

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

**ИРКУТСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

Институт высоких технологий

наименование института

Кафедра металлургии цветных металлов

наименование кафедры

Отчет по лабораторной работе №4
По дисциплине: «Аналитическая и физическая химия»

Выполнил студент

МЦб-22-1

шифр

подпись

Владимиров И.Д.

И.О. Фамилия

Принял

подпись

Анциферов Е.А.

И.О. Фамилия

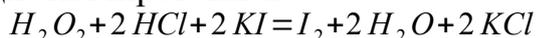
Лабораторная работа №12.

Название работы: «Определение молибдена(VI) кинетическим методом»

Цель работы: изучение основ кинетического метода анализа; определение количества молибдена в растворе.

Оборудование: фотоколориметр КФК-2; секундомер; мерные колбы вместимостью 50 мл; пипетки 5 мл; стакан для сливы

Реактивы: соляная кислота - 1М; йодид калия - 0,005М; пероксид водорода - 0,01М; молибдат аммония; $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$ - 4×10^{-3} мг/мл; крахмал - 0,2%; вода дистиллированная.



Теоретическое введение.

Фотометрия.

Фотометрия – раздел, занимающийся измерением света. Широко применяется как вид молекулярно-абсорбционного анализа, основанного на пропорциональной зависимости между конц. Однородных систем и их светопоглощением в видимой, ИК и УФ областях спектра.

Оптические методы анализа основаны на взаимодействии свойств светового потока (поглощение, испускание, рассеивание, свечение, излучение) с электромагнитным излучением.

Электромагнитное излучение, пронизывая какое-либо вещество, отдаёт всю энергию его атомным частицам, что вызывает внутренние энергетические переходы микрочастиц из одного состояния в другое и сводится к двум процессам. Во-первых, к поглощению энергии электромагнитного поля невозбуждёнными атомными частицами, что ведёт к его ослаблению. Во-вторых, к преобразованию внутренней энергии возбуждённых атомных частиц в энергии колебаний.

Основные характеристики электромагнитного излучения.

Электромагнитное излучение – вид энергии, который распространяется с огромной скоростью.

1. Частота колебаний (ν) – число колебаний в единицу времени.
2. Длина волны (λ) – это расстояние, на которое распространяется волна за время, равное периоду колебаний.

$$\lambda = \nu T$$

3. Волновое число (k) – показывает, сколько длин волн данного излучения укладывается в один сантиметр.

$$k = \frac{1}{\lambda} \text{ Основные области длин волн.}$$

| | |
|--------------------|-------------------------|
| $10^{-4} - 0,1$ нм | γ – излучение |
| $0,01 - 10$ нм | Рентгеновское излучение |
| $10 - 400$ нм | УФ излучение |
| $400 - 760$ нм | Видимый свет |
| $760 - 10^6$ нм | ИК излучение |
| $10^{-3} - 1$ м | Микроволновое (СВЧ) |
| >1 м | Радиоволны |

Классификация оптических методов.

1. По изучаемому объекту: атомный и молекулярный анализы.
2. По характеру взаимодействия электромагнитного излучения с веществом:
 - Абсорбционный основан на измерении поглощения веществом светового излучения (спектрофотометрия, колориметрия, фотоколориметрия);
 - Эмиссионный основан на измерении интенсивности света, изучаемого вещества (флуориметрия, пламенная фотометрия).
 - Рефрактометрический основан на измерении показателя светопоглощения при прохождении луча через границу раздела прозрачной однородной среды.
3. По области использования электромагнитного спектра:
 - УФ спектроскопия;
 - ИК спектроскопия;
 - Рентгеновская;
 - Микроволновая.

Сущность оптических методов анализа.

Основан на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Это взаимодействие приводит к различным энергетическим переходам, которые регистрируются экспериментально в виде поглощения излучения, отражения и рассеивания электромагнитного излучения.

Закон Ламберта-Бугера-Бера.

Десятичный логарифм отношения интенсивности падающего света и интенсивности света, прошедшего через раствор, называется оптической плотностью раствора (A).

