

**Міністерство освіти і науки України
Тернопільський національний технічний університет
імені Івана Пулюя**

Кафедра харчової біотехнології і хімії

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
до лабораторної роботи № 2
з курсу
„Інструментальні методи аналізу”

Фотоколориметричний аналіз

для студентів напрямку 6.051702
"Технологічна експертиза та
безпека харчової продукції"

Тернопіль - 2017

**Міністерство освіти і науки України
Тернопільський національний технічний університет
імені Івана Пулюя**

Кафедра харчової біотехнології і хімії

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
до лабораторної роботи № 2
з курсу
„Інструментальні методи аналізу”

Фотоколориметричний аналіз

для студентів напрямку 6.051702
"Технологічна експертиза та
безпека харчової продукції"

Тернопіль - 2017

Методичні вказівки до лабораторної роботи №2 з курсу „Інструментальні методи аналізу” для студентів напряму 6.051702 "Технологічна експертиза та безпека харчової продукції"– Тернопіль: ТНТУ, 2017.

Укладачі:

ст.викл. Шпилик О.Б.

ст.викл. Кушнірук Н.В.

Рецензент:

д.б.н., проф. Покотило О.С.

Методичні вказівки розглянуті і затверджені на засіданні кафедри харчової біотехнології та хімії

Протокол № 7 від 18 травня 2017 р.

Схвалено методичною комісією факультету інженерії машин, споруд та технологій

Протокол № 8 від 25 травня 2017 р.

Вступ

Інструментальні методи досліджень мають широке застосування в практиці наукових і виробничих лабораторій харчової промисловості. У цих методах вимірюють кількість речовини, використовуючи взаємозв'язок між складом хімічної системи та її фізичними властивостями.

Лабораторні роботи необхідно виконувати свідомо, зі вмінням пояснювати всі деталі, з розумінням всіх явищ, які спостерігаються при виконанні дослідів. Студенти спочатку повинні ознайомитися з принципом роботи приладу та інструкцією по його використанню. Лабораторним заняттям передують ретельна домашня підготовка. При виконанні лабораторних дослідів необхідно точно дотримуватися послідовності операцій, вказаних в методичних вказівках..

При проведенні кожного дослідів необхідно виконувати правила техніки безпеки, уважно спостерігати і фіксувати всі ті зміни, які проходять з речовинами, самостійно робити висновки з проведеного дослідів. Результати дослідів слід оформляти згідно методичних вказівок.

Тема: **Фотоколориметрія. Кількісне визначення феруму (III) та дихромату калію у досліджуваних зразках.**

1. Теоретична частина

Молекулярно-абсорбційний спектральний аналіз (фотометричний аналіз) включає фотоколориметричний і спектрофотометричний види аналізу.

Фотоколориметричний аналіз оснований на порівнянні інтенсивності забарвлення досліджуваного розчину і стандартного розчину певної концентрації.

1.1. Закони поглинання випромінювання

Коли пучок монохроматичного світла з інтенсивністю I_0 проходить крізь забарвлений розчин певна частина світла (I_r) відбивається, інша (I_a) — поглинається, а решта (I_t) — проходить крізь шар розчину:

$$I_0 = I_r + I_a + I_t$$

Оскільки у фотометрії порівнюють розчини з однаковою товщиною шару, то величиною I_r можна знехтувати, тоді дістанемо:

$$I_0 = I_a + I_t$$

Таким чином, світловий потік при проходженні крізь розчин втрачає частину своєї інтенсивності. У 1760 р. вчені П. Бугер і І. Ламберт встановили, що **здатність розчину поглинати світло певної довжини хвилі залежить від товщини шару l і визначається за формулою**

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-kl}$$

де k — коефіцієнт поглинання, який є сталою величиною для певного розчину.

В логарифмічній формі:

$$\lg \frac{I_0}{I_r} = kl$$

Це рівняння є *математичним виразом закону Бугера—Ламберта*.

У 1862 р. А. Бер встановив зв'язок між інтенсивністю потоку світла та концентрацією речовини в розчині, який полягає в тому, *що поглинання світла прямо пропорційне концентрації речовини, крізь розчин якої проходить світло*.

Об'єднаний закон відомий під назвою закону Бугера—Ламберта—Бера і є основним законом поглинання світла розчинами: *"Поглинання монохроматичного світла розчином прямо пропорційне концентрації речовини, що поглинає світло, і товщині шару розчину, крізь який воно проходить"*.

В інтегральній формі цей закон виражають таким рівнянням:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-kcl}$$

після логарифмування якого дістанемо:

$$D = \lg \frac{I_0}{I_r} = kcl$$

де D - оптична густина розчину; k — коефіцієнт пропорційності; c — концентрація розчину, моль/дм³; l — товщина шару розчину, см.

Коефіцієнт пропорційності k — це показник поглинання розчину з концентрацією і товщиною шару, що дорівнюють одиниці. Він є характерним фізико-хімічним параметром для кожної забарвленої речовини.

Якщо концентрація розчиненої речовини становить 1 моль/дм³, то показник поглинання розчину k за товщини шару розчину 1 см називають *молярним коефіцієнтом поглинання* і позначають ϵ . Він є мірою здатності речовини вбирати світло за певної довжини хвилі, залежить від її природи і дає можливість оцінити чутливість фотометричних методів:

$$\epsilon_{\lambda} = \frac{D_{\lambda}}{cl}$$

Оптичну густину розчину з масовою часткою розчиненої речовини, що дорівнює 1% за товщини шару розчину 1см, називають *питомим коефіцієнтом поглинання* і позначають $A_{1\text{см}}^{1\%}$:

$$A_{1\text{см}}^{1\%} = \frac{D_{\lambda}}{\omega l},$$

де ω — масова частка розчиненої речовини, %.

