

ПРАКТИКА ПО СПЕКТРОСКОПИИ

Основные методы количественного анализа

1. Метод молярного коэффициента светопоглощения

В этом методе концентрацию определяемого вещества (C_x) рассчитывают по формуле:

$$C_x = \frac{A_x}{\varepsilon \cdot l} \quad \text{моль/л}$$

где A_x - оптическая плотность исследуемого раствора,

ε - молярный коэффициент светопоглощения

l - толщина поглощающего слоя

2. Метод сравнения со стандартом

Измеряют оптическую плотность стандартного раствора (A_{cm}) концентрацией C_{cm} и оптическую плотность исследуемого раствора (A_x) концентрацией C_x .

$$\frac{C_x}{C_{cm}} = \frac{A_x}{A_{cm}}$$

Отсюда:

$$C_x = C_{cm} \frac{A_x}{A_{cm}}$$

Размерность C_x соответствует размерности C_{cm} .

3. Метод добавок

Измеряют оптическую плотность исследуемого раствора (A_x), содержащего определяемый компонент концентрацией C_x , затем в анализируемый раствор добавляют известное количество определяемого компонента C_{cm} и измеряют оптическую плотность A_{x+cm}

Концентрацию определяемого вещества рассчитывают из соотношений:

$$A_x = \varepsilon l C_x$$

$$A_{x+cm} = \varepsilon l (C_x + C_{cm})$$

$$\frac{A_x}{A_{x+cm}} = \frac{C_x}{C_{x+cm}}$$

$$C_x = C_{cm} \frac{A_x}{A_{x+cm} - A_x}$$

Размерность C_x соответствует размерности C_{cm}

4. Метод дифференциальной фотометрии

В данном методе измеренное значение оптической плотности представляет собой разность оптических плотностей исследуемого раствора и раствора сравнения:

$$A_1 = A_x - A_{cp}, \quad A_2 = A_{cm} - A_{cp},$$

или

$$A_1 = k l (C_x - C_{cp}), \quad A_2 = k l (C_{cm} - C_{cp})$$

Отсюда

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{C_x - C_{cp}}{C_{cm} - C_{cp}} \quad C_x = \frac{A_1}{A_2} (C_{cm} - C_{cp}) + C_{cp}$$

5. Метод градуировочного графика

Для построения градуировочного графика в координатах $A = f(C_{cm})$ готовят серию стандартных растворов (C_{cm}) и измеряют оптическую плотность (A_{cm}). В соответствии с законом светопоглощения график должен быть линейным и проходить через начало координат. Измеряют оптическую плотность исследуемого раствора (A_x) и по графику находят соответствующее ей значение концентрации.

Решение типовых задач

1. Метод молярного коэффициента светопоглощения

Пример 1. Величина молярного коэффициента поглощения раствора комплексного соединения алюминия равна $1,5 \cdot 10^4$. Какое минимальное содержание алюминия (г) можно определить, если оптическая плотность раствора, приготовленного в мерной колбе вместимостью 25 мл, имеет величину не ниже 0,1 при толщине слоя кюветы 3 см ?

Решение:

Для нахождения массы необходимо знать концентрацию алюминия в растворе.

$$m_{Al} = \frac{C_M \cdot V \cdot M}{1000}; \quad C_M = \frac{A}{\varepsilon \cdot l}$$

$$C_M = \frac{0,1}{1,5 \cdot 10^4 \cdot 3} = 2,22 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$$

$$m_{Al} = \frac{2,22 \cdot 10^{-6} \cdot 25 \cdot 27}{1000} = 1,49 \cdot 10^{-6} \text{ г}$$

Пример 2. Для определения никеля с диметилглиоксимом навеску стали растворили и разбавили до 100 мл. К 5 мл раствора добавили необходимые реактивы, разбавили водой до 50 мл и измерили оптическую плотность при 470 нм ($\varepsilon = 1,3 \cdot 10^4$) в кювете с толщиной слоя 1 см. Вычислить массу навески стали для анализа, если оптимальное значение оптической плотности равно 0,435 и приблизительная массовая доля (%) никеля в стали составляет 1 %.

