

ПЕРВОЕ ВЫСШЕЕ ТЕХНИЧЕСКОЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ РОССИИ



**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УТВЕРЖДАЮ

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Konf'.

Руководитель ОПОП ВО
профессор **Н.К. Кондрашева**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ
ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
СОВРЕМЕННЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

Уровень высшего образования:	Подготовка кадров высшей квалификации
Направление подготовки:	18.06.01 Химическая технология
Направленность (профиль):	Технология неорганических веществ
Форма обучения:	очная
Нормативный срок обучения:	4 года
Составитель:	д.т.н., профессор Н.К. Кондрашева, д.т.н., профессор А.И. Алексеев

Санкт-Петербург

ВВЕДЕНИЕ

Настоящие методические рекомендации разработаны на основе рабочей программы дисциплины «Современные физико-химические методы анализа» и предназначены для проведения практических занятий у обучающихся по направлению 18.06.01 «Химическая технология». Цели методических указаний – закрепление теоретических основ курса и формирование у обучающихся навыков научно-исследовательской деятельности.

В методических рекомендациях кратко изложены основные положения химических (гравиметрия и титриметрия) и инструментальных (потенциометрия, кулонометрия, вольтамперометрия, атомно-абсорбционная спектроскопия) методов анализа, даны термины и определения, основные расчетные формулы и уравнения реакций. Приведены примеры решения задач и предложены типовые задачи для самостоятельной подготовки обучающихся.

СОДЕРЖАНИЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРОВЕДЕНИЮ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ ПО ДИСЦИПЛИНЕ «СОВРЕМЕННЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА»

1. Гравиметрический метод анализа

Цель работы: Рассчитайте массу навески, необходимой для анализа, объем раствора осадителя и содержание анализируемого вещества в пробе.

Теоретические сведения

Химические методы анализа основаны на проведении химических реакций с определяемым веществом. В результате реакций образуются новые соединения, в том числе осадки, комплексные соединения или газообразные продукты. В общем случае химическую реакцию можно записать схематично:



где OB – определяемое вещество; P – реагент, с которым OB вступает в химическую реакцию; Pr – продукт реакции.

Количественный эффект химической реакции может быть измерен путем определения массы продукта реакции (гравиметрический или весовой анализ), объема реагента, затраченного на реакцию (титриметрический или объемный анализ), измерением каких-либо изменений параметров анализируемой системы (некоторые виды газового анализа).

Методы гравиметрии (выделения, отгонки, осаждения) основаны на точном измерении массы исходных веществ и образующихся продуктов реакции с помощью взвешивания.

В методах осаждения определяемый компонент переводят в труднорастворимое соединение, осадок отделяют от раствора фильтрованием, тщательно промывают, высушивают, прокаливают и взвешивают на аналитических весах с требуемой точностью. По массе полученного соединения вычисляют содержание определяемого компонента в анализируемом образце. Соединение, в виде которого определяемый компонент осаждают, называется

осаждаемой формой (ОФ). Соединение, в виде которого вещество взвешивают, — весовой (гравиметрической) формой (ВФ).

Расчет массы навески образца ($m_{\text{нав}}$, г), необходимой для гравиметрического анализа, осуществляют по формуле:

$$m_{\text{нав}} = \frac{k \cdot a \cdot M_{AB}}{b \cdot M_{ВФ}}, \quad (2)$$

где k — эмпирический коэффициент, зависящий от характера осадка (для аморфных осадков $k = 0,1$; для кристаллических осадков $k = 0,5$); a и b — стехиометрические коэффициенты в уравнениях перехода анализируемого вещества (АВ) в ОФ и далее в ВФ, или схематично молярные массы анализируемого вещества и весовой формы соответственно, г/моль.

Пример

Навеску хлорида железа ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) растворили, железо осадили в виде гидроксида железа (III) (аморфная ОФ), и после прокаливания получили 0,1452 г оксида Fe_2O_3 . В качестве осадителя использовали 4 %-й раствор аммиака. Рассчитайте массу навески (г) хлорида железа, необходимого для анализа, объем раствора осадителя (см^3) и содержание железа в анализируемой пробе (%).

Решение:

Анализируемое вещество (АВ) — $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Реагент-осадитель (РО) — раствор NH_4OH .

Осаждаемая форма (ОФ) — аморфный осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

После высушивания и прокаливания ОФ переходит в ВФ — Fe_2O_3 .