Отже, оптична густина розчину залежить від концентрації речовини, її природи і товщини шару розчину, крізь який проходить світло.

Графічну залежність оптичної густини від концентрації переважно виражають прямою лінією, яка проходить через початок координат (рис.1).

Для отримання спектральної характеристики забарвленої речовини потрібно взяти з літературних даних або визначити експериментально **спектр поглинання**, що є графічною залежністю молярного коефіцієнта поглинання ϵ або оптичної густини D від довжини хвилі λ (рис.2). Спектрограма є індивідуальною характеристикою речовини, яка поглинає світло. На вивченні спектрів поглинання ґрунтується якісний аналіз сполук. У кількісному аналізі користуються заздалегідь встановленими спектральними характеристиками тієї чи іншої речовини. Для отримання спектра треба зробити серію вимірювань оптичної густини розчину за різних довжин хвиль. За отриманими даними побудувати графічну залежність у координатах: вісь абсцис - довжина хвилі, вісь ординат - оптична густина, або молярний коефіцієнт світлопоглинання.

У забарвлених речовин максимум світлопоглинання спостерігається у видимій частині спектра. Забарвлення розчину є додатковим до кольору випромінювання, що поглинається (тобто до кольору світлофільтра). Наприклад, розчин синього тіоціанатного комплексу кобальту в ацетоні інтенсивно поглинає оранжеву частину спектра (600...650 нм). Довжина хвилі, при якій спостерігається максимальне поглинання, позначається λ_{\max} , а молярний коефіцієнт поглинання – ϵ_{\max} .

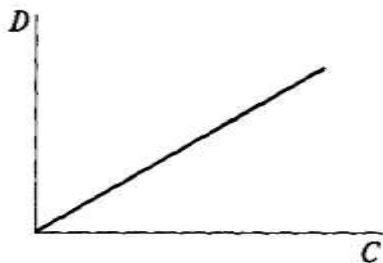


Рис. 1. Залежність оптичної густини розчину від молярної концентрації

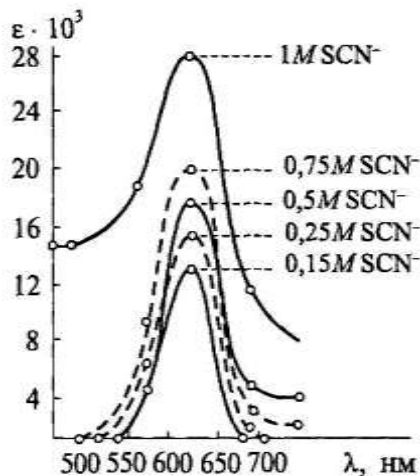


Рис.2. Спектр поглинання водно-ацетонного розчину тіоціанатного комплексу кобальту.

За спектром поглинання можна вибрати оптимальну довжину хвилі ($\lambda_{\text{макс}}$) для аналітичного визначення речовини, причому найбільша чутливість відповідає максимуму світлопоглинання.

Відношення інтенсивності потоку випромінювання, що пройшло крізь досліджуваній розчин, до інтенсивності початкового потоку випромінювання називають **прозорістю**, або

пропусканням, і позначають літерою T :

$$T = \frac{I_t}{I_0} 10^{-\epsilon l c}$$

Пропускання – це частина падаючого світла, яке пройшло крізь розчин. Оптична густина і пропускання пов'язані між собою таким співвідношенням:

$$D = \lg I/T = -\lg T = \epsilon l c$$

Якщо пропускання T виразити у відсотках, то

$$D = \lg \frac{1}{T} \cdot 100 = 2 - \lg T$$

Із закону Бугера-Ламбер та-Бера випливає, що для однієї й тієї самої речовини за однакової оптичної густини розчинів їх концентрації обернено пропорційні товщині шару розчинів, що поглинають світло:

$$l_1 c_1 = l_2 c_2$$

$$\frac{l_1}{l_2} = \frac{c_2}{c_1}$$

Отже, за однакової інтенсивності забарвлення двох розчинів однієї й тієї самої речовини концентрації розчинів обернено пропорційні товщині шару рідин.

Причини недотримання закону Бугера - Ламберта - Бера

1. Закон виведений і справедливий тільки для монохроматичного світла, тому недостатня монохроматизація може викликати відхилення від закону, і тим більшою мірою, чим менша

монохроматизація світла.

2. У розчинах можуть перебігати різні процеси, які змінюють концентрацію поглинаючої речовини або її природу: гідроліз, іонізація, гідратація, асоціація, полімеризація, комплексоутворення тощо.

3. Світлопоглинання розчинів істотно залежить від рН розчину:

- при зміні pH розчину може змінюватися ступінь іонізації слабого електроліту;
- може змінюватися форма існування іонів, що призводить до зміни характеру світлопоглинання;
- при зміні pH розчину може змінюватися склад забарвлених комплексних сполук, що утворюються.

Тому закон справедливий для сильно розведених розчинів і область його застосування обмежена.

1.2. Вимоги до кольорових реакцій

В основу колориметричних визначень покладено реакції утворення або руйнування сполук, здатних поглинати світло у видимій ділянці спектра.

Необхідною умовою застосування цього методу для аналізу безбарвних речовин у видимій ділянці спектра є переведення їх у забарвлені сполуки. З цією метою застосовують різні хімічні реакції — окиснення, відновлення, комплексоутворення тощо.

Усі кольорові реакції, які застосовують у фотометрії, мають відповідати таким вимогам:

- 1) утворення забарвленої сполуки має відбуватися з великою швидкістю;
- 2) отримана сполука повинна мати сталий склад і достатньо інтенсивне забарвлення; забарвлення має бути стійким і не руйнуватися під дією світла;
- 3) інтенсивність забарвлення розчину має підпорядковуватися закону Бугера - Ламберта - Бера.

