА анализе необходимо превращение анализируемого вещества в атомарное состояние, что обычно осуществляют нагреванием его до температуры 1500—3000 °С. При этих температурах поглощение соответствует переходам с основного состояния. Эти линии и используются в АА анализе.

Существует несколько методов измерения атомного поглощения. В АА спектральном анализе используется метод, предложенный Уолшем; он заключается в непосредственном измерении поглощения в центре линии. Для его реализации поглощающий слой паров исследуемого вещества просвечивают пучком света с длиной волны, соответствующей центру линии атомного поглощения. В качестве источников света применяются газоразрядные лампы низкого давления, которые позволяют получать эмиссионные атомные спектры определяемых элементов с узкими линиями (например, лампы с полым катодом). Для атомизации используются пламена или электротермические атомизаторы, в которых линии поглощения значительно уширены за счет доплеровского и лоренцевского эффектов.

Схема АА спектрометра, показанная на рис., мало отличается от схемы фотометров и спектрофотометров.

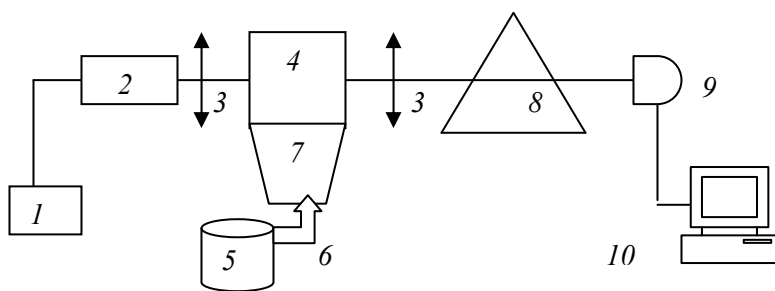


Рис. Схема атомно-абсорбционного спектрометра.

Она состоит из следующих элементов: лампа с полым катодом (ЛПК) 2 с источником питания 1, испускающая линейчатый спектр определяемого элемента; система конденсоров 3; атомизатор, переводящий анализируемое вещество в атомарное состояние (на данном рисунке атомизатором является пламя 4); анализируемый раствор из емкости 5 через капилляр 6 распылителем подается в щелевую горелку 7; монохроматор 8 выделяет резонансную линию определяемого элемента из спектра источника; приемником света является фотоумножитель 9; регистрирующий прибор — 10.

Анализируемое вещество, как правило, предварительно растворяют, и раствор распыляют в пламя щелевой горелки (или вводят с помощью микропипетки в электротермический атомизатор). При высокой температуре в зоне атомизации анализируемое вещество испаряется и диссоциирует на атомы, которые участвуют в поглощении проходящего через них света. На выделенной монохроматором длине волны измеряется оптическая плотность A . Для определения концентрации элемента в растворе предварительно строят градуировочный график в координатах $A = f(C)$, измеряя в постоянных условиях оптические плотности газа для 3—5 растворов сравнения с известной концентрацией.

Анализ минеральной воды на содержание Ca, Mg, Na, K

Аппаратура, материалы, реактивы

1. Атомно-абсорбционный спектрометр Z-8000, фирмы Хитачи, Япония.
2. Лампа с полым катодом Ca / Mg.
3. Колбы мерные стеклянные на 100, 50, 25 мл.

4. Вода деионизованная.
5. Головные стандартные растворы натрия, калия, кальция, магния — по 1 мг / мл металла.
6. Рабочие растворы сравнения РС (4 серии, отдельно на каждый определяемый компонент) готовят из головных в мерных колбах, последовательным разбавлением деионизованной водой.

Концентрации элементов в РС в мкг / мл:

Na: 1, 2, 4, 6, 8, 10; K: 2, 5, 10, 15, 20;

Ca: 2, 5, 10, 15, 20; Mg: 1, 2, 4, 6, 8.

Проведение анализа

Спектрофотометр подготавливают к работе согласно инструкции по эксплуатации: устанавливают лампу с полым катодом, настраивают длину волны, ширину щели, напряжение на ФЭУ.

