

Московский Государственный университет
имени М.В.Ломоносова
Х и м и ч е с к и й ф а к у л ь т е т

Кафедра аналитической химии

СБОРНИК МЕТОДИК
ДЛЯ ПРАКТИКУМА ПО СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Под общей редакцией
профессора В.М.Пешковой

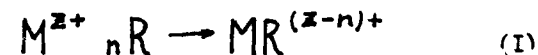
Москва - 1970

ДОПОЛНЕНИЕ К РАЗДЕЛУ Ш

I. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

Для определения состава комплексных соединений или соотношения компонентов в них имеется ряд методов. Приводим два из них, пригодных в случае образования только одного мооядерного комплексного соединения и ступенчатым комплексобразованием можно пренебречь.

В общем виде уравнение образования этого комплекса может быть записано так:



I/ Метод молярных отношений (метод насыщения).

Для определения состава соединения этим методом строят кривую зависимости какого-либо свойства (например, оптической плотности) от концентрации лиганда; при этом концентрация комплексообразователя остается постоянной. Вид получающейся в этом случае кривой (кривая насыщения) приведен на рис. I.

При образовании в системе достаточно прочного комплекса на кривой насыщения получается резкий излом в точке, где молярное отношение моно-комплексообразователя и лиганда соответствует таковому в комплексе.

При получении кривой насыщения, не имеющей резкого излома о составе или соотношении компонентов в комплексном соединении можно судить на основании экстраполяции из прямолинейных участков на кривой насыщения.

2/ Метод предельного логарифмирования Бента и Френча.

При образовании малпрочных комплексов, когда получают кривые насыщения без резкого излома (с плавным переходом), бывает затруднительно определить искомого состав или соотношение компонентов. В этом случае может быть применен метод Бента и Френча, который одновременно позволяет определить и константу устойчивости образуемого соединения.

Общая константа устойчивости комплекса равна:

Настоящий сборник является дополнением ко второму изданию учебного пособия В.М.Пешковой и М.И.Громовой "Практическое руководство по спектрофотометрии и колориметрии" /Изд. МГУ, 1965/. Поэтому в оглавлении сборника указано, к какому разделу этого учебного пособия относится данное дополнение, и в тексте имеется ряд ссылок на соответствующие разделы, для краткости имеющие следующую форму: "Руководство", стр. ...

Сборник составлен сотрудниками кафедры аналитической химии МГУ - профессором В.М.Пешковой, доцентами М.И.Громовой, И.Ф.Долмановой, Н.В.Мельчаковой и В.М.Савотиной.

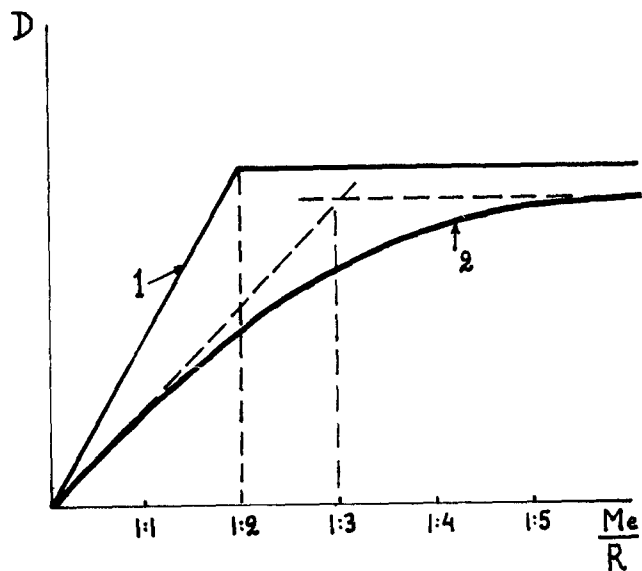


Рис. 1. Вид кривых насыщения
 1/ устойчивое комплексное соединение,
 Me : R = 1 : 2
 2/ неустойчивое комплексное соединение
 Me : R = 1 : 3

$$\beta_n = \frac{[MR_n]}{[M][R]^n} \quad (2)$$

Логарифмируя это выражение, получаем:

$$\lg \beta_n = \lg [MR_n] - \lg [M] - n \lg [R] \quad (3)$$

где, n - число лигандов, участвующих в комплексообразовании с одним ионом металла.