Під час приготування забарвлених розчинів для фотометричних вимірювань слід дотримуватися таких правил:

1. До стандартного і досліджуваного розчинів додають однакові реактиви в тій самій послідовності і в однакових кількостях.
2. Забарвлені розчини, як стандартний, так і досліджуваний, готують одночасно.
3. Об'єми стандартного й досліджуваного розчинів мають бути однаковими.
4. Забарвлення досліджуваного і стандартного розчинів порівнюють за однакових умов.

1.3. Методи вимірювання

Інтенсивність забарвлення розчинів можна вимірювати різними методами. Розрізняють суб'єктивні (або візуальні) і об'єктивні (фотоколориметричні) методи колориметрії.

Візуальними називають такі методи, при яких оцінку інтенсивності забарвлення розчину, який випробовують, здійснюють неозброєним оком. Ці методи нині використовують

мало.

При об'єктивних методах колориметричного визначення для вимірювання інтенсивності забарвлення розчину, який досліджують, користуються фотоелементами. Визначення в цьому випадку проводять за допомогою спеціальних приладів - фотоколориметрів, а метод називають *фотоколориметричним*.

1.3.1. Візуальні методи

До *візуальних* методів відносяться:

- метод стандартних серій;
- метод колориметричного титрування або дублювання;
- метод зрівнювання.

Метод стандартних серій. При виконанні аналізу методом стандартних серій інтенсивність забарвлення розчину порівнюють із серією спеціально приготованих стандартних розчинів (при однаковій товщині шару).

Метод колориметричного титрування (дублювання). Цей метод оснований на порівнянні забарвлення розчину, який аналізують, із забарвленням іншого розчину - контрольного. Контрольний розчин містить всі компоненти розчину, який досліджують, за винятком речовини, яку визначають. До нього додають з бюретки стандартний розчин речовини, яку визначають. Коли цього розчину буде додано стільки, що інтенсивності забарвлення контрольного і розчину, який аналізують, зрівняються, вважають, що в розчині, який аналізують, міститься стільки ж речовини, яку визначають, скільки її було введено в контрольний розчин.

Метод зрівнювання - відрізняється тим, що подібність забарвлень досягається зміною товщини шарів досліджуваного та стандартного розчинів. Для визначення концентрації речовин в останньому методі використовуються колориметри зливання і занурення.

Переваги візуальних методів колориметричного аналізу:

- проста техніка визначення; відсутність необхідності у використанні складного коштовного устаткування;
- око спостерігача може оцінювати не тільки інтенсивність, але й відтінки забарвлення розчинів.

Недоліки візуальних методів колориметричного аналізу:

- приготування стандартного розчину або серії стандартних розчинів;
- неможливість порівнювати інтенсивність забарвлення розчину у присутності інших забарвлених речовин;
- при тривалому порівнянні інтенсивності забарвлень око людини стомлюється і помилка визначення збільшується;
- око людини не таке чутливе до невеликих змін оптичної густини, пристрої; внаслідок цього неможливо зафіксувати різницю в концентраціях менше 5 відн. %.

Візуальну колориметрію нині використовують мало, вона має лише теоретичне значення.

1.3.2. Фотоелектроколориметрія

Фотоелектроколориметричні методи дають можливість

виміряти інтенсивність поглинання світла за допомогою спеціальних приладів — фотоелектроколориметрів (ФЕК) або спектрофотометрів (СФ). Сучасні аналітичні лабораторії обладнані фотоелектроколориметрами різних типів: ФЕК-56-2, ФЕК-Н-57, КФК-2, КФК-3 тощо. Усі ці прилади складаються з освітлювача, світлофільтрів, фотоелементів, системи регулювання опорів, мікроамперметра. У комплект входить набір спеціальних кювет.

У фотоелектроколориметрії для вимірювання поглинання або пропускання світла забарвленими розчинами використовують світло з вузьким інтервалом довжин хвиль замість монохроматичного випромінювання.

Фотоелектричні методи вимірювання інтенсивності забарвлення пов'язані з використанням фотоелементів. Останні перетворюють світлову енергію в електричну, яка вимірюється мікроамперметром. Фотоелементи дозволяють проводити колориметричні визначення не тільки у видимій області, але також і в ультрафіолетовій та інфрачервоній областях спектра. Вимірювання світлових потоків за допомогою фотоелектричної фотометрії не залежить від особливостей ока спостерігача.

Використання фотоелементів дозволяє автоматизувати визначення концентрації речовин при хімічному контролі технологічних процесів. Внаслідок цього фотоелектроколориметрія широко використовується у практиці.

Фотоколориметри, залежно від кількості фотоелементів, які

використовують при вимірюваннях, поділяють на дві групи:

- а) фотоколориметри з одним фотоелементом (однопроменеві);
- б) фотоколориметри з двома фотоелементами (двопроменеві).

Так як точність вимірювань виконаних на однопроменевих фотоелектроколориметрах невелика, тому частіше використовуються двопроменеві.

Розглянемо принцип роботи фотоелектроколориметра з одним фотоелементом на прикладі одного із сучасних приладів — КФК-2 (колориметр фотоелектричний концентраційний). Він призначений для вимірювання коефіцієнтів пропускання й оптичної густини рідких розчинів у діапазонах довжин хвиль від 315 до 980 нм та визначення на основі цих даних концентрації речовин у розчинах (рис.3).