Условия определения:

Элемент	Na*	K*	Ca	Mg
λ , нм	589.0	766.5	424.7	285.2
Сила тока ЛПК, мА	-	-	7.5	7.5
Ширина щели, нм	0.4	1.3	1.3	1.3
Расход ацетилена, л / мин.	2.2	2.3	2.3	2.2

*- калий и натрий определяют в режиме атомной эмиссии (метод пламенной фотометрии - ПФ).

Расход воздуха — 9.5 л / мин.

Для определения натрия анализируемую минеральную пробу разбавляют в 100 раз, для остальных элементов — в 2, 5 и 10 раз.

Для определяемого элемента выбирают режим измерения (АА или ПФ), вводят в память компьютера концентрации определяемого элемента в РС, зажигают пламя воздух—ацетилен. В горящее пламя распыляют последовательно растворы сравнения, от меньшего к большему, строят градуировочную зависимость. В пламя распыляют анализируемые растворы, делая по 3 параллельных измерения.

Пользуясь градуировочными графиками, определяют концентрации металлов в минеральной воде.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов 3-х измерений. Сравнивают полученные значения концентраций с нормируемыми, указанными на этикетке, и делают вывод о соответствии воды нормативным документам.

Анализ питьевой воды на содержание Ni, Mn, Cu

Аппаратура, материалы, реактивы

1. Атомно-абсорбционный спектрометр с электротермической атомизацией МГА-915.
2. Лампы с полым катодом на Ni, Mn, Cu.
3. Колбы мерные стеклянные на 100, 50, 25 мл.
4. Дозаторы на 1 мл и 50 мкл с наконечниками.
5. Вода деионизованная.
6. Головные стандартные растворы никеля, марганца, меди — по 1 мг / мл металла.
7. Рабочие растворы сравнения РС с концентрацией 100 мкг / л (отдельно на каждый определяемый элемент) готовят из головных в мерных колбах, последовательным разбавлением деионизованной водой.

Проведение анализа

Принцип действия анализатора МГА-915 основан на использовании метода Зеemanовской модуляционной поляризационной спектроскопии с высокочастотной модуляцией (ЗМПСВМ), который является одним из вариантов селективного атомно-абсорбционного анализа. В качестве атомизатора используется стандартная графитовая кювета Массмана. Основы метода ЗМПСВМ заключаются в следующем (см. рис.).

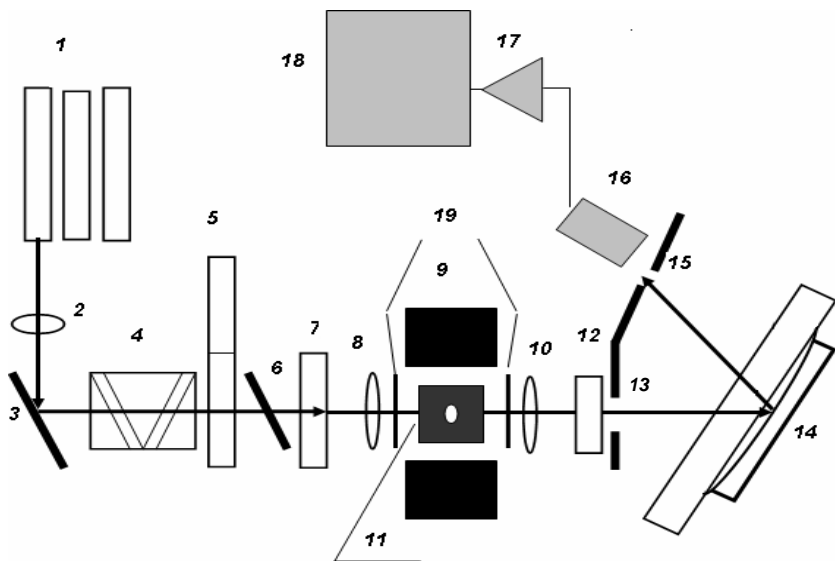


Рис. Оптическая схема спектрометра

1 — источник излучения (ЛПК); 2 — объектив; 3 — зеркало; 4 — поляризатор; 5 — оптоакустический модулятор; 6 — наклонная кварцевая пластинка; 7 — фазовая пластинка; 8 — объектив; 9 — магнит; 10 — объектив; 11 — кювета графитовая; 12 — поляризационный компенсатор; 13 — входная щель монохроматора; 14 — сферическая дифракционная решетка; 15 — выходная щель монохроматора; 16 — фотоэлектронный умножитель; 17 — усилители; 18 — компьютер; 19 — кварцевые окна.