Решение:

1) *Необходимо учесть разбавление:*

Массу навески растворили в 100 мл, из полученного раствора взяли 5 мл и разбавили до 50 мл, и уже у этого раствора сняли оптическую плотность.

Сначала рассчитывают концентрацию никеля у разбавленного раствора:

$$C_M = \frac{A}{\varepsilon \cdot l} = \frac{0,435}{1,3 \cdot 10^4 \cdot 1} = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

2) Затем рассчитывают концентрацию никеля исходного раствора:

$$C_{M(\text{конц})} = \frac{(C_M \cdot V)_{\text{разб}}}{V_{\text{конц}}} = \frac{3,3 \cdot 10^{-5} \cdot 50}{5} = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

3) Рассчитываем массу и массовую долю никеля

$$m_{Ni} = \frac{C_M \cdot V \cdot M}{1000} = \frac{3,3 \cdot 10^{-4} \cdot 100 \cdot 59}{1000} = 1,947 \cdot 10^{-3} \text{ г}$$

$$m_{\text{нав}} = \frac{m_{Ni} \cdot 100}{\omega} = \frac{1,947 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{1} = 0,1947 \text{ г}$$

2. Метод сравнения со стандартом

Пример 3. Исследуемый раствор имеет оптическую плотность 0,90 при измерении в кювете с толщиной слоя 5 см. Вычислить его концентрацию (мкг/мл), если стандартный раствор, содержащий 5 мкг/мл этого же вещества, имеет оптическую плотность 0,6 при измерении в кювете с толщиной слоя 3 см.

Решение:

Концентрацию определяемого вещества рассчитывают из соотношений:

$$A_x = C_x \varepsilon l_x \qquad A_{ст} = C_{ст} \varepsilon l_{ст}$$

$$C_x = \frac{C_{ст} \cdot l_{ст} \cdot A_x}{l_x \cdot A_{ст}} = \frac{5 \cdot 3 \cdot 0,9}{5 \cdot 0,6} = 4,5 \text{ мкг/мл}$$

Пример 4. Оптическая плотность стандартного раствора аммиачного комплекса меди (II) с титром 0,00013 г/мл, измеренная при 620 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 20 мм, оказалась равной 0,2. Определить массовую долю меди в сплаве по следующим данным: навеска 0,2000 г растворена в мерной колбе вместимостью 100 мл, добавлен аммиак, и раствор доведен до метки дистиллированной водой. Затем отобрана аликвотная часть (10 мл), перенесена в мерную колбу вместимостью 50 мл, и раствор разбавлен до метки. Оптическая плотность этого раствора, измеренная в тех же условиях, равна 0,135. Рассчитать массовую долю меди в сплаве.

Решение:

1) *Необходимо учесть разбавление:*

Массу навески растворили в 100 мл, из полученного раствора взяли 10 мл и разбавили до 50 мл, и уже у этого раствора сняли оптическую плотность.

Концентрацию меди в анализируемом разбавленном растворе рассчитывают из соотношений:

$$A_x = C_x \varepsilon I_x \qquad A_{cm} = C_{cm} \varepsilon I_{cm}$$

$$C_x = \frac{C_{ст} \cdot A_x}{A_{ст}} = \frac{0,00013 \cdot 0,135}{0,2} = 8,78 \cdot 10^{-5} \text{ г/мл}$$

2) Затем рассчитывают концентрацию меди исходного раствора:

$$C_{M(\text{конц})} = \frac{(C_M \cdot V)_{\text{разб}}}{V_{\text{конц}}} = \frac{8,78 \cdot 10^{-5} \cdot 50}{10} = 4,39 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл}$$

3) Масса меди и массовая доля определяется как :

$$m_{Cu} = C_M \cdot V = 4,39 \cdot 10^{-4} \cdot 100 = 4,39 \cdot 10^{-2} \text{ г}$$

$$\omega = \frac{m_{Cu} \cdot 100}{m_{нав}} = \frac{4,39 \cdot 10^{-2} \cdot 100}{0,2} = 22 \%$$