Преобразуя уравнение (3), получаем

$$\lg \frac{[MR]}{[M]} = \lg \beta_n + n \lg [R] \quad (4)$$

В случае, если мы за свойство комплекса берём его оптическую плотность и можем выбрать такую длину волны, при которой поглощает только один комплекс MR_n , то $[MR_n]$ пропорциональна D ; а концентрация металла, $[M]$, не связанного в комплекс, пропорциональна $D^0 - D^i$, где D^0 - оптическая плотность раствора, в котором весь металл связан в комплекс MR_n .

Тогда уравнение (4) может быть преобразовано:

$$\lg \frac{D^i}{D^0 - D^i} = \lg \beta_n + n \lg [R_i] \quad (5)$$

На графике $\lg \frac{D^i}{D^0 - D^i} = f([R_i])$ n будет являться тангенсом угла наклона прямой к оси абсцисс, а $\lg \beta_n$ - отрезком, отсекаемым этой прямой на оси ординат.

В случае, когда комплекс MR_n экстрагируется несмешивающимся в воде растворителем уравнение (5) несколько видоизменяется.

Константа распределения MR_n между водной и органической фазами, λ_n может быть представлена уравнением:

$$\lambda_n = \frac{[MR_n]_{орг.}}{[MR_n]_{в.}} \quad (6)$$

Комбинируя (6) и (2), будем иметь:

$$\beta_n \lambda = \frac{[MR]_{орг.}}{[M]_0 [R]_0^n} \quad (7)$$

После логарифмирования уравнения (7) и замены $[MR_n]_{орг.}$ и $[M]_0$ через пропорциональные им $D_{орг}^i$ и $D_{орг}^0$ - получаем уравнение аналогичное (5), из которого легко найти n и $\lg \beta_n \lambda_n$

$$\lg \frac{D_{орг}^i}{D_{орг}^0} = \lg \beta_n \lambda_n + n \lg [R_i]_0 \quad (8)$$

Может быть предложен другой метод определения Как легко видеть из уравнения (7), для момента 50%-ной экстракции, когда

$$\frac{[MR_n]_{орг.}}{[M]} = 1 \quad (9)$$

справедливо соотношение

$$\beta_n \lambda_n = \frac{1}{[R]^n} \quad (10)$$

Таким образом, определив из кривой насыщения $[R]$, соответствующую той точке, где $D^i = \frac{1}{2} D^0$, и зная n , по уравнению (10) можно вычислить $\beta_n \lambda_n$

2. ДОПОЛНЕНИЕ К ОПИСАНИЮ МЕТОДА ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ.

В дифференциальном методе измерения высоких плотностей для расчёта определяемых концентраций в случае выполнения закона поглощения лучистой энергии можно пользоваться как градуировочным графиком, так и применяя фактор F /"Руководство", стр. 69/.

Однако, если закон не выполняется, то необходимо для построения градуировочного графика предварительно выбрать "нулевой" раствор. Оптимальным в этом случае будет раствор, для которого произведение $\epsilon_i \cdot C_i^0$ будет иметь максимальное значение /"Руководство", стр. 67/.

Практически работа в этом случае должна состоять из следующих этапов:

1. Готовят серию эталонных растворов, отличающихся на одну и ту же концентрацию.
2. Измеряют оптическую плотность каждого последующего из них по отношению к предыдущему и рассчитывают текущее значение $\epsilon_i = \frac{D_i}{\Delta C}$ /во всех расчётах $\Delta C = \text{const.}$, согласно условиям приготовления растворов/ и $\epsilon_i \cdot C_i^0$, где C_i^0 - концентрация того раствора, который был взят в качестве "нулевого" в данном измерении.