Атомизатор помещается в поперечное постоянное магнитное поле напряженностью 7.5 кЭ. В соответствии с эффектом Зеемана линии атомного поглощения расщепляются на центральную π -компоненту, поляризованную параллельно направлению магнитного поля (длина волны ее совпадает с длиной волны исходной спектральной линии), и боковые σ -компоненты, поляризованные перпендикулярно магнитному полю. Молекулярные полосы не подвержены действию эффекта Зеемана и в магнитном поле не меняются. Излучение от источника излучения, пройдя последовательно установленные поляризатор, оптоакустический модулятор, наклон-

ную кварцевую пластинку, становится модулированным по поляризации. В атомизаторе излучение с горизонтальной поляризацией (параллельно магнитному полю) поглощается определяемыми атомами (π -компонентой) и мешающими молекулами и аэрозолями, а с вертикальной (перпендикулярно магнитному полю) — только мешающими молекулами и аэрозолями. Содержание металлов определяется величиной интегрального аналитического сигнала и рассчитывается по предварительно установленному градуировочному графику.

Спектрофотометр подготавливают к работе согласно инструкции по эксплуатации: настраивают расход аргона, помещают в барабан лампу с полым катодом, устанавливают длину волны, сняв предварительно спектр излучения лампы, параметры температурной программы, подбирают напряжение на ФЭУ и напряжение раскочки модулятора.

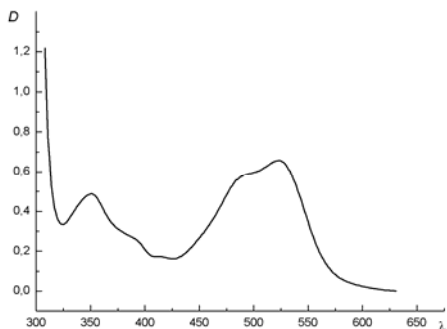
Условия АА измерений:

Элемент	Ni	Mn	Cu
Длина волны, нм	232.2	279.5	324.8
Сила тока ЛПК, мА	14	10	10
Параметры температурной программы	t , сек. / T , °C	t , сек. / T , °C	t , сек. / T , °C
Сушка	40 / 100	40 / 100	35 / 120
Пиролиз I	20 / 600	20 / 500	20 / 500
Атомизация	1.5 / 2700	1.5 / 2100	1.5 / 2100
Очистка	1.5 / 2750	1.5 / 2400	1.5 / 2400
Пауза	70 / 20	60 / 20	60 / 20

Для построения градуировочной зависимости в графитовую печь (кювету) вводят сначала 10 мкл холостого раствора (деионизованная вода) затем поочередно 10, 20, 30, 40 мкл рабочего раствора сравнения, делая каждый раз по 3 параллельных измерения величины соответствующих интегральных сигналов. Проверив качество полученной градуировочной зависимости и внося ее в память компьютера, переходят непосредственно к анализу. Как и в случае построения градуировочной прямой, сначала 2—3 раза измеряют сигнал холостого раствора, а затем вводят в атомизатор от 5 до 40 мкл (в зависимости от ожидаемого содержания) анализируемых проб,

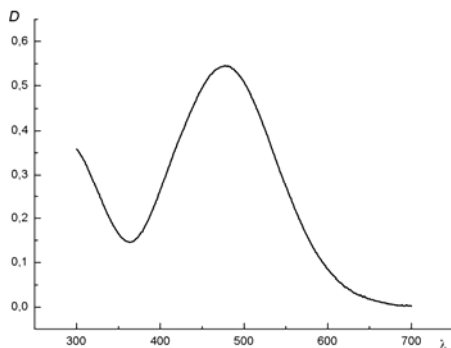
делая для каждой пробы 3—5 измерений. За результат анализа принимают среднее арифметическое. Если измеренное значение массы элемента в пробе выходит за границы градуировочной зависимости, пробу необходимо разбавить деионизованной водой, предварительно проверенной на наличие примеси определяемого элемента.