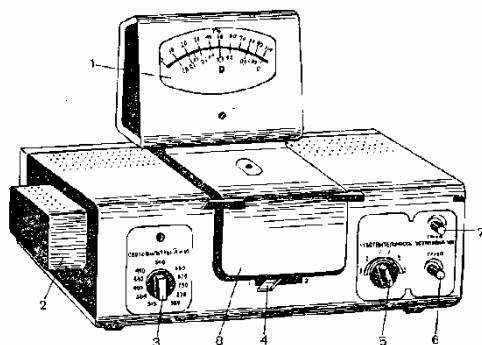


Рис. 3 - Фотоелектроколориметр КФК-2.

1-мікроамперметр, 2-лампа розжарювання, 3-рукоятка для введення світлофільтрів, 4-перемикач кювет, 5-перемикач фотоприймача, 6-ручка «установка 100 грубо», 7-ручка «установка 100 точно», 8-кришка кюветного відділення

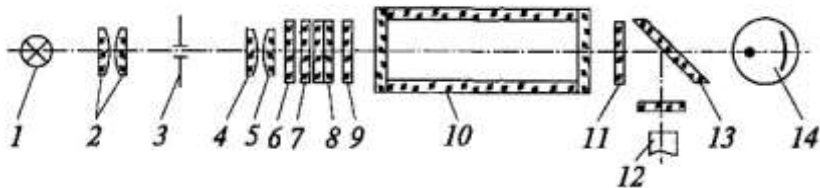


Рис 4. Схема фотоелектроколіориметра з одним фотоелементом:

1 - лампа; 2 - конденсатор; 3 - діафрагма; 4,5 - об'єктиви; 6 - теплозахисний світлофільтр; 7 - нейтральні світлофільтри; 8 - кольорові світлофільтри; 9,11 - захисні скла; 10 - кювета; 12 - фотодіод; 13 - пластина; 14 - фотоелемент.

Промені світла від лампи 1 проходять крізь конденсор 2, діафрагму 3, об'єктиви 4, 5 і світлофільтри 6, 7, 8. Кювету 10 з досліджуванним розчином вводять у світловий потік між захисними стеклами 9,11. Пластина 13 розділяє світловий потік на два потоки: один потрапляє на фотодіод 12, другий — на фотоелемент 14.

Фотоприймачі працюють у різних ділянках спектра: фотоелемент у ділянці 315—540 нм, фотодіод — у межах 590—980 нм. Підключення фотоприймачів здійснюється відповідним перемикачем. Струм фотоприймача підсилюється і подається на мікроамперметр, що фіксує струм, сила якого пропорційна інтенсивності світлового потоку, що проходить крізь досліджуваний розчин.

Розглянемо принцип роботи фотоелектроколіориметрів з

двома фотоелементами.

В основу конструкції цих приладів покладено принцип зрівнювання інтенсивності двох світлових пучків за допомогою змінної щілинної діафрагми, тобто принцип оптичної компенсації двох світлових потоків шляхом змін розкриття зіниці діафрагми.

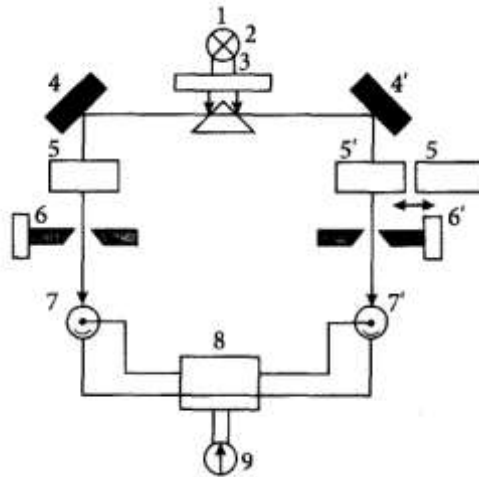


Рис.5. Схема фотоелектроколориметра з двома фотоелементами:

1 - джерело випромінювання; 2 - світлофільтр; 3 - лінза; 4,4'- дзеркала; 5,5'- кювети; 6 - фотометричний клин, 6'- щілинна діафрагма; 7,7'- фотоелементи; 8 - підсилювач; 9 - прилад для реєстрації.

Світловий потік від лампи 1 проходить через світлофільтр, лінзу, ділиться на два потоки, які попадають на дзеркала 4,4', відбиваються від них, проходять через кювети 5, 5', фотометричний клин - 6, щілинну діафрагму 6', попадають на фотоелементи 7, 7'.

Фотометричний нейтральний клин 2 служить для послаблення світлового потоку, що попадає на фотоелемент 7.

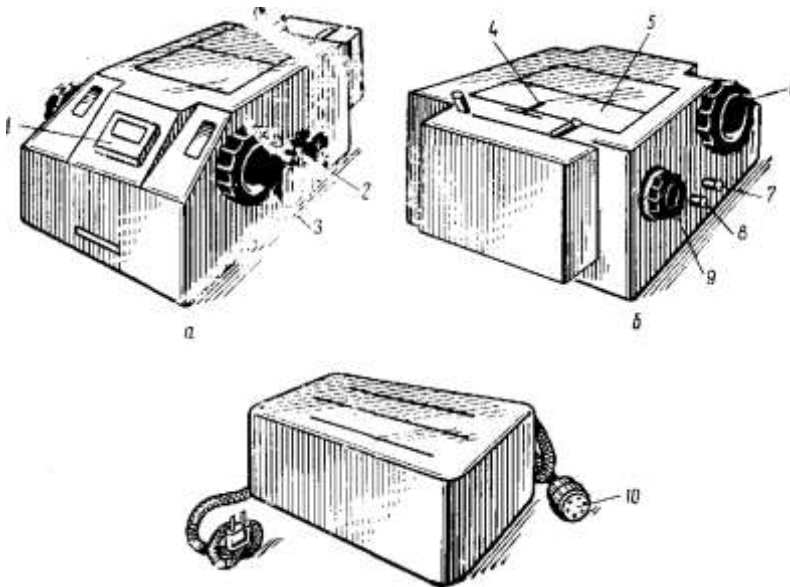


Рис 6. Загальний вигляд фотоколориметра з двома фотоелементами ФЕК - 56М.