Уравнение осаждения:

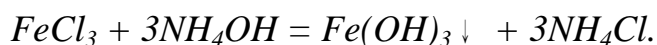
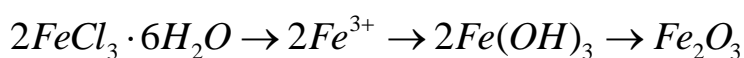


Схема гравиметрического анализа:



Масса навески:

$$m_{нав} = \frac{k \cdot a \cdot M_{AB}}{b \cdot M_{ВФ}}$$

Коэффициент $k = 0,1$ для аморфного осадка; коэффициенты $a = 2$ и $b = 1$, так как 2 моль $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ переходят в 1 моль ВФ Fe_2O_3 .

$$M_{AB} = M_{FeCl_3 \cdot 6H_2O} = 270,2 \text{ г/моль}$$

$$M_{ВФ} = M_{Fe_2O_3} = 159 \text{ г/моль}$$

$$m_{нав} = \frac{0,1 \cdot 2 \cdot 270,2}{1 \cdot 159,7} = 0,3384 \text{ г}$$

Объем реагента осадителя:

$$V_{po} = \frac{1,5 \cdot d \cdot M_{PO} \cdot m_{нав}}{a \cdot M_{ОВ} \cdot \rho \cdot \omega} \quad (2)$$

где 1,5 — коэффициент, указывающий на необходимость полуторного избытка раствора-осадителя (для летучего осадителя этот коэффициент равен 2); a и d — стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции осаждения для осаждаемого (анализируемого) вещества и реагента-осадителя (РО) соответственно, или схематично $aAB + dPO \rightarrow m OF$; M_{PO} и $M_{ОВ}$ — молярные массы реагента-осадителя и осаждаемого вещества соответственно, г/моль; m — масса навески анализируемого образца, г; ρ — плотность раствора-осадителя, г/см³; ω — массовая доля осадителя в растворе, %.

Из уравнения осаждения: $a = 1$, $d = 3$, так как на 1 моль осаждаемого вещества $FeCl_3$ приходится 3 моля осадителя NH_4OH .

$$M_{PO} = M_{NH_4OH} = 35,05 \text{ г/моль.}$$

$$M_{ОВ} = M_{Fe} = 55,85 \text{ г/моль.}$$

В справочнике по аналитической химии находят плотность 4 %-го раствора аммиака: $\rho = 0,981 \text{ г/см}^3$.

$$V_{PO} = 24,36 \text{ см}^3$$

$$m_{ВФ} = m_{Fe_2O_3} = 0,1452 \text{ г}$$

Гравиметрический фактор: $F_{гр} = 2M_{Fe} / M_{Fe_2O_3}$ (коэффициент $a=2$ и $b=1$, чтобы в числителе и знаменателе было по два атома железа).

$$F_{\text{гp}}=0,6994, \omega_{\text{OB}} = \frac{0,1452 \cdot 0,6994 \cdot 100}{0,3384} = 30\%$$

Контрольные вопросы

1. Для определения содержания железа в образце навеску массой 0,500 г растворили в воде. Железо осадили в виде гидроксида и прокалили при 1000 °С. Масса полученного осадка Fe₂O₃ составила 0,240 г. Определите массовую долю железа в образце.
2. Из навески латуни массой 0,8325 г, состоящей только из меди, олова и цинка, было получено 0,6728 г CuSCN и 0,0423 г SnO₂. Вычислите массовые доли меди, цинка и олова в образце.
3. Для определения содержания кремния в стали его выделили в виде SiO₂. После прокаливания масса осадка составила 0,1250 г. Рассчитайте массовую долю кремния в стали, если масса навески 1,0000 г.
4. Навеску технической соли Мора (FeSO₄ • (NH₄)₂SO₄ • 6H₂O) растворили, железо осадили в виде гидроксида (аморфная ОФ) и после прокаливания получили 0,1438 г Fe₂O₃. Рассчитайте массу навески (г) соли Мора, необходимую для определения содержания железа, объем (см³) 5,00 моль/дм³ раствора аммиака в качестве осадителя и содержание (%) железа в анализируемой пробе.
5. При определении содержания алюминия в криолите (AlF₃ • 3NaF) после растворения образца алюминий осадили 20 %-м раствором аммиака в виде гидроксида и после прокаливания получили 0,1617 г Al₂O₃. Рассчитайте массу навески (г) криолита, объем реагента-осадителя (см³) и содержание алюминия в образце (%).

2. Титриметрический метод анализа

Цель работы: построить кривую титрования для анализируемого раствора и осуществить выбор необходимого индикатора.

Теоретические сведения

Данные методы основаны на точном измерении объема титранта, затраченного на реакцию с определяемым веществом, и на строгом соблюдении закона эквивалентов, согласно которому вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах.

Титрование — процесс постепенного приливания раствора титранта к раствору с определяемым веществом.