4. Спектры поглощения определяемых компонентов



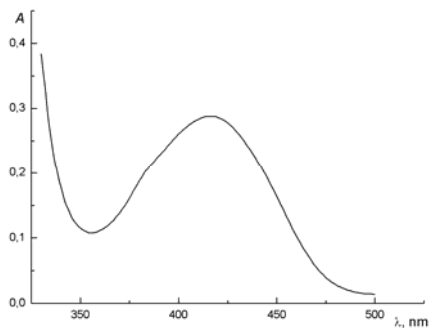
К задаче 1. Спектр раствора, содержащего $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$.

$C_{\text{Fe}} = 0.00500$ мг / мл, $l = 1$ см



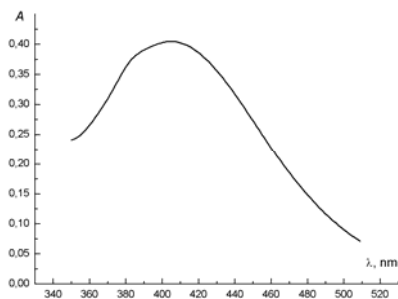
К задаче 2. Спектр раствора, содержащего роданидные комплексы железа(III).

$C_{\text{Fe}} = 0.00500$ мг / мл, $l = 1$ см

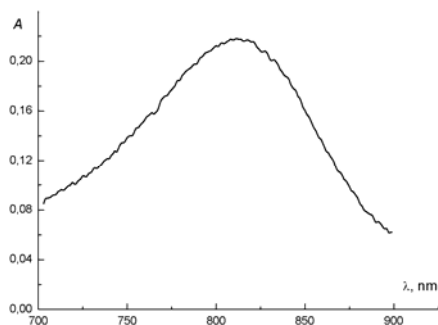


К задаче 3. Спектр раствора, содержащего продукт конденсации формальдегида с ацетилацетоном.

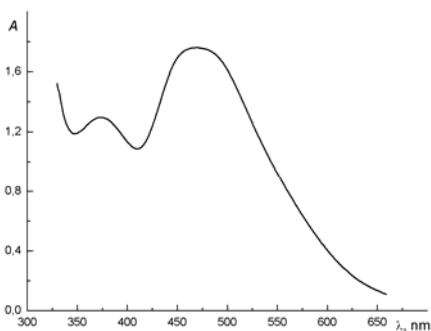
$C_{\text{Form}} = 0.600$ мг / л, $l = 1$ см



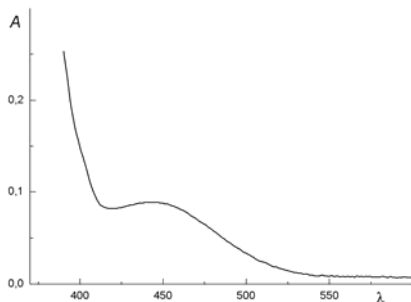
К задаче 4. Спектр раствора,
содержащего
 $\text{H}_2[\text{TiO}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O}_2)]$
 $C_{\text{Ti}} = 250 \text{ мг / л}$, $l = 1 \text{ см}$



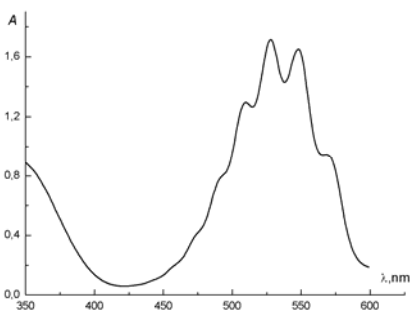
К задаче 5.. Спектр раствора,
содержащего синие гетеропо-
ликомплексы кремния(IV) с
молибдатом
 $C_{\text{Si}} = 0.300 \text{ мг / л}$, $l = 1 \text{ см}$



