

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»
Институт нефтепереработки и нефтехимии ФГБОУ ВО УГНТУ в г. Салавате

Кафедра «Химико-технологические процессы»

Аналитическая химия
**«ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ В
РАСТВОРЕ»**

Отчёт по лабораторной работе №1

ХТП-18.03.01-02.01.00

Выполнил:

студенты гр. БТП-21-21

А. А. Акулова

Д. А. Ильина

Проверил:

канд. техн. наук, доцент

Ф. Р. Опарина

Салават

2023

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие вещества с электромагнитным излучением

Это взаимодействие сопровождается явлениями, из которых наиболее важны испускание, поглощение и рассеяние излучения. Возникающие сигналы несут качественную и количественную информацию о веществе. Качественную информацию несет *частота* сигнала (интенсивное свойство), связанная с природой вещества, количественную – *интенсивность* сигнала (экстенсивное свойство), зависящая от его количества. Совокупность всех частот (длин волн) электромагнитного излучения называют электромагнитным спектром. Интервал длин волн от 10^{-10} до 10^{-1} м разбивают на области (рисунок 1.1.1): ультрафиолетовая (УФ) область – 10 – 380 нм; видимый спектр – 380 – 750 нм; инфракрасная область – 750 - 10^5 нм.



Рис. 1 - Электромагнитный спектр излучения

Происхождение атомных спектров

В отсутствие внешних воздействий атом находится в основном состоянии, т.е. обладает наименьшей энергией E_0 .

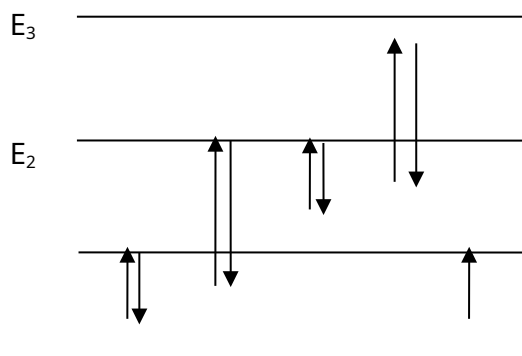
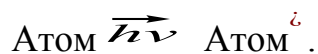


Рис. 2 - Энергетические переходы в атоме

При получении энергии извне атом возбуждается:



Электроны при этом могут переходить на другие энергетические уровни (рисунок 1.1.2). Поскольку энергетические уровни строго квантованы, то вещество поглощает электромагнитное излучение избирательно, т.е. те кванты света, которые соответствуют разности энергии между энергетическими уровнями:

$$h\nu = \Delta E.$$

Частота поглощаемого излучения определяется разностью энергии между электронными орбиталями.

$$\nu = \frac{\Delta E}{h},$$

где h – постоянная Планка.

Вещество состоит из множества одинаковых атомов, способных переходить на разные энергетические уровни. Совокупность всех фотонов одной и той же частоты составляет *спектральную линию*, совокупность всех линий называют *спектром вещества*. *Спектр поглощения* (абсорбции) получают, помещая исследуемое вещество в поле электромагнитного излучения (например, на пути светового потока).

Для получения *спектра испускания* (эмиссионный спектр) атомы вещества предварительно переводят в возбужденное состояние, что достигается подведением какого-либо вида энергии, после возбуждения атомы через $10^{-9} - 10^{-7}$ с возвращаются в основное состояние, испуская фотоны либо теплоту. В последнем случае переход будет безизлучательным.

Происхождение молекулярных спектров

Молекулы состоят из двух и более атомов, соединенных между собой в определенном порядке химическими связями, образующимися при взаимодействии внешних электронов. Энергетическое строение молекулы сложнее, чем у атома. Наряду с движением электронов происходит колебательное движение самих атомов, вернее их ядер, и вращение молекулы как целого. Поэтому в любом состоянии энергия молекулы складывается из *электронной, колебательной и вращательной энергии*:

$$E = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}}.$$

Наибольший вклад в полную энергию вносит энергия электронов, наименьшей – энергия вращения молекулы:

$$E_{\text{эл}} \gg E_{\text{кол}} \gg E_{\text{вр}}.$$

Так же как и атом, молекула может существовать только в определенных энергетических состояниях, называемых энергетическими уровнями (орбиталями). Каждому электронному состоянию отвечают колебательные уровни, а каждому колебательному уровню – вращательные. Любой уровень, помимо главного, побочного, магнитного и спино-спинового, характеризуется колебательными и вращательными квантовыми числами.