3. Метод добавок

Пример 5. Для определения железа (III) в виде сульфосалицилата навески помещают в колбы вместимостью 100 мл, добавляют в первую колбу 10 мл стандартного раствора с титром по Fe (III) 0,003 г/мл. В обе колбы добавляют необходимые реактивы и доводят до метки водой. При фотометрировании получают следующие данные: оптическая плотность раствора в первой колбе равна 0,534, во второй колбе - 0,287. Рассчитать массу Fe(III)

Решение:

1) Сначала рассчитывают концентрацию добавки стандартного вещества

$$C_{\text{доб}} = \frac{C_{\text{ст}} \cdot V_{\text{ст}}}{V_{\text{колбы}}} = \frac{0,003 \cdot 10}{100} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл}$$

2) Рассчитывают содержание (концентрацию и массу) определяемого вещества железа

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = C_{\text{доб}} \frac{A_x}{A_{x+\text{доб}} - A_x} = 3 \cdot 10^{-4} \frac{0,287}{0,534 - 0,287} = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл}$$

$$m_{\text{Cu}} = C_M \cdot V = 3,5 \cdot 10^{-4} \cdot 100 = 0,0350 \text{ г}$$

Пример 6. В две мерные колбы вместимостью 100 мл внесли по 40 мл сточной воды, содержащей медь. Затем добавили необходимые количества аммиака и рубеоановой кислоты для получения окрашенного комплекса. В первую колбу внесли 10 мл стандартного раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($T_{\text{Cu}^{2+}} = 0,001 \text{ г/мл}$), содержимое обеих колб довели до метки. Оптические плотности растворов равны: $A_1 = 0,56$, $A_2 = 0,40$. Определить содержание меди в сточной воде (г/л).

Решение:

1) Сначала рассчитывают концентрацию добавки стандартного вещества

$$C_{\text{доб}} = \frac{C_{\text{ст}} \cdot V_{\text{ст}}}{V_{\text{колбы}}} = \frac{0,001 \cdot 10}{100} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл}$$

2) Далее рассчитывают содержание меди в приготовленном растворе

$$C_{\text{Cu}} = C_{\text{доб}} \frac{A_x}{A_{x+\text{доб}} - A_x} = 1 \cdot 10^{-4} \frac{0,40}{0,56 - 0,40} = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл}$$

3) Далее рассчитывают концентрацию меди в исходном растворе - образце сточной воды:

$$C_{(\text{конц})} = \frac{(C \cdot V)_{\text{разб}}}{V_{\text{конц}}} = \frac{2,5 \cdot 10^{-5} \cdot 100}{40} = 0,625 \cdot \frac{10^{-3} \text{ г}}{\text{мл}} = 0,625 \text{ г/л}$$

4. Метод дифференциальной фотометрии

Пример 7. Из навески стали массой 0,2542 г после обработки получили 100 мл окрашенного раствора никеля. Оптическая плотность, измеренная по отношению к раствору сравнения, содержащему 6,00 мг Ni в 100 мл, равна 0,440. Оптическая плотность стандартного раствора с содержанием 8,00 мг Ni в 100 мл равна 0,240. Вычислить массовую долю никеля в стали (%).

Решение:

1) Сначала рассчитаем концентрацию раствора сравнения и стандартного раствора никеля:

$$C_{\text{срав}} = m / V = 6 / 100 = 0,06 \text{ мг/мл}$$

$$C_{\text{станд}} = m / V = 8 / 100 = 0,08 \text{ мг/мл}$$

2) Затем вычисляем концентрацию никеля в растворе:

$$C_x = \frac{A_1}{A_2} (C_{\text{ст}} - C_{\text{ср}}) + C_{\text{ср}}$$

$$C_x = \frac{0,440}{0,240} (0,08 - 0,06) + 0,06 = 9,67 \cdot 10^{-2} \text{ мг / мл}$$

3) Рассчитываем массу никеля в растворе:

$$m = C \cdot V = 9,67 \cdot 10^{-2} \cdot 100 = 9,67 \text{ мг} = 0,00967 \text{ г}$$