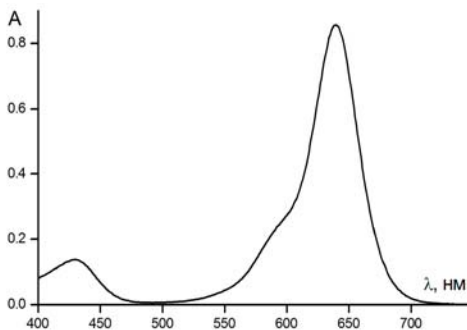
К задаче 6. Спектр раствора,
содержащего диметилглиок-
симатный комплекс никеля
 $C_{\text{Ni}} = 8.00 \text{ мг / л}$, $l = 1 \text{ см}$



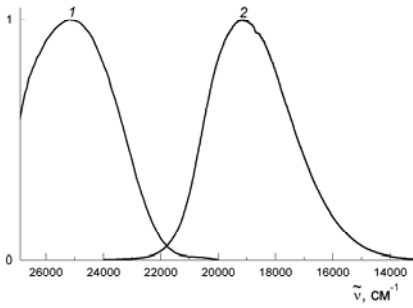
К задаче 7. Спектр раствора,
содержащего HCrO_4^- ,
 $C_{\text{Cr}} = 3.40 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $l = 1 \text{ см}$



К задаче 7. Спектр раствора,
содержащего MnO_4^- ,
 $C_{\text{Mn}} = 5.00 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $l = 1 \text{ см}$



К задаче 8. Спектр раствора,
содержащего ионный ассо-
циат гексахлорида сурьмы
(V) с бриллиантовым зеле-
ным в толуоле,
 $C_{\text{Sb}} = 7.70 \cdot 10^{-6} \text{ M}$, $l = 1 \text{ см}$



К задаче 9. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) оксифинолята алюминия в четыреххлористом углероде, нормированные на максимальные значения.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
I. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.	3
1. Атомная электронная спектроскопия	3
2. Молекулярная электронная спектроскопия	3
3. Закон Бугера-Ламберта-Бера	5
4. Молярный коэффициент поглощения. Спектры поглощения	6
5. Полосы поглощения и типы электронных переходов	7
6. Фотометрическая реакция и выбор оптимальных условий проведения фотометрических определений	8
7. Методы определения концентрации веществ в растворах	10
II. ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	12
1. Общие указания к практическим работам	12
2. Рекомендуемый вариант оформления работ по СФ анализу (на примере определения содержания титана в руде)	13
3. Методики определений	15
3.1. Фотометрическое определение железа с 2,2'-дипиридилем	15
3.2. Фотометрическое определение железа с роданидом	17
3.3. Фотометрическое определение формальдегида с ацетилацетоном	20
3.4. Фотометрическое определение титана	22
3.5. Фотометрическое определение кремния	26
3.6. Фотометрический метод определения никеля в сталях (дифференциальный и недифференциальный варианты)	31
3.7. Спектрофотометрическое определение хрома и марганца при совместном присутствии	36
3.8. Экстракционно-фотометрическое определение сурьмы	43
3.9. Экстракционно-флуориметрическое определение	51

алюминия

3.10. Атомно-абсорбционный анализ минеральной и водопроводной воды	58
4. Спектры поглощения определяемых компонентов	66

Миронов Игорь Витальевич
Притчина Елена Анатольевна
Бейзель Нина Федоровна
Полякова Евгения Валерьевна
ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА
(ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ)

Методическое пособие

Редактор
Оригинал-макет

Подписано в печать . . . 20 г.
Формат 60 x 84 1/16. Офсетная печать. Гарнитура Times New
Roman.
Уч.-изд. л. . Усл. печ. л. . Тираж экз.

Заказ №
Редакционно-издательский центр НГУ
630090, Новосибирск-90, ул. Пирогова, 2.

ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА (ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ)

Методическое пособие

*Мионов Игорь Витальевич,
Притчина Елена Анатольевна
Бейзель Нина Федоровна,
Полякова Евгения Валерьевна,*