3. Измеряют оптические плотности всей серии растворов по отношению к тому, для которого произведение $\epsilon_i \cdot C_i^0$ имеет максимальное значение.

При этом очевидно очевидно, что ряд величин D будет иметь отрицательное значение. Так как обычно спектрофотометрические приборы не приспособлены для измерения отрицательных значений D , они могут быть получены, если настроить вначале "0" шкалы прибора по испытуемому раствору, а затем измерить по отношению к нему оптическую плотность выбранного "нулевого" раствора и взять её со знаком /-/.

4. По полученным данным строят градуировочный график, используя как положительную, так и отрицательную ветвь, и определяют по нему концентрацию контрольного раствора.

Примечание: Для приготовления эталонных растворов используют соответствующую пропись методики в "Руководстве". Интервал используемых концентраций должен быть равен:

1. Для определения Fe в виде моносульфосалицилата от 2,8 до 7,0 через 0,7 мг (стр. 141).
2. Для определения Fe в виде трисульфосалицилата от 0,5 мг до 0,3 мг через 0,5 мг (стр. 143).
3. Для определения Mn в виде перманганата от 2 мг до 12 мг через 2 мг (стр. 151).

3. КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОМПОНЕНТОВ

Кинетические методы анализа основаны на использовании зависимости между скоростью реакции и концентрацией реагирующих веществ:

$$V_1 = k C_A C_B \quad (II)$$

V_1 - скорость реакции;
 k - константа скорости;
 C_A и C_B - соответственно концентрации реагирующих веществ А и В.

Для определения малых количеств вещества обычно используют каталитические реакции, в которых катализатором является определяемый элемент

$$V_2 = \alpha C_A C_B C_{кат.} \quad (I2)$$

V_2 - скорость каталитической реакции;
 α - каталитический коэффициент;
 $C_{кат.}$ - концентрация катализатора.

Реакция, скорость которой определяется концентрацией катализатора, называется индикаторной; а вещества, по изменению концентрации которых судят о скорости реакции - индикаторными веществами. В том случае, когда индикаторным веществом является продукт реакции, концентрацию его обозначим через x и уравнение (2) принимает вид:

$$\frac{dx}{dt} = \alpha C_A C_B C_{кат.} \quad (I3)$$

Если в процессе реакции концентрации реагирующих веществ А и В существенно не меняются, то заменив в уравнении (I3) их произведение $C_A C_B$ на постоянную Π_c , получаем

$$\frac{dx}{dt} = \alpha \Pi_c C_{кат.} \quad (I4)$$

или $\frac{dx}{dt} = k' C_{кат.} \quad (I5)$

k' - условная константа скорости, в величину которой входят концентрации реагирующих веществ, взятых в избытке.

Между концентрацией индикаторного вещества и временем протекания реакции, в этом случае, существует прямопропорциональная зависимость /дифференциальный вариант кинетических методов анализа/:

$$x = k' C_{кат.} t \quad (I6)$$

Если концентрация хотя бы одного из реагирующих веществ, например вещества А, в процессе реакции меняется существенно, то уравнение (I3) можно записать в следующем виде:

$$V_2 = \frac{dx}{dt} = \alpha (a - x) C_B C_{кат.} \quad (I7)$$

a - начальная концентрация вещества А, $(a - x)$ его концентрация в каждый данный момент времени.

Преобразуем уравнение (I7) и интегрируем его, получаем:

$$\frac{dx}{a - x} = k' C_{кат.} dt \quad (I8)$$

$$\lg \frac{a}{a - x} = k' C_{кат.} t \quad (I9)$$

Когда концентрация одного или нескольких реагирующих веществ в процессе времени меняется существенно, применяется интегральный вариант кинетических методов анализа. В этом случае прямопропорциональная зависимость наблюдается между какой-либо функцией концентрации индикаторного вещества и временем реакции. Например, между функцией $\lg \frac{a}{a - x}$ и временем реакции или функцией $\lg (a - x)$ и временем, если величина a во всех опытах сохраняется постоянной.