а) вигляд спереду; б) вигляд ззаду;

1 - мікроамперметр; 2 - рукоятка перемикання кювет; 3 - відліковий барабан; 4 - рукоятка перемикання шторки 5 - кюветне відділення; 6 - відліковий барабан; 7 - рукоятка регулювання чутливості приладу; 8 - рукоятка регулювання інтенсивності світлового потоку; 9 - рукоятка встановлення свілофільтрів; 10 - блок живлення з шнуром для підключення.

Струм фотоприймача підсилюється і подається на мікроамперметр, що фіксує струм, сила якого пропорційна

інтенсивності світлового потоку, що проходить крізь досліджуваний розчин.

Методи визначення концентрації у фотоелектроколориметрії

У фотоелектроколориметрії для визначення концентрації речовини в розчині:

- метод порівняння оптичної густини стандартного і досліджуваного розчинів;
- метод визначення за середнім значенням молярного або питомого коефіцієнта поглинання;
- метод градувального графіка;
- метод добавок.

Метод порівняння оптичної густини стандартного і досліджуваного розчинів

Для визначення готують стандартний розчин речовини, яку визначають, відомої концентрації, яка наближається до концентрації досліджуваного розчину. Визначають оптичну густину $D_{ст}$ цього розчину при певній довжині хвилі. Потім визначають оптичну густину D_x розчину, який досліджують, при тій же довжині хвилі і при тій же товщині шару. Порівнюючи значення оптичної густини досліджуваного і стандартного розчинів, знаходять невідому концентрацію c_x речовини, яку визначають:

$$c_x = \frac{D_x \cdot c_{ст}}{D_{ст}}$$

Метод порівняння застосовують при однократних аналізах. Він вимагає обов'язкового дотримання основного закону світлопоглинання.

Метод визначення за середнім значенням молярного коефіцієнта світлопоглинання.

Це різновид методу порівняння. Готують стандартний розчин речовини, яку досліджують, відомої концентрації $c_{ст}$ (моль/дм³) і вимірюють його оптичну густину $D_{ст}$. Розраховують середнє значення молярного коефіцієнта поглинання:

$$\bar{\epsilon} = \frac{D_{ст}}{c_{ст} \cdot l_{ст}}$$

Потім вимірюють оптичну густину розчину, який досліджують, D_x і за формулою основного закону світлопоглинання знаходять c_x :

$$c_x = \frac{D_x}{\bar{\epsilon} \cdot l_x}$$

Метод вимагає обов'язкового дотримання основного закону світлопоглинання і застосовується порівняно рідко.

Метод градувального графіка.

Для визначення концентрації речовини цим методом готують серію з 5-8 стандартних розчинів різних концентрацій. При виборі інтервалу концентрацій стандартних розчинів керуються наступними положеннями:

- він повинен охоплювати область можливих вимірювань концентрації розчину, який досліджують;
- оптична густина розчину, який досліджують, повинна

відповідати приблизно середині градувальної кривої;

- бажано, щоб у цьому інтервалі концентрацій дотримувався основний закон світлопоглинання;

- величина оптичної густини повинна бути в межах 0,14-1,3.

Вимірюють оптичну густину стандартних розчинів і будують графік залежності D від c (рис. 1). Визначивши D_x розчину, який досліджують, за градувальним графіком знаходять c_x .

Цей метод дозволяє визначити концентрацію речовини навіть у тих випадках, коли основний закон світлопоглинання не виконується. В цьому випадку готують велике число стандартних розчинів, відмінних за концентрацією не більше ніж на 10 %. Відтворюваність визначень у цьому випадку нижча, ніж у разі лінійної залежності D від c .

Метод добавок

Це різновид методу порівняння, який ґрунтується на порівнянні оптичної густини розчину, який досліджують, і того ж розчину з добавкою відомої кількості речовини, яку визначають.

Метод добавок застосовують для усунення впливу сторонніх домішок, визначення малих кількостей речовини у присутності великих кількостей сторонніх речовин. Метод вимагає обов'язкового дотримання основного закону світлопоглинання. Розрахунок c_x виконують за формулою:

$$c_x = \frac{D_x \cdot c_d}{D_d - D_x}$$

де c_d і D_d - концентрація і оптична густина добавки речовини, що визначають.

Послідовність визначення концентрації речовини в розчині:

- вибір методу;
- вибір світлофільтра;
- вибір кювети;
- вимірювання оптичної густини розчинів та визначення концентрації речовини в досліджуваному розчині.

Вибір світлофільтра.

Важливим чинником у фотометрії, що впливає на чутливість визначення оптичної густини розчину, є правильний **вибір світлофільтра**.

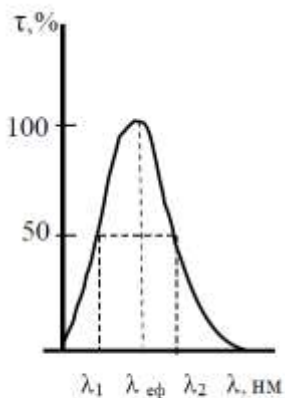


Рис.7. Спектр пропускання світлофільтра

Кожен світлофільтр має власну криву пропускання $\tau = f(\lambda)$ (рис.7) і характеризується двома сталими для кожного світлофільтру параметрами (вказуються в паспорті світлофільтру):

а) $\lambda_{\text{эф}}$ – ефективна довжина хвилі, при якій пропускання

максимальне;

б) $(\lambda_1 - \lambda_2)$ - напівширина пропускання – це інтервал хвиль, при якому пропускання світла дорівнює 50%.