4) Рассчитываем массовую долю никеля в навеске:

$$\omega = \frac{m_{\text{Ni}} \cdot 100}{m_{\text{нав}}} = \frac{0,00967 \cdot 100}{0,2547} = 3,8 \%$$

5. Метод градуировочного графика

Пример 8. Для определения молибдена в стали из стандартного раствора, содержащего 0,2224 г $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 200 мл раствора, были отобраны указанные ниже объемы и разбавлены после обработки фенилгидразином до 100 мл. Получены следующие значения оптических плотностей растворов:

V, мл	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0
A	0,05	0,10	0,16	0,21	0,25

Навеску стали 0,9500 г растворили в кислоте и разбавили водой до 50 мл. Из 5мл этого раствора после соответствующей обработки было получено 100 мл окрашенного раствора. Оптическая плотность его оказалась равной 0,18. Определить массовую долю молибдена в стали (%).

Решение:

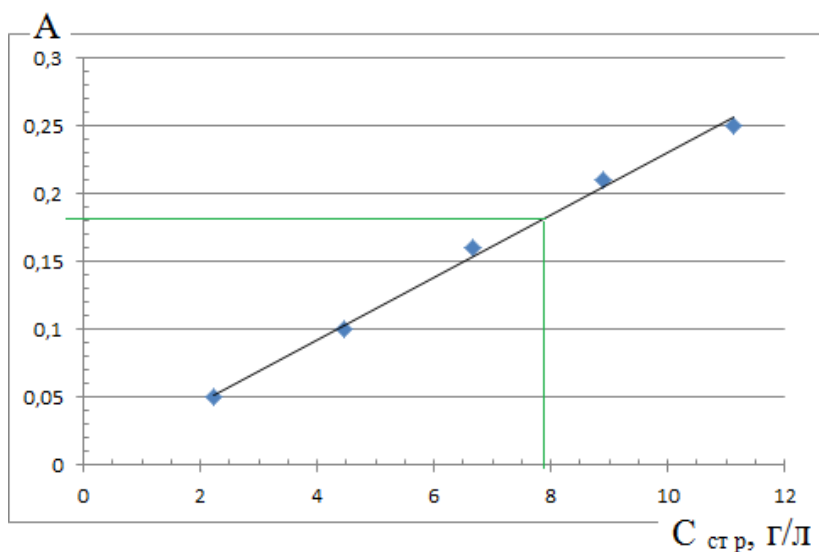
1) Для построения градуировочного графика рассчитаем концентрацию исходного стандартного раствора и приготовленных для градуировки стандартных растворов:

$$C_{\text{исх ст р}} = m / V = 0,2224 / 0,2 = 1,112 \text{ г/л}$$

2) Для градуировочного графика рассчитываем концентрации, заносим в таблицу и строим график:

$$C_{\text{ст р}} = \frac{C_{\text{исх ст р}} \cdot V_{\text{ал}}}{V_{\text{колбы}}} = \frac{1,112 \cdot 2}{100} = 2,224 \cdot 10^{-2} \text{ г/л}$$

A	0,05	0,10	0,16	0,21	0,25
$C_{\text{ст р}}, \text{ г/л } 10^2$	2,22	4,45	6,67	8,89	11,12



3) Действия с пробой (разбавления)

Навеску растворили в 50 мл, отобрали 5 мл и разбавили в 100 мл и у этого раствора определили оптическую плотность

Из графика находим, что $C_x = 7,95 \cdot 10^{-2} \text{ г/л}$ – это концентрация в разбавленном растворе 100 мл

4) Находим концентрацию молибдена в исходном растворе:

$$C_{x(\text{конц})} = \frac{(C_x \cdot V)_{\text{разб}}}{V_{\text{конц}}} = \frac{7,95 \cdot 10^{-2} \cdot 100}{5} = 1,59 \text{ г/л}$$

5) Находим массу молибдена в 50 мл:

$$m = C \cdot V = 1,59 \cdot 0,05 = 0,0795 \text{ г}$$

6) Находим массовую долю молибдена в навеске:

$$\omega = \frac{m_{Mo} \cdot 100}{m_{нав}} = \frac{0,0795 \cdot 100}{0,95} = 8,4 \%$$

Пример 9. Из навески стали массой 0,2025 г получили 100 мл раствора, содержащего ионы MnO_4^- и $Cr_2O_7^{2-}$. Оптическая плотность раствора, измеренная с двумя светофильтрами, равна $A_{533} = 0,320$, $A_{432} = 0,720$.