Если каталитическая реакция протекает с изменением окраски раствора /или её интенсивности/, то измеряя величину D /значение оптической плотности раствора/ можно следить за изменением концентрации индикаторного вещества во времени.

Для определения неизвестной концентрации по данным кинетических измерений чаще всего используют способ тангенсов. При работе по способу тангенсов оптическую плотность растворов, со-

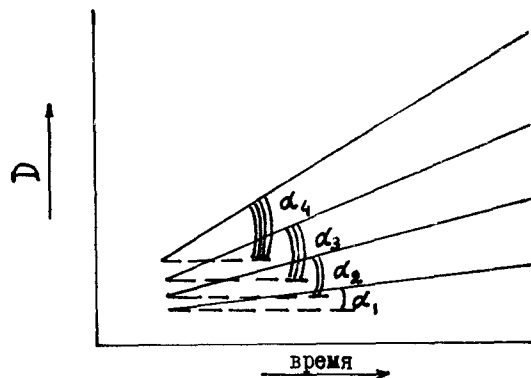


Рис. 2. Зависимость D от времени при различных концентрациях определяемого вещества.

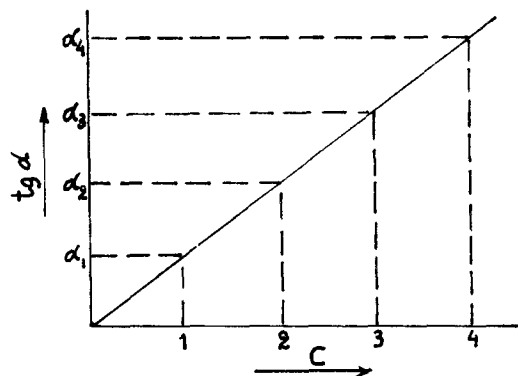


Рис. 3. Калибровочный график для определения концентраций по методу тангенсов

держащих различное количество элемента - катализатора, измеряют через определенные промежутки времени. Строят затем графики в координатах оптическая плотность-время /дифференциальный вариант кинетического метода анализа, рис. 2/ или функция оптической плотности-время /интегральный вариант/. По графику определяют тангенсы наклона угла полученных прямых и строят калибровочный график в координатах $\text{tg } \alpha$ - концентрация катализатора (рис. 3). Для определения неизвестной концентрации по данным кинетических измерений используют также способы фиксированного времени, фиксированной концентрации и ряд других способов /1/.

ДОПОЛНЕНИЕ К РАЗДЕЛУ IV

I. ИНСТРУКЦИЯ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФЭК-56 В МЕТОДЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Спектрофотометрическое титрование может быть выполнено как на спектрофотометрах СФ-4, СФ-4А, СФ-5, так и фотозлектроколориметрах типа ФЭК-56, ФЭК-Н-57 и т.п. Краткое описание приставки к спектрофотометру, используемой для титрования дано в "Руководстве" /стр. 108/.

В последнее время нашей промышленностью выпускаются специальные приставки для титрования к фотозлектроколориметру ФЭК-56.

В настоящей инструкции даны указания по использованию приспособления для титрования к фотозлектроколориметру ФЭК-56, выполненной механической мастерской химического факультета МГУ.

В зависимости от первоначальной настройки осветителя фотозлектроколориметра ФЭК-56 более интенсивным может оказаться или правый, или левый световой поток. В связи с этим могут быть использованы два варианта измерений оптической плотности, меняющейся в процессе титрования.