Кожна речовина характеризується своїм спектром поглинання(рис. 8) - $D = f(\lambda)$. Положення максимуму спектру поглинання (λ_{max}), характер і вигляд спектру є важливими оптичними характеристиками речовини. У забарвлених речовин λ_{max} лежить у видимій частині спектру.

Світлофільтр для роботи вибирають такий, щоб довжина хвилі, яка відповідає максимуму його коефіцієнта пропускання, збігалася з максимальною оптичною густиною досліджуваного розчину (рис.9).

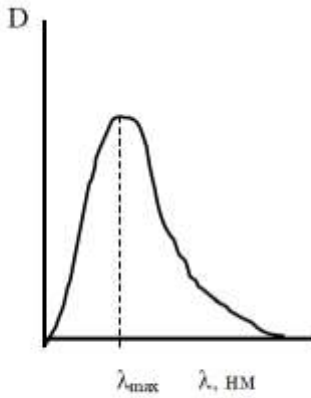


Рис.8. Спектр поглинання розчину



Рис.9. Спектри поглинання: 1 - розчин; 2 - світлофільтр

Вибір кювети. Відносна похибка визначення концентрації речовини в розчині залежить від того, на якій ділянці шкали фотоелектроколориметра виконують визначення. Розрахунки й

досліди показали, що вона є найменшою за оптичної густини розчину, яка дорівнює 0,3—0,5. Тому під час роботи на приладі рекомендується, відповідно добираючи кювети, проводити визначення у межах цих значень оптичної густини.

Попередній вибір кювети проводять візуально, відповідно до інтенсивності забарвлення розчину. Якщо розчин інтенсивно забарвлений, то слід користуватися кюветами з малою робочою довжиною, і навпаки.

У задалегідь підібрану кювету наливають розчин і вимірюють його оптичну густину. Значення оптичної густини розчину має становити 0,3—0,5, у разі отримання інших значень беруть кювету з більшою робочою довжиною, якщо $D < 0,3$, і з меншою — якщо $D > 0,5$.

Наявність у колориметрі вузла світлофільтрів і набору кювет дає змогу підібрати таку їх комбінацію, за якої похибка у визначенні концентрації буде найменшою.

Побудова калібрувального графіка для певної речовини.

Для побудови калібрувального графіка готують серію розчинів досліджуваної речовини з відомими концентраціями. Забарвлені стандартні розчини мають бути виготовлені за тих самих умов, що й забарвлені розчини досліджуваної речовини. За допомогою фотоелектроколориметра вимірюють оптичну густину всіх розчинів і будують калібрувальний графік, відкладаючи на осі абсцис значення молярної концентрації розчину, а на осі ординат — відповідні їм значення оптичної густини (див. рис.1).

Калібрувальний графік будують окремо для кожної досліджуваної речовини. Слід зазначити, що навіть для забарвленого розчину тієї самої речовини, але приготовленого з іншим реактивом, значення оптичної густини може буде іншим, оскільки зміниться молярний коефіцієнт поглинання ϵ . У разі заміни кювети також потрібно будувати інший калібрувальний графік, оскільки оптична густина змінюється зі зміною товщини шару розчину l , крізь який проходить пучок світла.

Умови і застереження при проведенні фотометричних вимірів:

- кювети повинні бути чистими, зовнішні стінки сухими; до робочої поверхні кювети (нижче рівня розчину) не можна доторкатися пальцями;
- перед заповненням кювети обов'язково ополіскують розчином, що досліджують;
- кювети заповнюють до мітки, щоб увесь потік випромінювання проходив крізь шар розчину;
- кювети встановлюють у кюветну камеру завжди однакою способом для уникнення помилок, пов'язаних із розсіюванням і віддзеркалюванням світла;
- вимірювання виконують тільки при щільно закритій кришці кюветної камери;
- товщину кювети вибирають таким чином, щоб значення оптичної густини, яку вимірюють, вкладалося в оптимальний інтервал 0,1-1,0.

2. Експериментальна частина.

Дослід 2.1. Кількісне визначення феруму (III) фотоколориметричним методом.

Мета роботи: Фотоколориметрично визначити концентрацію Fe^{3+} в зразку залізоамонійного галуну.

Визначення ґрунтується на утворенні роданідних комплексів йонів Феруму(III) з тiocіанат-іонами, які забарвлені в червоний колір різної інтенсивності залежно від числа адендів (від 1 до 6): $Fe(SCN)^{2+}$, $Fe(SCN)_2^+$, $Fe(SCN)_3$, $Fe(SCN)_4^-$, $Fe(SCN)_5^{2-}$, $Fe(SCN)_6^{3-}$.

Щоб склад комплексів був однаковий, необхідною умовою є добавляння до стандартного і досліджуваного розчинів однакової кількості реактиву. Для запобігання гідролізу солей Феруму(III) реакція середовища має бути кислою.

Обладнання, прилади, матеріали:

- колориметр фотоелектричний концентраційний КФК-2;
- терези аналітичні;
- мірні колби місткістю 250 см³, 100 см³, 50 см³;
- мірні циліндри місткістю 20 см³;
- піпетка калібрована місткістю 5 см³;
- залізоамонійний галун;
- дистильована вода;
- розчин нітратної кислоти з $w = 55-60\%$;
- розчину амоній роданід з $w = 10\%$;

- мірна склянка місткістю 100 - 200 см³;

Порядок виконання роботи

1. *Ознайомлення з роботою приладу.*

Порядок роботи на приладі КФК-2

1. Прилад вмикають в електромережу за 25-30 хв. до початку роботи. Під час прогріву приладу кюветне відділення повинно бути відкрите (при цьому шторка перед фотоприймачами перекриває світловий потік).