Для построения градуировочных графиков вмерные колбы вместимостью 100 мл поместили определенный объем раствора перманганата ($T_{Cr} = 0,001210 \text{ г/мл}$) или бихромата ($T_{Mn} = 0,0001090 \text{ г/мл}$), разбавили водой до метки и измерили оптическую плотность при тех же условиях:

$V, \text{ мл}$ $KMnO_4$	10,0	15,0	20,0	$V, \text{ мл}$ $K_2Cr_2O_7$	10,0	15,0	20,0
A_{533}	0,230	0,350	0,470	A_{533}	0	0	0
A_{432}	0,100	0,140	0,180	A_{432}	0,430	0,600	0,780

Рассчитать массовую долю марганца, и хрома в стали.

Решение:

1) Рассчитываем концентрации стандартных растворов и строим градуировочные графики.

Раствор $K_2Cr_2O_7$:

$$C_1 = \frac{T}{V} = \frac{0,001210 \cdot 10}{100} = 1,21 \cdot 10^{-4} \text{ гCr / мл}$$

$$C_2 = \frac{T}{V} = \frac{0,001210 \cdot 15}{100} = 1,82 \cdot 10^{-4} \text{ гCr / мл}$$

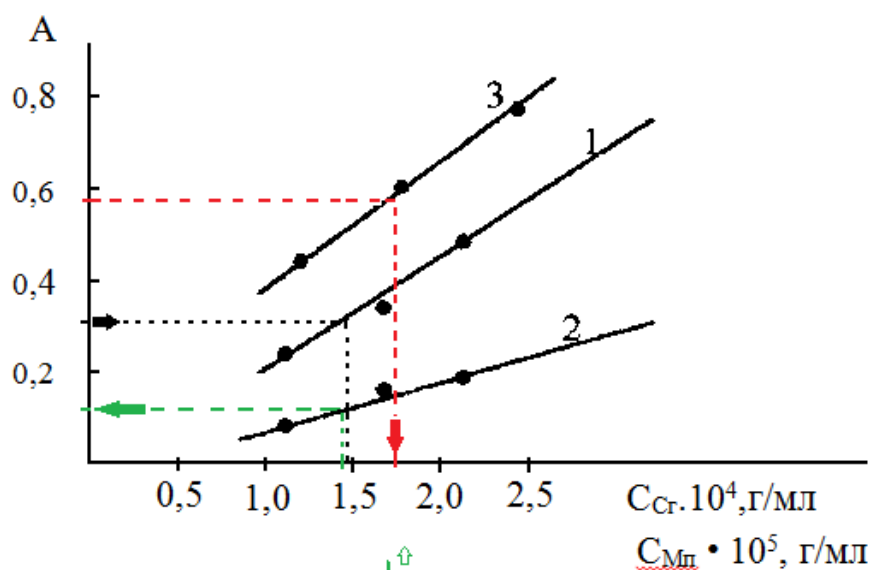
$$C_3 = \frac{T}{V} = \frac{0,001210 \cdot 20}{100} = 2,42 \cdot 10^{-4} \text{ гCr / мл}$$

Раствор $KMnO_4$:

$$C_1 = \frac{T}{V} = \frac{0,0001090 \cdot 10}{100} = 1,09 \cdot 10^{-5} \text{ гMn / мл}$$

$$C_2 = \frac{T}{V} = \frac{0,0001090 \cdot 15}{100} = 1,82 \cdot 10^{-5} \text{ гMn / мл}$$

$$C_3 = \frac{T}{V} = \frac{0,0001090 \cdot 20}{100} = 2,18 \cdot 10^{-5} \text{ гMn / мл}$$



Определение хрома и марганца при совместном присутствии. 1 - $A_{533,Mn}$; 2 - $A_{432,Mn}$; 3 - $A_{432,Cr}$;