I. Левый поток более интенсивен.

I/ В оба потока устанавливает кюветы с растворителем /можно установку производить и по воздуху/;

^{1/} К.Б. Яцмирский. Кинетические методы анализа. М., Изд. "Химия", 1967 г.

2/ Правый барабан устанавливают на значение $T=100\%$ / $D=0$ /.

3/ Уравнивают потоки, меняя ширину щели левой диафрагмы.

Записывают отсчет по барабану левой диафрагмы / D_a /.

4/ Устанавливают в правом потоке кювету с титруемым веществом.

5/ Компенсируют фототоки, меняя ширину щели левой диафрагмы перед началом титрования; отсчет по шкале левого барабана равен D_0 .

6/ В процессе титрования после прибавления очередной порции титранта и перемешивания компенсацию фототоков производят также, меняя ширину щели левой диафрагмы и отсчитывая показания оптической плотности по шкале левого барабана.

Действительное значение оптической плотности, которую имеет раствор в каждый момент титрования, равно $D_i - D_a$

II. Правый поток более интенсивен.

1/ Так же, как в варианте I.

2/ Левый барабан устанавливают на значение $T=100\%$ / $D=0$ /.

3/ Уравнивают потоки /компенсируют фототоки/, меняя ширину щели правой диафрагмы. Записав отсчет по шкале правого барабана / D_a /.

4/, 5/, 6/ То же, что и в варианте I. Действительное значение оптической плотности в этом случае будет равно $D_i + D_a$

График зависимости оптической плотности от объема прибавленного титранта может быть построен как в координатах $D_i = f(v)$, так и в координатах $D_i + D_a = f(v)$ /или

$D_i - D_a = f(v)$ / . Момент эквивалентности определяют как обычно графически по пересечению двух прямолинейных участков на кривой титрования; можно применять экстраполяцию /"Руководство", стр. 57/.

ДОПОЛНЕНИЕ К РАЗДЕЛУ У

I. ДОПОЛНЕНИЕ К ОПИСАНИЮ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНСТАНТ ДИССОЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

В методике, приведенные в "Руководстве" /стр.45, I25-I29/, необходимо внести некоторые изменения. Порядок выполнения работы по определению $K_{дисс.}$ реагентов должен быть следующим.

серия

I. Приготавливают растворов, имеющих одинаковую концентрацию реагентов и различные значения pH, используя соответствующую пропись в "Руководстве", но изменив интервал значений pH, которые для различных реагентов должны быть соответственно равны указанным в таблице I.

Таблица I.

Значения pH растворов для определения $K_{дисс.}$ реагентов

№ пп	Нитрозо- -соль /стр. I27/	Тимоловый синий/стр. I28/		Диметилди- оксим /стр. I25/
		K_1	K_2	
I.	/3мл 0,1N HClO ₄ /	I/разб. до метки колбы 2N HClO ₄ /	7	2/10мл 0,1N HClO ₄ /
2.	3,0	I,2	7,6	3/1мл 0,1N HClO ₄ /
3.	6,0	I,5	8,0	6
4.	7,0	I,7	8,8	9
5.	8,0	2,3	9,3	10
6.	9,0	2,9	9,6	II
7.	I2,0	4,5	10,0	I2
8.	>I2/10мл 0,1N NaOH/	7,6	I2/5мл 0,1N NaOH/	>I2/20мл NaOH 0,1N /

Значения pH растворов после их приготовления измеряют на потенциометре.

2. Снимают спектры поглощения трех растворов реагента, значительно отличающихся значениями pH. Из серии растворов, указанных в прописи для их приготовления, целесообразно вы-

брать два, имеющих граничные значения pH, и один с промежуточным.

3. На основании изучения полученных кривых спектров поглощения выбирают длину волны, при которой наблюдаются наибольшие изменения в величинах оптических плотностей растворов с изменением их значений pH.