В спектроскопии чаще всего используют возбуждение молекулы под действием электромагнитного излучения. При этом молекула поглощает фотоны с энергией, равной разности энергии её орбиталей. Совокупность всех поглощенных частот составляет поглощение молекулы (*молекулярный абсорбционный спектр*). Возбуждение молекул другими видами энергии, например, в плазме не применяют, так как большинство веществ в этих условиях разлагается. Число энергетических состояний молекул велико и энергии отдельных переходов бывают настолько близки, что различить их невозможно. Поэтому в молекулярных спектрах спектральные линии с близкими частотами сливаются в одну *полосу поглощения*.

Возвращение молекулы из возбужденного состояния в основное протекает сложнее, чем у атома. Возможны два пути: 1) безизлучательный переход с выделением теплоты при столкновении молекул с другими частицами; 2) часть энергии выделяется в форме теплоты, другая часть излучается в виде фотона (вторичное излучение).

Оптические спектроскопические методы анализа

По происхождению аналитического сигнала выделяют следующие основные оптические спектроскопические методы.

Атомно–абсорбционная спектроскопия основана на поглощении атомами излучения от внешнего источника.

Атомно-эмиссионная спектроскопия основана на испускании излучения атомами, возбужденными кинетической энергией плазмы, дугового или искрового разряда и т. п. Испускаемый свет разлагается диспергирующим элементом в спектр. Каждый атом имеет свой характерный спектр, анализ которого позволяет определить вид атома и его содержание в пробе.

Абсорбционная молекулярная спектроскопия, основанная на энергетических переходах валентных электронов и поглощении молекулами видимого и УФ – излучения, называется *спектрофотометрией*.

Абсорбционная молекулярная спектроскопия, основанная на колебательных переходах и поглощений ИК-излучения, называется *инфракрасной спектроскопией*.

Люминесцентная спектроскопия основана на электронных переходах при возвращении из возбужденного состояния в основное и сопровождающегося вторичным излучением света. Если для возбуждения используется УФ или видимый свет, то метод анализа называется *фотолюминесценцией*.

Наибольшее распространение нашел метод *спектрофотометрии*.

Основанные количественные соотношения

В результате поглощения свет раствором происходит уменьшение интенсивности светового потока.



Рис. 3 - Схема фотометрического анализа

Количество электромагнитного излучения, поглощенного раствором, пропорционально концентрации поглощающих частиц и толщине слоя раствора. Этот закон называется законом Бугера – Ламберта – Бера и выражается уравнением:

$$J = J_0 \cdot 10^{-\varepsilon \ell c} \quad (1.3.1)$$

где J_0 и J – интенсивности потоков света, направленного на раствор и прошедшего через него; C – концентрация вещества, моль/л; ℓ – толщина светопоглощающего слоя, см; ε – молярный коэффициент поглощения.

Обозначим:

$$\lg \frac{J_0}{J} = A, \quad (1.3.2)$$

где A – оптическая плотность (абсорбционность) раствора часто используют величину, называемую *пропусканием* T :

$$T = \frac{J}{J_0} \quad (1.3.3).$$

Из уравнений (1.3.1) и (1.3.2) получается выражение

$$A = \varepsilon \cdot \ell \cdot c. \quad (1.3.4)$$

Оптическая плотность (абсорбционность) прямо пропорциональна концентрации раствора и толщина слоя. Если $\ell = \text{const}$ (используется одна кювета), то *градуировочный график* имеет вид прямой.

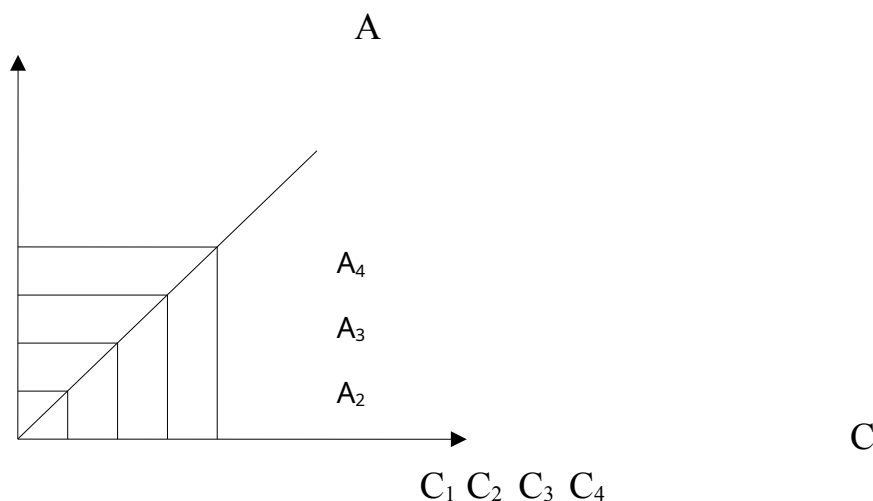


Рис. 4 - Градуировочный график

Оптическая плотность – экстенсивное свойство. Поэтому оптическая плотность смеси вещества равна сумме оптических плотностей каждого из них:

$$A = \varepsilon_1 \cdot C_1 \cdot \ell + \varepsilon_2 \cdot C_2 \cdot \ell + \dots + \varepsilon_m \cdot C_m \cdot \ell \quad (1.3.5)$$