2) Поскольку при длине волны 533 нм сигнал дает только ионы перманганата, то по градуировочному графику (кривая 1) находим концентрацию марганца, массу и массовую долю соответственно:

$$C_{Mn} = 1,50 \cdot 10^{-5} \text{ г/мл.}$$

$$m = C \cdot V = 1,50 \cdot 10^{-5} \cdot 100 = 1,50 \cdot 10^{-3} \text{ г}$$

$$\omega = \frac{m_{Mn} \cdot 100}{m_{нав}} = \frac{0,0015 \cdot 100}{0,2025} = 0,74 \%$$

3) Поскольку при длине волны 432 нм сигнал дают оба иона, то согласно закону аддитивности

$$A_{432} = A_{432,Cr} + A_{432,Mn}$$

Зная концентрацию перманганат-ионов в растворе (тк раствор один и концентрация одна и так же, как при 533 нм, так и при 432 нм) можно по градуировочному графику (кривая 2) находим соответствующую данной концентрации Mn оптическую плотность при длине волны 432 нм.

Она равна - $A_{432, Mn} = 0,130$

4) Соответственно, можно найти оптическую плотность дихромат-ионов при длине волны 432 нм

$$A_{432, Cr} = A_{432} - A_{432, Mn} = 0,720 - 0,130 = 0,590$$

5) По градуировочному графику (кривая 3) находим концентрацию хрома, массу и массовую долю соответственно:

$$C_{Cr} = 1,77 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл.}$$

$$m = C \cdot V = 1,77 \cdot 10^{-4} \cdot 100 = 1,77 \cdot 10^{-2} \text{ г}$$

$$\omega = \frac{m_{Cr} \cdot 100}{m_{нав}} = \frac{0,0177 \cdot 100}{0,2025} = 8,7 \%$$

6. Метод градуировочного графика

Пример 9. Молярные коэффициенты светопоглощения моноэтаноламина (1) при 785 и 728 cm^{-1} составляют $\epsilon_{785(1)} = 1,67$ и $\epsilon_{728(1)} = 0,0932$; диэтаноламина (2) $\epsilon_{785(2)} = 0,0446$ и $\epsilon_{728(2)} = 1,17$.

Вычислить концентрации (моль/л) моно - и диэтаноламина в пробе, если значения оптической плотности при толщине слоя кюветы 1,0 см равны: $A_{785} = 0,250$; $A_{728} = 0,715$.

Решение:

Согласно закону аддитивности $A_{общ} = A_1 + A_2$

Оптические плотности смеси моно - и диэтаноламина при $l = 1$ см равны:

$$A_{785} = \epsilon_{785(1)} \cdot C_1 + \epsilon_{785(2)} \cdot C_2$$

$$A_{728} = \epsilon_{728(1)} \cdot C_1 + \epsilon_{728(2)} \cdot C_2$$

где C_1 и C_2 - концентрации моно - и диэтаноламина. Решаем систему уравнений относительно C_1 и C_2 :

$$C_1 = \frac{\epsilon_{785(2)} \cdot A_{728} - \epsilon_{728(2)} \cdot A_{785}}{\epsilon_{728(1)} \cdot \epsilon_{785(2)} - \epsilon_{728(2)} \cdot \epsilon_{785(1)}}$$

$$C_2 = \frac{\varepsilon_{728(1)} \cdot A_{785} - \varepsilon_{785(1)} \cdot A_{728}}{\varepsilon_{728(1)} \cdot \varepsilon_{785(2)} - \varepsilon_{728(2)} \cdot \varepsilon_{785(1)}}$$

Вычисляем концентрацию моно - и диэтаноламина:

$$C_1 = \frac{0,0446 \cdot 0,715 - 1,17 \cdot 0,525}{0,0932 \cdot 0,0446 - 1,17 \cdot 1,67} = 0,298 \text{ моль / л}$$

$$C_2 = \frac{0,0932 \cdot 0,525 - 1,67 \cdot 0,715}{0,0932 \cdot 0,0446 - 1,17 \cdot 1,67} = 0,586 \text{ моль / л}$$