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I}$$

Оптическая плотность раствора (A) пропорциональна толщине поглощающего слоя (l) и концентрации раствора (C).

$$A = klC$$

k – коэффициент светопоглощения, зависящий от природы растворённого вещества, температуры раствора, растворителя и длины волны света. И не зависящий от объёма раствора, толщины поглощающего слоя, концентрации раствора и интенсивности освещения.

Чем больше k , тем больше чувствительность.

Коэффициент поглощения численно равен обратной толщине вещества, при прохождении которого интенсивность света уменьшается в n раз.

Коэффициент пропускания (T) – отношения светового потока, прошедшего через слой, к световому потоку, падающего на слой.

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Закон Ламберта-Бугера-Бера строго справедлив лишь по отношению к разбавленным растворам и при соблюдении определенных условий:

- Постоянство состава поглощающих частиц в растворе;
- Постоянство температур;
- Монохроматичность лучистого потока.

Физический смысл молярного коэффициента светопоглощения.

Физический смысл молярного коэффициента светопоглощения (ϵ) становится ясным, если принять $l = 1$ см и $C = 1$ моль/л, тогда $A = \epsilon$. Следовательно, молярный коэффициент поглощения равен оптической плотности одномолярного раствора при толщине слоя один сантиметр.

Спектры.

- **Линейчатые.** Состоят из цветных линий различной яркости, разделённые широкими темными линиями. Дают все вещества в газообразном атомарном состоянии;
- **Сплошные.** Дают тела, находящиеся в твердом или жидком состоянии, а также сильно сжатые газы. Твердые, жидкие и газообразные вещества испускают свет, разложение которого даёт сплошной спектр, в котором спектральные цвета непрерывно переходят один в другой;
- **Полосатые.** Представляют собой более или менее узкие полосы в видимой, УФ и ИК областях, распадающихся на совокупность тесно расположенных линий. Создаются не атомами, а молекулами.

Отличие фотоколориметрии от спектрофотометрии.

Фотоколориметр – тип приборов, который измеряет оптическую плотность на одной длине волны. Длина волны переключается вручную с помощью светофильтров или дифракционных решёток.

Спектрофотометр – измеряет оптическую плотность вещества, при этом длина волны устанавливается с помощью решетки в автоматическом режиме с определенным шагом.

В фотоколориметрах мы работаем в видимой области. А в спектрофотометрах мы можем проводить измерения в УФ, ИК и видимой областях.

Аппаратура.

1. Источником излучения являются лампы накаливания с вольфрамовой нитью, водородные лампы, ртутные лампы и глобары, представляющие собой стержень из карбида кремния.
2. Монохроматоры – приборы, выделяющие из белого света полосы близких длин волн. Могут быть светофильтры, призмы и дифракционные решетки.
3. Детекторы:
 - Детекторы с фиксированной длиной волны;
 - Детекторы с изменяемой длиной волны.

Схема фотоколориметра КФК-2.

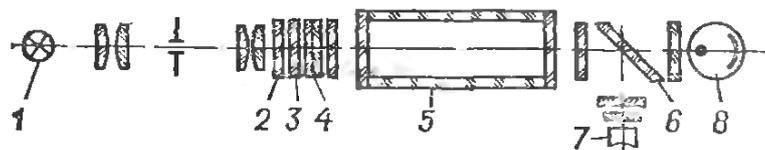
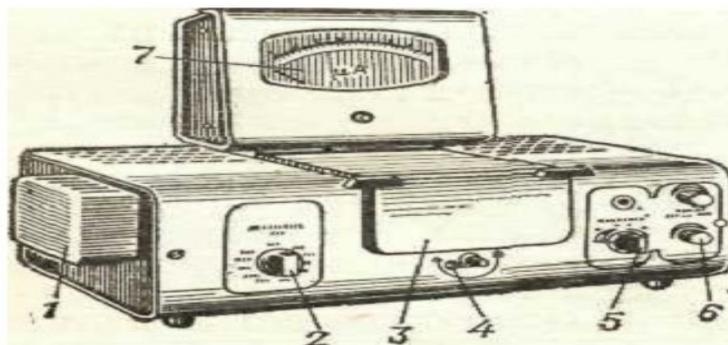


Рис. 6.4. Принципиальная оптическая схема фотоколориметра КФК-2:

1 — источник света; 2 — теплозащитный светофильтр; 3 — нейтральный светофильтр; 4 — цветной светофильтр; 5 — кювета с исследуемым раствором или раствором сравнения; 6 — пластина, которая делит световой поток на два потока; 7 — фотодиод; 8 — фотоэлемент.