Титранты — стандартные растворы (растворы с точно известной концентрацией). По способу приготовления различают первичные и вторичные стандартные растворы. Первичные стандарты (растворы с приготовленным титром) готовят путем взятия точной навески вещества и растворения его в определенном объеме в мерной колбе или путем разбавления аликвоты фиксанала в определенном объеме в мерной колбе. В первом случае точную молярную концентрацию эквивалента первичного стандарта ($C_{\text{у}}$, моль/дм³) рассчитывают по данным взвешивания.

Вторичные стандарты (растворы с установленным титром) готовят примерно требуемой концентрации, а затем точное значение концентрации устанавливают по первичному стандарту путем титрования его навески или определенного объема раствора. Исходя из закона эквивалентов, согласно которому вещества реагируют между собой в строго эквивалентных количествах.

Момент титрования, когда количество прибавляемого титранта строго эквивалентно (теоретически) количеству определяемого вещества, называется точкой эквивалентности (ТЭ).

Момент фиксации ТЭ по изменению окраски раствора называется конечной точкой титрования (КТТ).

Применяют три способа титрования:

Прямое титрование — титруемое вещество и титрант непосредственно

взаимодействуют в процессе титрования.

Обратное титрование (титрование по остатку) — в титруемый раствор добавляют раствор первого титранта в избытке и после завершения реакции оттитровывают его неизрасходованную часть вторым титрантом.

Косвенное титрование (титрование по замещению) — в титруемый раствор добавляют раствор реагента в избытке и образовавшийся продукт реакции оттитровывают титрантом.

При обратном титровании первый титрант реагирует с определяемым веществом, а второй титрант оттитровывает остаток первого титранта.

Кривая кислотно-основного титрования представляет собой график зависимости рН (показателя кислотности среды) от объема добавленного титранта или степени оттитрованности. Расчетную кривую титрования можно построить путем вычисления рН в различные моменты титрования при заданных начальных концентрациях титруемого раствора и титранта.

рН — это отрицательный логарифм равновесной концентрации ионов водорода.

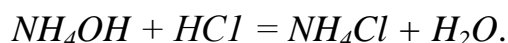
Буферная емкость (п, моль/дм³) — предельное количество сильной кислоты или сильного основания, которое необходимо добавить к 1 дм³ буферного раствора, чтобы изменить его рН на единицу.

Пример

Постройте кривую титрования 50,0 см³ 0,050 моль/дм³ раствора NH₄OH 0,050 моль/дм³ раствором HCl. Выберите подходящий индикатор для титрования.

Решение:

Уравнение титрования:



Факторы эквивалентности 1/z для NH₄OH и HCl равны 1/1, так как их молекулы в ходе реакции соответствуют одному иону H⁺. Далее молярные концентрации эквивалентов этих веществ можно заменить на молярные

концентрации (C , моль/дм³).

Константа диссоциации для гидроксида аммония равна

$$K_b = 1,76 \cdot 10^{-5} (pK_b = 4,76).$$

Титруемый раствор и раствор титранта имеют одинаковую концентрацию, следовательно, в ТЭ $V = 50 \text{ см}^3$.

До начала титрования ($V = 0 \text{ см}^3$) в растворе присутствует слабое основание NH_4OH , для него:

$$pH = 14 - 1/2 \cdot pK_b + 1/2 \cdot \lg C_{\text{осн}} = 14 - 1/2 \cdot 4,76 + 1/2 \cdot \lg 0,05 = 10,97.$$

До ТЭ в растворе - неоттитрованный остаток NH_4OH и соль NH_4Cl , эта смесь является щелочным аммиачным буферным раствором, для которого

$$pH = 14 - pK_b + \lg(C_{\text{осн}}/C_{\text{соли}}).$$

$$\text{В точке } V=25,0 \text{ см}^3$$

$$pH=14-4,76+\lg(50-25)/25=7,54$$

$$\text{В точке } V=49,0 \text{ см}^3$$

$$pH=7,54$$

В ТЭ ($V_T = 50,0 \text{ см}^3$) в растворе — только соль NH_4Cl , образованная слабым основанием и сильной кислотой. Для такой соли:

$$pH=7-1/2 pK_b - 1/2 \lg C_{\text{соли}}$$

$$pH_{\text{ТЭ}}=5,42$$

После ТЭ в растворе — соль NH_4Cl и сильная кислота HCl . pH такого раствора в основном будет определяться количеством сильной кислоты, т. е. $pH = - \lg C_{\text{к-ты}}$.

По рассчитанным значениям pH строят кривую кислотно-основного титрования (рис. 1).