2. Виставляють вибраний світлофільтр перемикачем світлофільтрів.

3. Встановлюють мінімальну чутливість колориметра. Для цього ручку "ЧУТЛИВІСТЬ" встановлюють в положення "1", ручку "УСТАНОВКА 100 ГРУБО" - в крайнє ліве положення.

3. Перед вимірюваннями і при перемиканні фотоприймачів перевіряють встановлення стрілки колориметра на "0" по шкалі коефіцієнтів пропускання T при відкритому кюветному відділенні. При відхиленні стрілки від нуля, її виставляють на нуль за допомогою потенціометра НУЛЬ, що виводиться під шліц.

4. В світловий потік вставляють в кюветотримач кювету з розчинником, а в другий кюветотримач кювету з досліджуваним розчином.

5. Закривають кришку кюветного відділення.

6. Ручками "ЧУТЛИВІСТЬ" і "УСТАНОВКА 100 ГРУБО" і "ТОЧНО" встановлюють відлік 100 по шкалі t (світло пропускання) колориметра. Ручка ЧУТЛИВІСТЬ може бути в

трьох положеннях "1", "2", "3".

7. Ручкою зміни кювети замінюють кювету з розчинником на кювету з досліджуванним розчином.

8. Записують відповідний показник оптичної густини. Вимірювання виконують 3-5 раз. Обчислюють середнє арифметичне вимірювань і записують результат.

2. Приготування стандартного розчину солі Феруму(III).

У мірній колбі місткістю 250 см^3 розчиняють у воді, підкисленій підкисленій 6-7 мл концентрованої (55-60%) нітратної кислоти, наважку 0,2157 г залізоамонійного галуноу $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ і доводять об'єм суміші дистильованою водою до позначки. Отриманий розчин містить 0,1 мг Феруму(III) в $1,0 \text{ см}^3$.

3. Приготування розчину порівняння (фонового розчину).

У мірну колбу місткістю 50 см^3 вносять $2,0 \text{ см}^3$ нітратної кислоти (1:1) і $5,0 \text{ см}^3$ 10% розчину амоній роданіду, доводять об'єм водою до позначки і перемішують.

4. Вибір світлофільтра і робочої довжини кювети.

Вибір світлофільтра здійснюють, використовуючи еталонний розчин №6 в кюветі з товщиною поглинального шару $l = 30 \text{ мм}$ відразу після приготування забарвленого розчину. Для цього вимірюють оптичну густину при використанні всіх світлофільтрів і визначають при якому оптична густина буде найбільшою.

5. Фотоелектроколориметричне визначення.

4.1. Побудова калібрувального графіку.

З цією метою в 8 пронумерованих колб місткістю 50,0 см³ вносять 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4 1,5; см³ стандартного розчину солі Фе-руму(III). У кожену колбу доливають по 2,0 см³ нітратної кислоти (1:1) і 5,0 см³ 10% розчину амоній тіоціанату, доводять об'єм водою до позначки і перемішують.

Оптичну густину розчинів вимірюють на фотоелектроколометрі КФК-2 у відповідних кюветах при вибраному світлофільтрі, результати заносять в таблицю.

Кількість розчину (мл) феруму(III)	Кількість (мг) феруму(III)	D_1	D_2	D_3
0,2				
0,4				
0,6				
0,8				
1,0				
1,2				
1,4				
1,5				

На підставі отриманих даних будують калібрувальний графік, відкладаючи на осі абсцис значення молярної концентрації розчину, а на осі ординат — відповідні їм значення оптичної густини (рис.1), за допомогою якого визначають концентрацію йонів Феруму(III) в досліджуваному розчині.

4.2. Визначення концентрації невідомого розчину.

Виміряти оптичну густину розчину з невідомою концентрацією, на осі ординат знайти точку, яка відповідає значенню D_x , через цю точку провести лінію паралельно осі абсцис до перетину з графіком. Точку перетину з графіком спроектувати на вісь концентрацій і прочитати одержане число C_x .

Дослід 2.2. *Фотоколориметричне визначення w (%)*

$K_2Cr_2O_7$.

Мета роботи: Фотоколориметрично визначити концентрацію (%) $K_2Cr_2O_7$ у досліджуваному зразку.

Обладнання, прилади, матеріали:

- колориметр фотоелектричний концентраційний КФК-2;
- терези аналітичні;
- мірні колби місткістю 100 см³;
- бюретка місткістю 10 см³;
- дихромат калію, х.ч.;
- 1 моль/дм³ розчин сульфатної кислоти;
- дистильована вода;

Порядок виконання роботи

Визначення концентрації ґрунтується на поглинанні світла розчином калію дихромату, який має власне забарвлення (оранжеве).

1. Приготування стандартних розчинів.

Розчин 1. Точну наважку 0,1000 г калію дихромату переносять у мірну колбу місткістю $V_1 = 100,00$ см³, розчиняють в 20 см³ 1 моль-екв/дм³ розчину кислоти сульфатної і доводять

об'єм цим же розчином до мітки. Такий розчин містить 0,1 мг калію дихромату в 1 см³.

Розчин 2. Піпеткою відбирають 10,00 см³ виготовленого розчину 1, переносять у мірну колбу місткістю $V_2 = 100,00$ см³ і доводять 1 моль/дм³ розчином кислоти сульфатної об'єм до мітки.

2. Приготування серії еталонних розчинів для побудови калібрувального графіка.

Серію еталонних розчинів готують із стандартного розчину 2 в мірних колбах місткістю 100 см³ у відповідності з таблицею.