Фотоколориметр КФК-2.



1 – осветитель; 2 – рукоятка смены светофильтров; 3 – крышка кюветного отделения; 4 – рукоятка перемещения кювет; 5 – рукоятка «Чувствительность»; 6 – рукоятка настройки прибора на 100 %-е пропускание; 7 – микроамперметр.

Практическое применение оптических методов.

Широко используются при анализе руды, минералов, продуктов переработки обогатительных и гидрометаллургических предприятий. Большое значение они имеют в аналитическом контроле загрязнения окружающей среды и решении экологических проблем металлургических, нефтехимических, пищевых и горнодобывающих производств.

Достоинства оптических методов.

- Высокая чувствительность и точность (до $10^{-6}\%$);
- Погрешность составляет 3-5%, иногда 1-2%;
- Применяют для определения более 50 элементов, главным образом, металлов.

Недостатки оптических методов.

- Используемые растворы должны быть чистыми и отфильтрованными;
- Посуда должна быть чистой;
- Продолжительность метода;
- Дороговизна аппаратуры.

Кинетические методы анализа.

Прямая фотометрия – высокочувствительный метод анализа. Однако даже при значениях молярного коэффициента поглощения света порядка 10^5 минимальная определяемая концентрация больше 10^{-6} моль/дм³. Снизить это значение на один-два порядка удастся, применив кинетический метод анализа, в котором концентрация вещества определяется через оценку скорости протекающей реакции, участником которой это вещество является. Вариант кинетического метода, в котором определяемые ионы выступают в качестве катализатора индикаторной реакции, называют каталитическим методом анализа. Фотометрический контроль процесса позволяет оценить скорость его протекания. При очень малых количествах катализатора

скорость реакции является линейной функцией его концентрации. Эта зависимость позволяет применять различные способы оценки скорости индикаторной реакции.

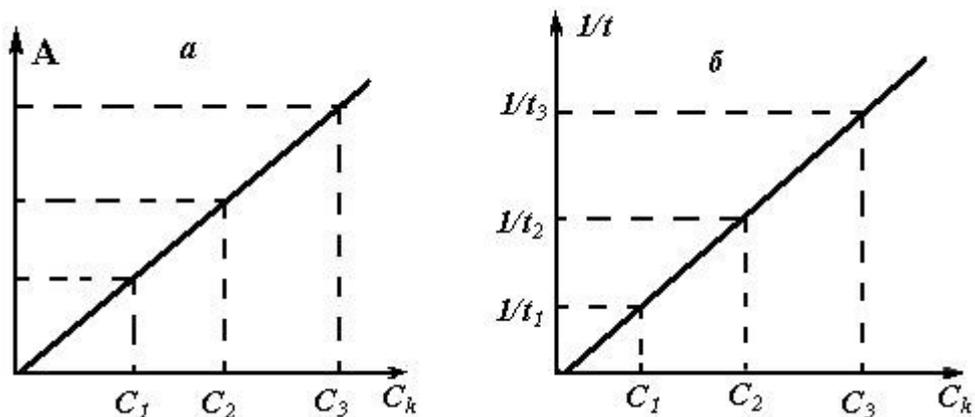


Рис.1. Определение концентрации катализатора по методам фиксированного времени (а) и фиксированной концентрации (б).