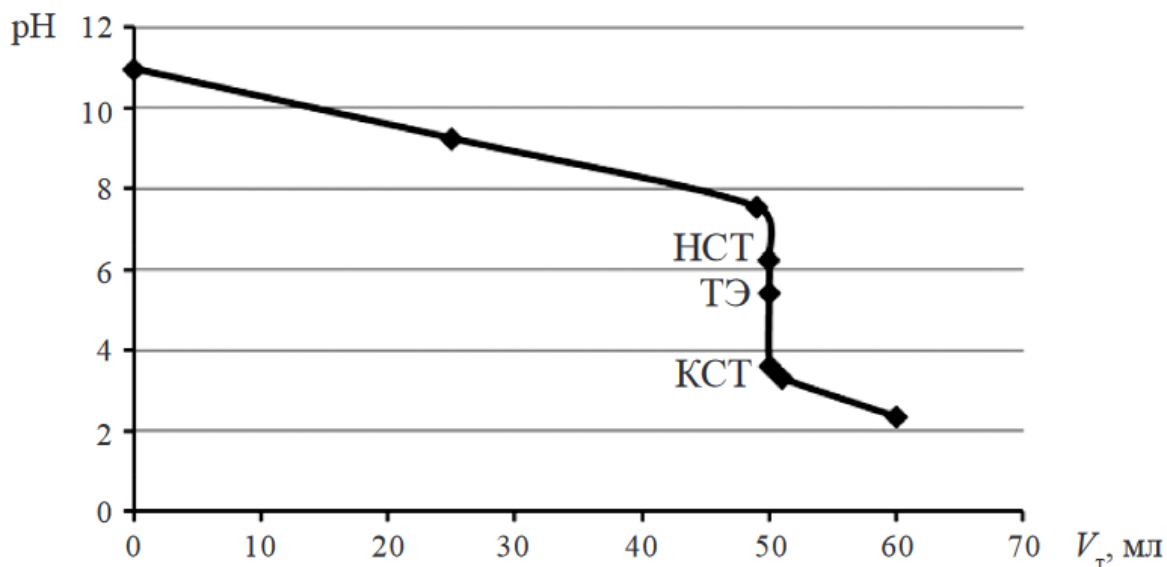


Рисунок 1 – Кривая титрования 50,0 см³ раствора аммиака концентрации 0,05 моль/дм³ раствором HCl концентрации 0,05 моль/дм³

Для выбора подходящего кислотно-основного индикатора сравнивают показатель титрования индикатора (pT) с pH в ТЭ (pH_{ТЭ} = 5,42), эти значения должны быть максимально близки. Также интервал перехода окраски индикатора должен входить в скачок титрования (от 6,24 до 3,60). Таким условиям удовлетворяют несколько кислотно-основных индикаторов, среди них ализариновый красный и бромкрезоловый синий.

Контрольные вопросы

1. Для определения свободного P₂O₅ в суперфосфате навеску последнего в 10,0 г взболтали с водой, отфильтровали в мерную колбу вместимостью 500,0 см³, промывая фильтр, довели раствор в мерной колбе до метки и перемешали. На титрование 50,0 см³ полученного раствора H₃PO₄ (до NaH₂PO₄) затратили 16,51 см³ 0,1015 моль/дм³ раствора гидроксида натрия. Вычислите массовую долю P₂O₅ в суперфосфате.

2. Для анализа смеси Na₂HPO₄ и NaH₂PO₄, содержащей индифферентные примеси, взяты две пробы по 600 мг. На титрование одной пробы в присутствии индикатора метилового оранжевого израсходовано 12,0 см³ 0,125 моль/дм³ раствора HCl, а на титрование другой пробы в присутствии

фенолфталеина — $24,0 \text{ см}^3$ $0,125 \text{ моль/дм}^3$ раствора NaOH. Определите массовые доли гидрофосфата и дигидрофосфата натрия в смеси.

3. Для нейтрализации пробы олеума массой $1,30 \text{ г}$, содержащей только SO_3 и H_2SO_4 , израсходовано $36,1 \text{ см}^3$ NaOH с концентрацией $0,805 \text{ моль/дм}^3$. Определите процентное содержание каждого из компонентов в анализируемой пробе.

4. Дымящая серная кислота (олеум) содержит $80,0 \%$ H_2SO_4 , а также SO_3 и SO_2 . Для анализа $2,0 \text{ г}$ этой кислоты разбавили в мерной колбе на $500,0 \text{ см}^3$. На титрование $50,0 \text{ см}^3$ полученного раствора с индикатором метиловым оранжевым пошло $42,4 \text{ см}^3$ $0,100 \text{ моль/дм}^3$ раствора NaOH. Определите содержание SO_3 и SO_2 в исходной кислоте, учитывая, что они образуют соответственно H_2SO_4 и H_2SO_3 , а последняя по метиловому оранжевому титруется до NaHSO_3 .