Закон аддитивности (суммирование) широко используется в аналитической химии.

1.4 Молярный коэффициент поглощения

Если $C = 1$ моль/л, $\ell = 1$ см, то $A = \varepsilon$, то есть *молярный коэффициент светопоглощения*, представляет собой оптическую плотность 1 М раствора, помещенного в кювету с толщиной слоя 1 см. Величина молярного коэффициента светопоглощения ε зависит от длины света проходящего света, температуры раствора и природы растворенного вещества и не зависит от толщины поглощающего слоя и концентрации раствора.

Молярный коэффициент светопоглощения отражает индивидуальные свойства соединений и является их определяющей характеристикой. Многие органические соединения имеют высокий молярный коэффициент в УФ – области, так для пиридина $\varepsilon = 80000$ (при $\lambda = 174$ нм), для нафталина $\varepsilon = 112000$ (при $\lambda = 220$ нм). Многие неорганические вещества имеют низкий

коэффициент поглощения ($\varepsilon < 100$), поэтому их переводят в интенсивно окрашенные соединения. Так, для соединения цинка с дитизоном молярный коэффициент достигает значения $\varepsilon = 94000$.

1.5 Спектры поглощения

Свет поглощается раствором избирательно: при некоторых волнах светопоглощение происходит интенсивно, а при некоторых свет не поглощается. Интенсивно поглощают кванты света, энергия которых $h\nu$ равна энергии возбужденной частицы и вероятность их поглощения больше нуля.

Спектр поглощения вещества - это графическое изображение распределения поглощаемой им энергии по длинам волн. Для получения спектра поглощения проводят серию измерений оптической плотности при различных длинах волн.

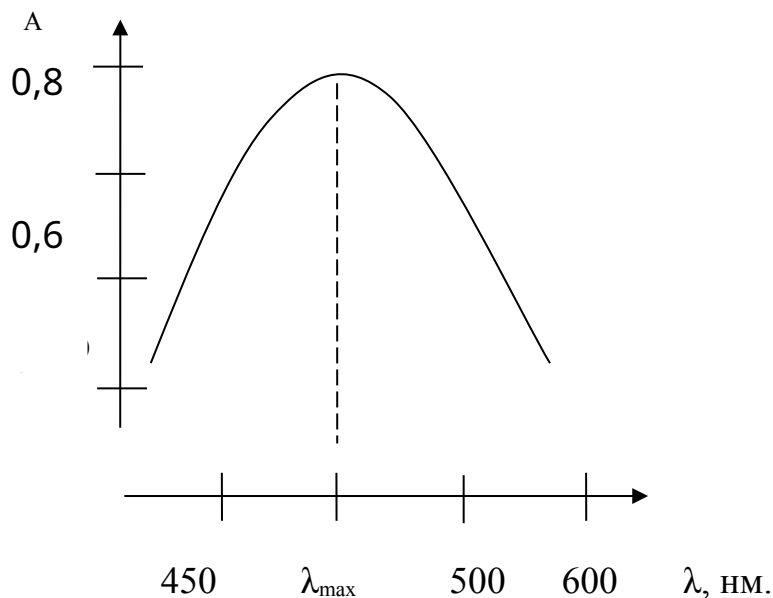


Рис. 5 - Спектр поглощения света в видимой области

У окрашенных соединений максимум поглощения света в большинстве случаев находится в видимой части спектра (рисунок 1.5.1). У неокрашенных органических соединений максимум поглощения наблюдается в УФ – области.

Спектры поглощения многих веществ имеют более сложный вид, но индивидуальный для каждого вещества. Спектры поглощения служат для идентификации веществ, в справочниках указаны их основные параметры (λ_{\max} и др.).

В *спектрофотометрах* с помощью призм и дифракционных решеток выделяют *монохроматический свет*, такие приборы имеют сложную конструкцию и позволяют проводить измерения в видимой и ультрафиолетовой области.