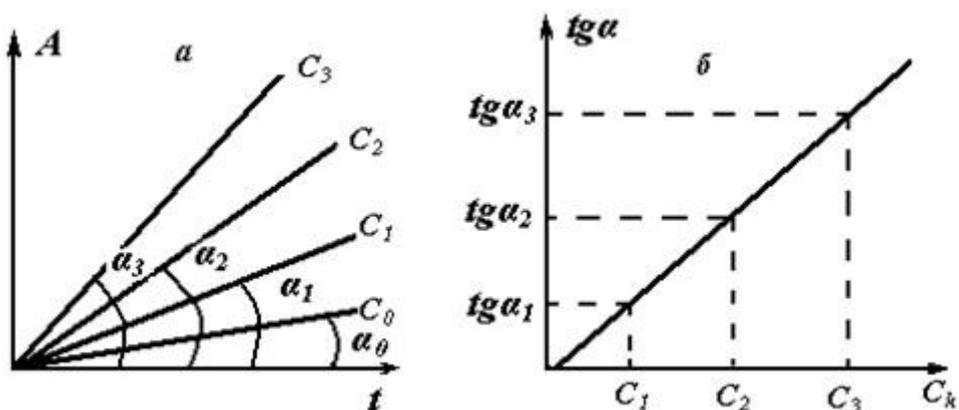


Рис.2. Определение концентрации катализатора по методу тангенсов.

По методу *фиксированного времени* при фотометрической оценке скорости реакции измеряют оптическую плотность исследуемого и стандартных растворов (с разной концентрацией катализатора индикаторной реакции) через одинаковый промежуток времени с момента начала реакции (рис.1а). Затем графическим способом устанавливают концентрацию катализатора в исследуемом растворе.

Используя *метод фиксированной концентрации*, определяют время t с момента начала реакции до достижения