5. Из навески $41,20 \text{ г}$ каустической соды приготовили $1,0 \text{ дм}^3$ раствора. При титровании $25,0 \text{ см}^3$ этого раствора в присутствии метилового оранжевого пошло $22,65 \text{ см}^3$ $1,030 \text{ моль/дм}^3$ раствора HCl. К другой аликвотной части $25,0 \text{ см}^3$ прибавили BaO_2 для осаждения карбонатов в виде BaCO_3 , и на титрование полученной смеси в присутствии фенолфталеина затратили $21,95 \text{ см}^3$ HO. Вычислите массовые доли NaOH и Na_2CO_3 в образце.

3. Потенциометрический метод анализа

Цель работы: определить условный реальный потенциал электрода.

Теоретические сведения

В электрохимических методах анализа (ЭМА) в качестве аналитического сигнала используют электрический параметр (разность потенциалов, силу тока, количество электричества и др.), величина которого зависит от количества (концентрации) и природы определяемого компонента. Для любого рода электрохимических измерений необходима электрохимическая цепь, важным элементом которой является электрохимическая ячейка, включающая электроды и анализируемый раствор. Процессы, используемые в электрохимических

методах, протекают на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве.

Электрохимические методы классифицируют следующим образом:

1. Методы без наложения внешнего потенциала (*равновесные методы*), основанные на измерении разности потенциалов, — *потенциометрические методы*. В них используют зависимость равновесного потенциала электрода от активности (концентрации) ионов, участвующих в ОВР.

2. Методы с наложением внешнего потенциала (*неравновесные методы*), основанные на измерении количества электричества, прошедшего через раствор, — *кулонометрия*; зависимости величины тока от наложенного потенциала — *вольтамперометрия* и др.

3. В потенциометрических методах электрохимическая ячейка представляет собой *гальванический элемент*, в котором вследствие протекания ОВР возникает электрический ток. В методах с наложением потенциала электрохимическая ячейка работает в режиме *электролизера*, в котором на электродах происходит электролиз – окисление или восстановление вещества под действием электрического тока.

4. Потенциометрия относится к *равновесным* методам электрохимического анализа.

При потенциометрических измерениях в электрохимической ячейке используют два электрода: *рабочий (индикаторный)* электрод (РЭ), реагирующий на изменение концентрации определяемого (потенциалоопределяющего) вещества, и *электрод сравнения* (ЭС), потенциал которого в условиях проведения анализа остается постоянным. В качестве ЭС используют электроды 2-го рода, например, *хлоридсеребряный* (ХСЭ) и *насыщенный каломельный* (НКЭ) электроды, обратимые по отношению к аниону.

ЭДС не может иметь отрицательное значение, поэтому катодом является

тот электрод, потенциал которого более положительный.

Различают прямую потенциometriю (ионометрию, рН-метрию, редоксметрию) и потенциометрическое титрование.

В *прямой потенциометрии* непосредственно проводят измерения потенциала РЭ в растворе относительно ЭС.

В качестве индикаторных используют электроды, которые стабильно и предсказуемо определяют активность (концентрацию) анализируемых ионов по величине своего электродного потенциала. В *ионометрии* в основном применяют электроды 1-го рода и ионоселективные (мембранные) электроды (ИСЭ).

Электроды 1-го рода обратимы по отношению к катиону и представляют собой металл, погруженный в раствор соли этого металла, например, система $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$.

Главным элементом ИСЭ является мембрана, селективная к ионам определенного вида (катионам или анионам). Различают ИСЭ с твердыми, жидкими и газовыми мембранами. Широко применяется стеклянный мембранный электрод, обратимый по отношению к ионам водорода (для измерения рН растворов в интервале рН = 2-10). *рН-метрия* – частный случай ионометрии. Кроме стеклянного электрода (СтЭ) для определения концентрации ионов водорода применяют водородный (ВЭ) и хингидронный (ХГЭ) электроды.

В *редоксметрии* применяют окислительно-восстановительные электроды из благородных металлов (Pt, Au, Pd и др.). Данные электроды являются инертными, т. е. работают как переносчики электронов от восстановленной формы к окисленной форме вещества. Когда и окисленная, и восстановленная формы вещества (сопряженная О-В-пара) находятся в растворе, инертный металл принимает потенциал, который зависит только от отношения активностей (концентраций) этих форм.

В *прямой потенциометрии* количественное содержание компонентов

определяют методами градуировочного графика, добавок или сравнения со стандартом.

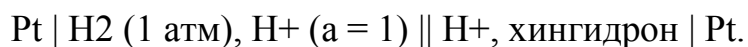
В *потенциометрическом титровании* фиксируют скачкообразное изменение потенциала РЭ (или ЭДС), связанное с протеканием химической реакции в растворе (ОВР, реакции нейтрализации, осаждения или комплексообразования). По данным изменения потенциала в ходе анализа строят интегральные или дифференциальные кривые титрования в координатах $E - V$ или $DE/dV - V$ соответственно. По графикам определяют объем израсходованного титранта до ТЭ (в области скачка потенциала), по объему титранта в ТЭ рассчитывают содержание (концентрацию или массу) компонента, используя формулы титриметрического анализа.