Приготування еталонних розчинів $K_2Cr_2O_7$

№ еталонного розчину	V стандартного розчину, см³	V 1 моль/дм³ розчину H_2SO_4, см³	Вміст $K_2Cr_2O_7$, мкг/см³
1	3,00	97(до 100 см ³)	3,00
2	7,00	93(до 100 см ³)	7,00
3	11,00	89(до 100 см ³)	11,00
4	15,00	85(до 100 см ³)	15,00
5	17,00	83(до 100 см ³)	17,00
6	19,00	81(до 100 см ³)	19,00

3. Розчин порівняння.

Як розчин порівняння використовують 1 моль-екв/дм³ розчин кислоти сульфатної.

4. Вибір світлофільтра (довжини хвилі).

При виборі світлофільтра використовують еталонний розчин № 4, для якого вимірюють оптичну густину за

допомогою фотоколориметра КФК-2 — при різних довжинах хвиль (світлофільтрах). (Порядок роботи на приладі КФК-2 див. дослід 2.1.) Попередній вибір кювети проводять візуально, відповідно до інтенсивності забарвлення розчину. Якщо розчин інтенсивно забарвлений, то слід користуватися кюветами з малою робочою довжиною, і навпаки.

У заздалегідь підібрану кювету наливають розчин і вимірюють його оптичну густина. Значення оптичної густини розчину має становити 0,3—0,5, у разі отримання інших значень беруть кювету з більшою робочою довжиною, якщо $D < 0,3$, і з меншою — якщо $D > 0,5$.

Вибирають той світлофільтр, при використанні якого оптична густина має максимальне значення.

5. Вимірювання оптичної густини (D) еталонних розчинів з обраним світлофільтром.

Вимірюють оптичну густина еталонних розчинів з обраним світлофільтром.

6. Побудова калібрувального графіка.

Одержані значення оптичної густини еталонних розчинів використовують для побудови калібрувального графіка у координатах D — C , $\text{мкг/см}^3 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

7. Приготування розчину, що аналізують.

Точну наважку досліджуваної речовини (приблизно 0,1 г) розчиняють, як вказано в п. 1 і далі, як при приготуванні еталонного розчину № 4.

8. Фотометрування розчину, що аналізують.

Вимірюють оптичну густину розчину, що аналізують, за допомогою обраного світлофільтра.

9. *Розрахунки результатів аналізу.*

За калібрувальним графіком знаходять концентрацію (C_x) речовини, що аналізують, і обчислюють масову відсоткову частку $K_2Cr_2O_7$ за формулою:

$$\omega, \%(K_2Cr_2O_7) = \frac{C_x \cdot V_1 \cdot V_2 \cdot V_3 \cdot 100}{m_n \cdot V_n \cdot V \cdot 10^6}$$

де C_x — концентрація $K_2Cr_2O_7$ у розчині, що визначена за допомогою калібрувального графіка, мкг/см³;

m_n — маса наважки, г;

V_1, V_2, V_3 — місткості мірних колб, 100,00 см³;

$V_n = 10,00$ см³ — місткість піпетки;

V — об'єм вихідного розчину, що аналізують, який внесено в колбу місткістю 100, 00 см³;

10^6 — коефіцієнт перерахунку маси наважки до мкг.

Отриманий результат заносять до робочого журналу.

Питання для самоконтролю

1. Суть методу фотоколориметрії.
2. Основний закон світлопоглинання.
3. З яких етапів складається колориметричне визначення ?
4. Які переваги методу колориметрії ?
4. Які характеристики необхідно враховувати для повного переведення йона, який визначають, у забарвлену сполуку ?
5. Назвіть причини зміни складу забарвлених сполук.
6. Обмеження та умови застосування закону Бугера-Ламберта-Бера.
7. Як залежить чутливість колориметричного визначення від молярного коефіцієнта поглинання ?
8. Що таке оптична густина розчину ?
9. Як змінюється оптична густина розчину залежно від концентрації, товщини шару розчину та молярного коефіцієнта поглинання?
10. В яких ділянках спектра проводять фотометричний аналіз?
11. Яким законом описують залежність поглинання від концентрації речовини і товщини шару розчину?
12. У чому полягає принцип вибору світлофільтрів?

ЛІТЕРАТУРА

1. Практикум з аналітичної хімії. Навч. Посіб. Для студ. вищ. навч. закл. / В.В.Болотов, Ю.В.Сич, О.М.Свечнікова та ін.; За аг. Ред.. В.В.Болотова. - Х: Вид-во НФаУ: Золоті сторінки.2003.- 240с.
2. Колісник, О.Г. Кизим, Т.В. Жукова, М.А. Зареченський, Т.А. Бережна; За заг. ред. В.В. Болотова. – Х.: Вид-во НФаУ; Золоті сторінки, 2003. –240 с.
3. Аналітична хімія: навчальний посібник / О.М. Гайдукевич, В.В. Болотов, Ю.В. Сич та інші. – Х.: Основа, Вид-во НФаУ, 2000. – 432 с.
4. Федущак Н,К. та інші. Аналітична хімія. Основи теорії та практика.-Нова Книга,2012.-640с.
5. Кузьма Ю.Б. Аналітична хімія.- Львів: ЛНУ, 2001.
6. Луцевич Д.Д., Мороз А.С.,Грибальська О.В. Аналітична хімія: підручник.- К.:Медицина, 2009.-416с.

ЗМІСТ

Вступ	3
1. Теоретична частина	4
1.1. Закони поглинання випромінювання	4
1.2. Вимоги до кольорових реакцій	10
1.3. Методи вимірювання	11
1.3.1. Візуальні методи	12
1.3.2. Фотоелектроколориметрія	13
2. Експериментальна частин	26
Дослід 2.1.	26
Дослід 2.2.	30
Питання для самоконтролю	34
Література	35
Зміст	36