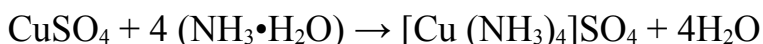
Спектрофотометры используются для построения спектров поглощения и идентификации многих органических и некоторых неорганических соединений и для их количественного определения.

Наиболее простыми приборами являются *фотометры*, которые используются для количественного определения окрашенных соединений, т.е. поглощающих свет в видимой области спектра и ближней УФ – области (до 300 нм).

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Цель работы: ознакомиться с методикой фотометрического метода анализа, выбрать оптимальные условия и определить массу меди в растворе.

Приготовление стандартных растворов. Приготовить вторичные стандартные растворы из первичного стандартного раствора CuSO_4 , содержащего 1 мг/мл иона Cu^{2+} в мерных колбах объемом 50 мл, отбирая последовательно 2,5; 5, 10, 20, 25 мл. Добавить раствор аммиака и довести водой до метки. Написать уравнение реакции и отметить цвет полученного раствора, рассчитать концентрацию полученных стандартных растворов с учетом разбавления (заполнить таблицу 2).



Выбор длины волны

Раствор, имеющий среднюю концентрацию, фотометрируют в диапазоне волн 400-750 нм, относительно раствора сравнения в кюветах с шириной 2 см. Результаты измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1

λ , нм	400	450	500	550	600	650	700	750
A	-0,02	-0,014	0,081	0,250	0,326	0,286	0,197	0,123

По данным таблицы строят кривую в координатах оптическая плотность–длина волн (спектр поглощения комплексного иона меди). Выбрать длину волны, при котором наблюдается максимум поглощения раствора. Дальнейшие измерения проводить при этой длине волны $\lambda_{\text{max}} = 600$ нм.

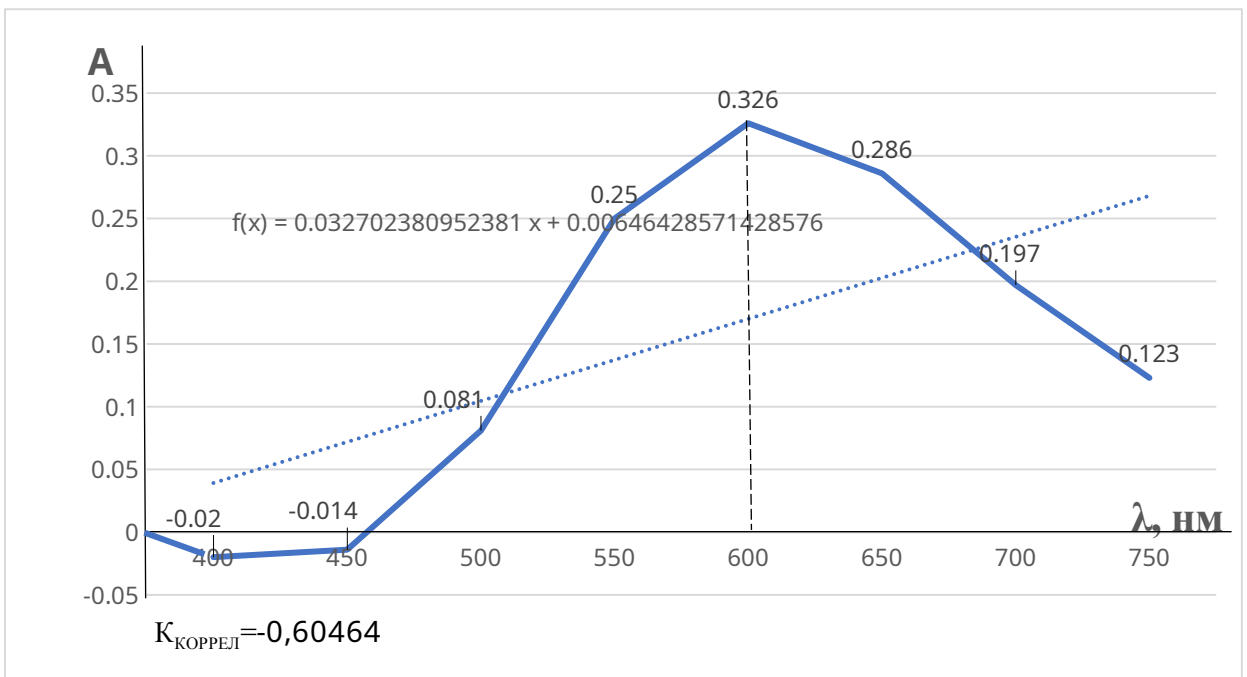


Рис. 6 - Спектр поглощения комплексного катиона

Построение градуировочного графика

Результаты измерения абсорбционности стандартных растворов приведены в таблице 2.