одним из продуктов или реагентов заданного значения концентрации в растворе. Затем строят зависимость в координатах « $1/t$ – концентрация вещества» (рис.1б).

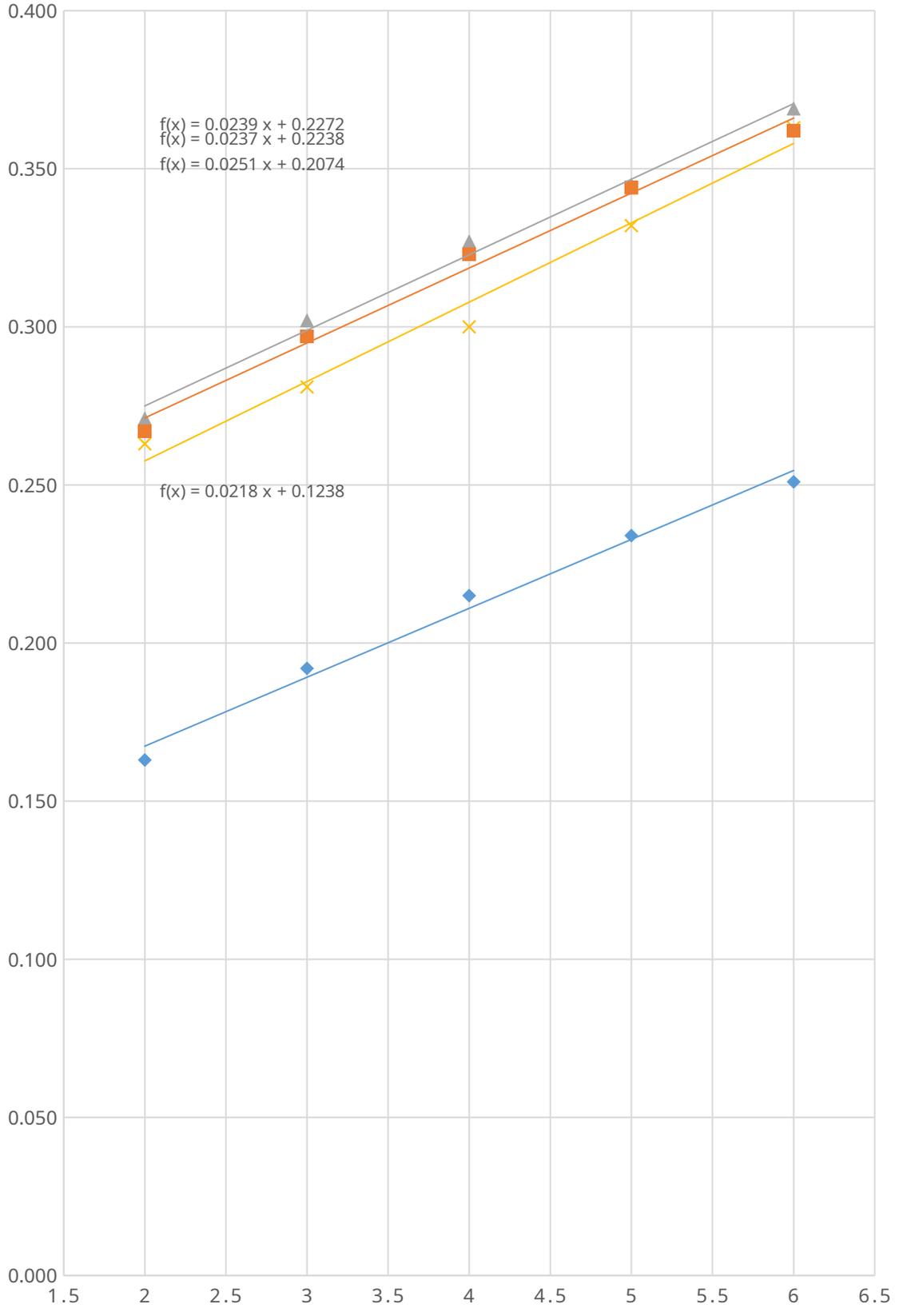
В *методе тангенсов* (рис.2) сначала для заданных величин концентрации катализатора (стандартных растворов) определяют тангенс угла наклона кинетических зависимостей (при фотометрическом контроле скорости индикаторной реакции dA/dt). Затем строят график зависимости отношения dA/dt от концентрации катализатора и графически определяют его содержание в исследуемом растворе.