Пример

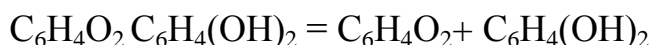
Рассчитайте условный реальный потенциал хин-гидронного электрода при $pH = 3$ и комнатной температуре, если его стандартный потенциал равен $0,699\text{ В}$.

Решение:

Условный (относительный) О-В-потенциал электрода — это ЭДС гальванической цепи, составленной из данного электрода и стандартного водородного электрода. При этом в схеме записи гальванического элемента СВЭ записывают слева, а данный электрод — справа:

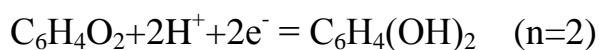


В растворе хингидрона устанавливается равновесие:

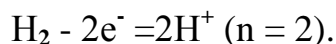


хингидрон хинон + гидрохинон

На правом электроде протекает реакция по уравнению:



На левом электроде:



Учитывая то, что смесь хинона и гидрохинона эквимольная (соотношение компонентов 1:1) и $P_{\text{H}_2} = 1$ атм, потенциал данной системы равен:

$$E_{\text{ХГЭ}} = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2_{\text{прав}}}{[\text{H}^+]^2_{\text{лев}}}. \quad (3)$$

По условию $[\text{H}^+]_{\text{лев}} = 1$ моль/дм³, тогда

$$E_{\text{ХГЭ}} = E^0 + 0,059 \lg [\text{H}^+]_{\text{прав}} = E^0 - 0,059 \text{pH},$$

$$E_{\text{ХГЭ}} = 0,699 - 0,059 \cdot 3 = 0,522 \text{ В}.$$

Контрольные вопросы

1. При титровании ионов Fe^{2+} дихромат-ионами с использованием автоматического титратора выяснилось, что потенциал электрода в конечной точке титрования на 60 мВ ниже теоретического значения потенциала в точке эквивалентности. Принимая реальные потенциалы систем $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/2\text{Cr}^{3+}$ соответственно 0,68 В и 1,06 В, оцените погрешность этого титрования (%).

2. При потенциометрическом титровании раствора Fe^{2+} неоттитрованным оказалось 0,015 % Fe^{2+} . Определите, при каком потенциале платинового электрода закончилось титрование.

3. Потенциометрическими измерениями найдено, что потенциал серебряного электрода, опущенного в раствор, содержащий ионы Ag^+ , относительно стандартного водородного электрода оказался равным +0,622 В. Рассчитайте молярную концентрацию ионов серебра в растворе.

4. Потенциал серебряного электрода в растворе соли серебра равен 0,434 В (отн. СВЭ). Какова равновесная концентрация ионов Ag^+ в растворе, если $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,799$ В.

5. Пластинку магния опустили в раствор его соли. При этом электродный потенциал получился равным 2,45 В. Определите концентрацию ионов магния в растворе.

4. Атомно-абсорбционная спектроскопия

Цель работы: на основе данных атомно-абсорбционной спектрометрии определить содержание анализируемого компонента в образце.

Теоретические сведения

Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) – спектральный метод количественного анализа, основанный на избирательном поглощении излучения свободными невозбужденными атомами вещества, способными поглощать излучение тех же частот, которые сами способны испускать. Атом при поглощении кванта света переходит в более высокое энергетическое состояние. В возбужденном состоянии атом находится в течение непродолжительного времени (10^{-8} с), затем он возвращается в основное состояние с выделением энергии в виде излучения или тепла. Обычно это бывают переходы с основного невозбужденного уровня на один из более высоких возбужденных уровней, чаще на 1-й. Таким переходам соответствуют так называемые резонансные линии в спектрах поглощения данного элемента с частотой

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}. \quad (4)$$

где E_2 и E_1 — энергии возбужденного и основного уровней соответственно, эВ; h — постоянная Планка.

Спектры используют как для качественного (по наличию в спектре характерных линий поглощения атомов), так и для количественного анализа (по зависимости параметра спектральной линии от концентрации элемента в образце или поглощающем слое его атомных паров).

При ААС анализируемую пробу предварительно переводят в парообразное состояние. Через слой атомного пара пропускают монохроматическое излучение определенной длины волны (в диапазоне 190—850 нм). Интенсивность излучения, прошедшего через атомный слой, уменьшается в зависимости от концентрации поглощающих атомов. Согласно

закону Бугера-Ламберта – Бера мерой концентрации элемента служит оптическая плотность:

В ААС используют прецизионные высокоавтоматизированные приборы — атомно-абсорбционные спектрофотометры, основными узлами которых являются: источник излучения, атомизатор, монохроматор и устройство для детекции и регистрации аналитического сигнала.