Таблица 2

$C_{Cu^{2+}}$, мг/мл	0,05	0,1	0,2	0,4	0,5
A	0,067	0,154	0,326	0,685	0,853

По данным таблицы построили градуировочный график в координатах $A=f(C)$

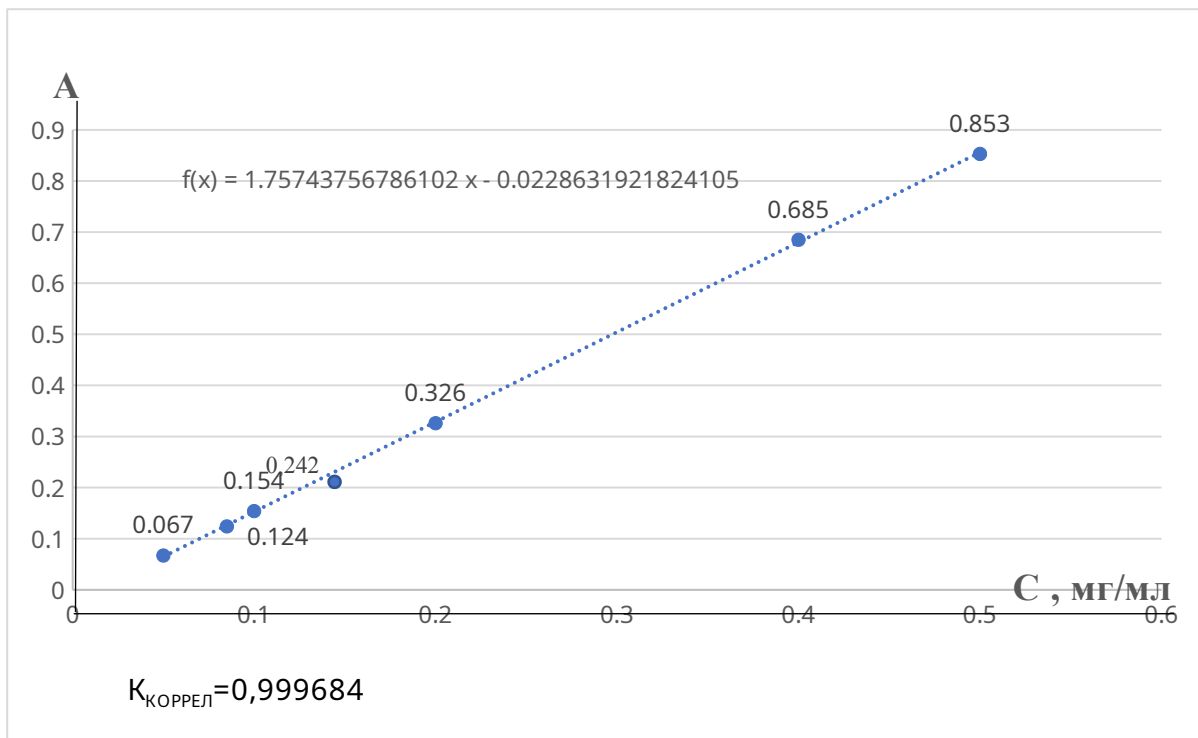
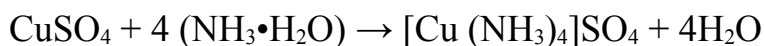


Рис. 7 - Градуировочный график

Определение меди в исследуемом растворе



Определение меди в исследуемых растворах: кювету с рабочей шириной 3 см наполним исследуемым раствором, измерим абсорбционность раствора при тех же условиях, при каких был получен градуировочный график:

$$A_1 = 0,124;$$

$$A_2 = 0,242.$$

Зная абсорбционность, нашли по градуировочному графику концентрацию иона Cu^{+2} в двух случаях.

$$C_1 = 0,085 \text{ мг/мл};$$

$$C_2 = 0,14 \text{ мг/мл}.$$

Вычислили общую массу меди

$$m_1 = C \cdot V = 0,085 \cdot 50 = 4,25 \text{ мг};$$

$$m_2 = C \cdot V = 0,14 \cdot 50 = 7 \text{ мг}.$$

Вывод: в ходе лабораторной работы мы ознакомились с методикой фотометрического метода анализа, выбрали оптимальные условия и определили массу меди в растворе, она составила $m_1 = 4,25 \text{ мг}$; $m_2 = 7 \text{ мг}$.