Применение кинетических методов анализа позволяет снизить значение минимальной определяемой концентрации, однако при этом возрастает погрешность анализа. Другим существенным недостатком кинетического метода является его слабая селективность. Обычно каталитическое действие на индикаторную реакцию может оказывать несколько видов ионов.

Ход работы.

| Объём стандарт. раствора, мл (V) | Оптическая плотность А | | | |
|-------------------------------------|------------------------|------------|------------|--------------------------|
| | 3 | 6 | 9 | Анализ- ый раствор |
| Время, мин (t) | | | | |
| 2 | 0,163 | 0,267 | 0,271 | 0,263 |
| 3 | 0,192 | 0,297 | 0,302 | 0,281 |
| 4 | 0,215 | 0,323 | 0,327 | 0,300 |
| 5 | 0,234 | 0,344 | 0,345 | 0,332 |
| 6 | 0,251 | 0,362 | 0,369 | 0,363 |
| $\text{tg } \alpha$ | 0,021 8 | 0,023 7 | 0,022 1 | 0,0251 |

A



- ◆ 1
- 2
- ▲ 3
- Linear (1)
- Linear (2)
- Linear (3)

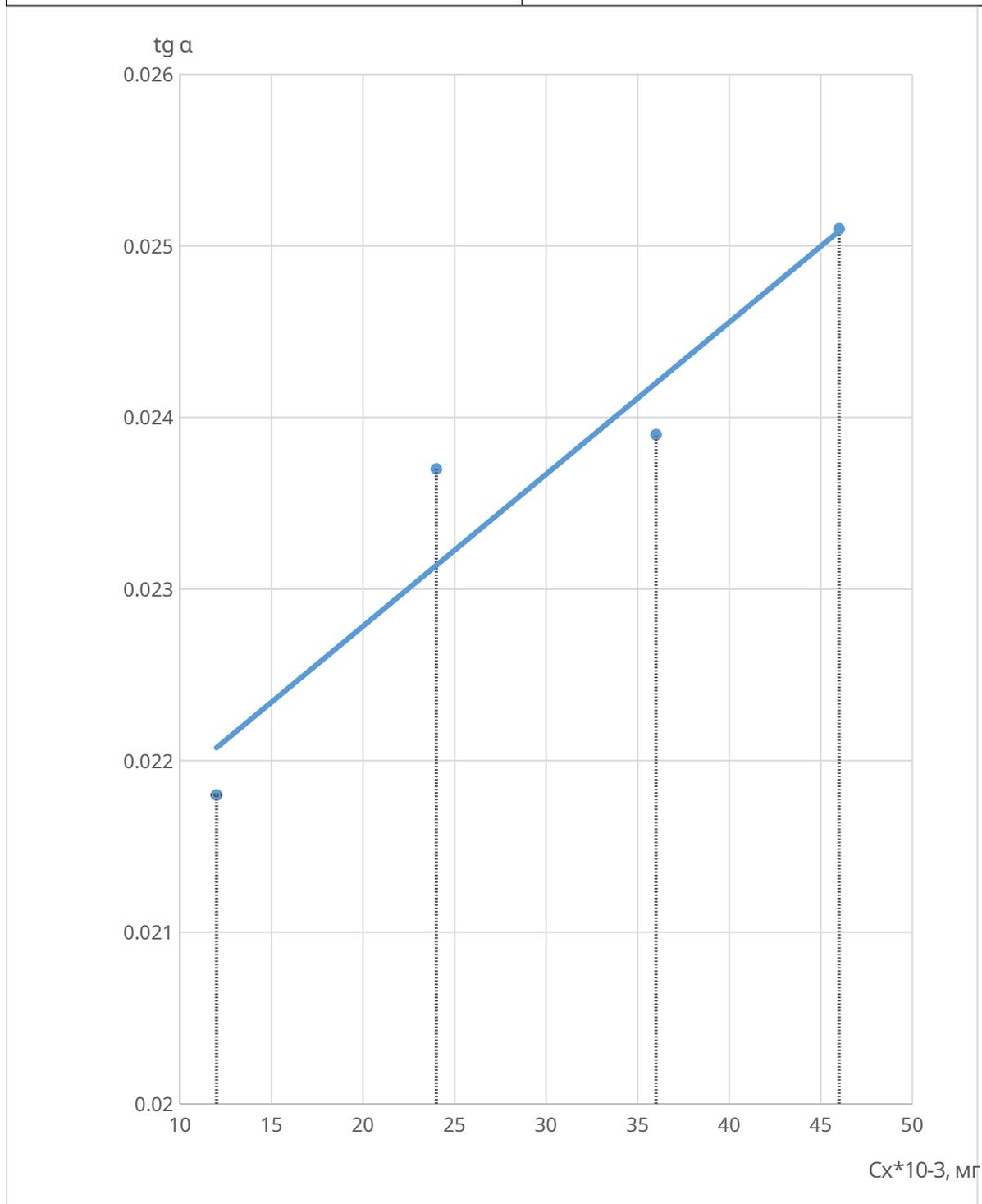
Время, мин

$$C_1 = T \times V_1 = 4 \times 10^{-3} \times 3 = 12 \times 10^{-3} (\text{мг})$$

$$C_2 = T \times V_2 = 4 \times 10^{-3} \times 6 = 24 \times 10^{-3} (\text{мг})$$

$$C_3 = T \times V_3 = 4 \times 10^{-3} \times 9 = 36 \times 10^{-3} (\text{мг})$$

| $T \cdot 10^{-3}, \text{ мг/мл}$ | $C_x \cdot 10^{-3}, \text{ мг}$ |
|----------------------------------|---------------------------------|
| 4 | 12 |
| 4 | 24 |
| 4 | 36 |



| | |
|-------------------------------|-------------|
| C_{из графика} | tg α |
| 46 | 0,0251 |

$$\frac{C_{из\ графика}}{M_{i\ i}}$$

$$X = \frac{C_{из\ графика} \times 7 M (Mo)}{M_{i\ i}}$$

Вывод: в ходе лабораторной работы мы изучили основы кинетического метода анализа, а также оптические методы анализа, определили количество молибдена в пробе.