Чаще всего источниками излучения служат газоразрядные лампы с полым катодом, изготовленным из металла, ионы которого определяют в пробе. Катод обеспечивает высокую степень монохроматичности излучения, обусловленную узкополосной природой атомных спектров испускания, благодаря чему метод ААС высоко селективен. Недостаток газоразрядных ламп в том, что они годны для определения только одного элемента.

Перевод анализируемой пробы в атомизированное состояние осуществляют в пламенных или электротермических атомизаторах при температуре до 3000 °С. Первый способ подходит для атомизации и определения большого числа элементов при коротком времени анализа и относительно низких затратах. Во втором случае — выше эффективность атомизации и чувствительность определения, есть возможность применения индивидуального программированного температурного режима для отдельных соединений и проведения измерений в вакуумной УФ-области спектра (< 186 нм).

Для выделения излучения только с определенной длиной волны и передачи его на детектор используют монохроматоры: призмы или дифракционные решетки. Детектор измеряет интенсивность поступающего излучения.

Способы количественного определения в ААС аналогичны таковым в МАС: по градуировочному графику, сравнением со стандартным образцом или методом добавок.

В ААС наблюдаются различные нарушения работы измерительной системы, искажающие результаты анализа. К спектральным помехам относят: излучение и поглощение фона, наложение линий излучения атомизатора и источника света, частичное рассеяние и поглощение света молекулами. Спектральные помехи учитывают, используя модуляторы (для импульсной подачи излучения с частотой, на которую настраивают приемно-регистрирующее устройство), дейтериевые лампы (в качестве источника непрерывного спектра), двухлучевую оптическую схему или поляризацию света. К физико-химическим помехам относят неполноту атомизации. Более полной атомизации добиваются, используя ступенчатый нагрев в графитовой кювете. Химическими проблемами могут быть: образование термически стабильных соединений (при пламенной атомизации) или труднолетучих карбидов металлов (при электротермической атомизации), снижающих интенсивность сигналов поглощения излучения атомами.

Пример

При определении кремния в виде кремниймолибденового комплекса для построения градуировочного графика по чистой двуокиси кремния были получены данные (см. табл. 1).

Таблица 1 – Данные анализа

Содержание SiO ₂ , мг/см ³	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	1,20
A	0,15	0,29	0,43	0,59	0,74	0,90

Навеску образца 0,2530 г растворили в кислоте и после соответствующей обработки получили 100,0 см³ окрашенного раствора кремниймолибденовой кислоты, оптическая плотность которого равна 0,56. Определите содержание кремния в образце (%).

Решение:

По данным измерения оптической плотности стандартных растворов в зависимости от их концентрации строят градуировочный график (рис. 2).

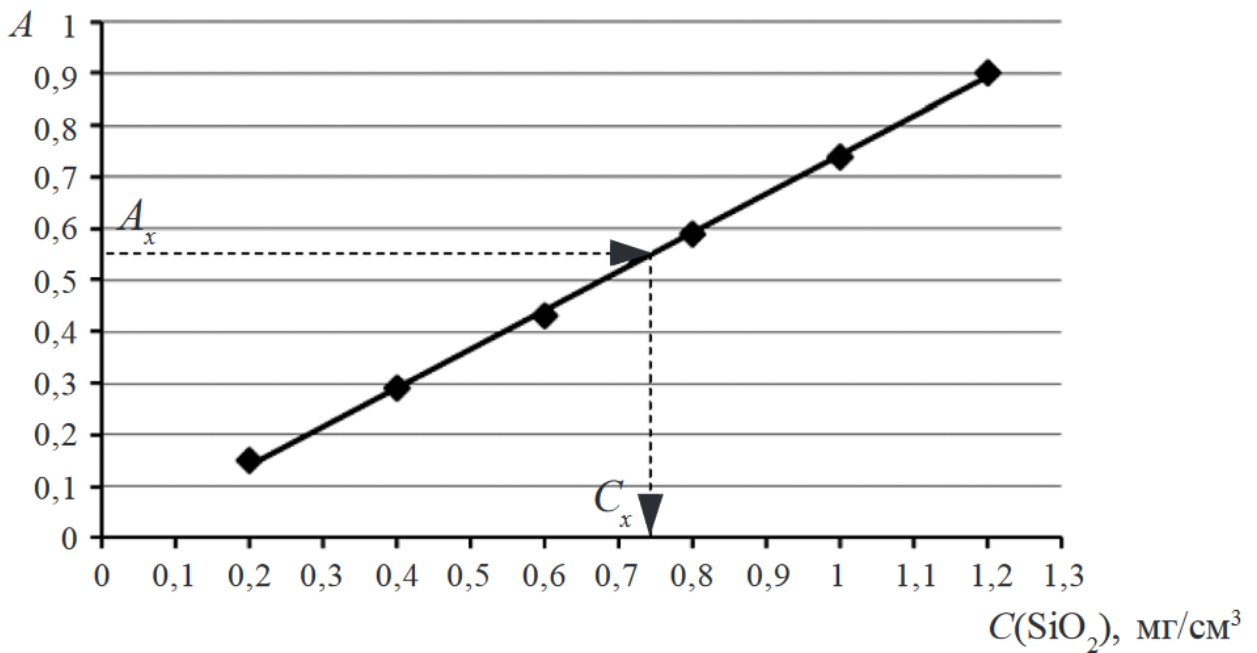


Рисунок 2 – Градуировочный график

По градуировочному графику находят концентрацию SiO_2 , соответствующую оптической плотности исследуемого раствора, равной:

$$A_x = 0,56; C = 0,74 \text{ мг/см}^3.$$

Масса SiO_2 : $m = C_x \cdot V = 0,74 \cdot 100 \cdot 10^{-3} = 0,074 \text{ г}$.

Рассчитываем массу кремния:

$$m_{\text{Si}} = \frac{m_{\text{SiO}_2} \cdot M_{\text{Si}}}{M_{\text{SiO}_2}} = \frac{0,074 \cdot 28,09}{60,09} = 0,0346 \text{ г}$$

$$\omega_{\text{Si}} = \frac{m_{\text{Si}}}{m_{\text{обп}}} \cdot 100\% = \frac{0,0346}{0,2530} = 13,67\%$$

Контрольные вопросы

1. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения раствора KMnO_4 с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ при $\lambda = 520$ нм, если пропускание раствора, измеренное в кювете с $l = 1,0$ см, оказалось равным 0,309.

2. При прохождении через раствор толщиной 1,0 см интенсивность

излучения ослабляется на 10 %. Какова будет интенсивность излучения при прохождении его через этот же раствор толщиной 10,0 см?

3. Найдите оптимальную толщину слоя (толщину кюветы) для фотометрирования комплекса железа с $\varepsilon_{\lambda} = 4 \cdot 10^3 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ в растворах, содержащих: а) 2,00 мг железа в 50,0 см³; б) 0,05 мг железа в 50,0 см³. Оптимальное значение оптической плотности $A = 0,43$.

4. Молярный коэффициент поглощения висмута в виде его тиомочевинного комплекса равен $9,3 \cdot 10^3 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при $\lambda = 470 \text{ нм}$. Определите оптическую плотность и пропускание (%) раствора, содержащего 0,010 г/дм³ Bi^{3+} , измеренные в кювете с $l = 1,0 \text{ см}$.

5. Для определения титана в стали ее навеску 0,2500 г растворили и разбавили до 100,0 см³. К 25,0 см³ полученного раствора добавили реактив (H_2O_2) и довели объем до 50,0 см³. Ко второй порции 25,0 см³ добавили 0,20 мг титана, реактив и довели объем до 50,0 см³. Фотометрировали в кювете с $l = 1,0 \text{ см}$. Оптическая плотность первого раствора оказалась равной 0,22, а второго 0,50. Каково процентное содержание титана в стали?

ЛИТЕРАТУРА КО ВСЕМ ТЕМАМ

Основная:

1. Основы аналитической химии. Химические методы анализа [Электронный ресурс] : учебное пособие / И.Н. Мовчан, Р.Г. Романова, Т.С. Горбунова, И.И. Евгеньева ; Министерство образования и науки России, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет». - Казань : КНИТУ, 2012. - 195 с. — Режим доступа: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=259000>. — Загл. с экрана.

2. Физические методы исследования и их практическое применение в химическом анализе / Н.Г. Ярышев, Ю.Н. Медведев, М.И. Токарев и др. - Издание второе, переработанное и дополненное. - Москва : Прометей, 2015. - 196 с. — Режим доступа: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=426720>. — Загл. с экрана.

Дополнительная:

3. Лыгина, Т.З. Физико-химические и адсорбционные методы исследования неорганических природных минеральных сорбентов [Электронный ресурс] : учебное пособие / Т.З. Лыгина, О.А. Михайлова ; Федеральное агентство по образованию, ГОУ ВПО Казанский государственный технологический университет. - Казань : КГТУ, 2009. - 79 с. — Режим доступа: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=258968>. — Загл. с экрана.

4. Современные методы определения химических элементов [Электронный ресурс] : учебное пособие / М. Скальная, Е. Лакарова, А. Скальный, Т. Бурцева ; Министерство образования и науки Российской Федерации, Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Оренбургский государственный университет». - Оренбург : ИПК ГОУ ОГУ, 2010. – 164 с. — Режим доступа: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=259354>. — Загл. с экрана.