4. Измеряют при выбранной длине волны значения оптических плотностей остальных растворов приготовленной серии и вычисляют значения $K_{\text{дмос.}}$, используя расчётный и графический методы обработки результатов /"Руководство", стр. 45/.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА И КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ АССОЦИАТА ФЕРРОИНА С ИОДИД-ИОНАМИ

С помощью описанных ранее методов /отр. 5 / можно определить состав и устойчивость ассоциата ферроина с иодид-ионами. Ферроин - довольно прочный комплексный катион $[\text{Fe}(\text{Phen}^*)_3]^{2+}$ который образует с I^- , ClO_4^- и некоторыми другими анионами солеобразные продукты /ассоциаты/, экстрагируемые органическими растворителями. Эти ассоциаты обладают невысокой прочностью. К определению их состава и константы устойчивости может быть применен описанный на отр. 7 метод, если $[\text{Fe}(\text{Phen})_3]^{2+}$ принять за практически не диссоциированные частицы M^{2+} .

Необходимые реактивы.

1. Раствор соли Мора, содержащий 1 мг железа /П/в 1 мл. Способ приготовления см. "Руководство", отр. 144.
2. Гидроксиламин гидрохлоридный, 10%-ный раствор.
3. o-Фенантролин, 1%-ный водный раствор.
4. Раствор ферроина: готовят смешиванием 5,6 мл раствора соли Мора, 30 мл раствора о-фенантролина, 20 мл раствора гидроксиламина и разбавляют водой до 1 л.
5. Хлороформ.
6. Ацетат натрия, 1 М раствор.
7. Иодид калия, 0,1М раствор.

* Phen - o-фенантролин.

В десять делительных воронок или бюбук с притертыми пробками помещают по 1 мл раствора ферроина, 10 мл ацетата натрия и от 1 до 10 мл раствора иодида калия. После перемешивания добавляют во все растворы по 10 мл хлороформа и встряхивают их содержимое в течение 2-3 минут. Через 15 мин после расслаивания жидкофазой хлороформные экстракты отделяют и измеряют их оптическую плотность в одноэлектродной кювете при $\lambda = 520$ нм на СФ-4, СФ-4А или СФ-5. По полученным данным строят график зависимости $D_{\text{орг.}}^i = f([\text{I}^-])$. По участку кривой насыщения, где достигается постоянство оптической плотности, определяют $D_{\text{орг.}}^0$ и строят график зависимости

$$\lg \frac{D_{\text{орг.}}^i}{D_{\text{орг.}}^0 - D_{\text{орг.}}^i} = f([\text{I}^-]) \quad /8/$$

Состав комплекса /n / определяют по графику /8/, как тангенс угла наклона полученной прямой к оси абсцисс. По кривой насыщения вычисляют $\beta_n \lambda_n$: из точки кривой, где $D^i = \frac{1}{2} D^0$ /50%-ная экстракция/ опускают перпендикуляр на ось $[\text{I}^-]$ и вычисляют $\beta_n \lambda = \frac{1}{[\text{I}^-]^n}$.

3. ИЗУЧЕНИЕ РАЗЛИЧИЙ В РАБОТЕ С РТУТНОЙ ЛАМПОЙ И ЛАМПОЙ НАКАЛИВАНИЯ НА ФОТОЭЛЕКТРОКОЛОРИМЕТРЕ ФЭК-56.

Фотоэлектродетектор ФЭК-56 имеет два источника излучений: лампу накаливания и ртутную лампу. Производить измерения можно как с той, так и с другой лампой. Однако, ввиду того, что соответствующий светофильтр выделяет из спектра испускания ртутной лампы отдельные линии, а из спектра испускания лампы накаливания определенный интервал длин волн, то монохроматичность падающего на измеряемый объект излучения будет в первом случае выше.

Чтобы в этом убедиться необходимо провести следующую работу:

1. Снимают спектры поглощения исследуемого раствора, пользуясь ртутной лампой и лампой накаливания, делая измере-

ния при следующих светофильтрах и соответствующих им длинах волн, указанных в табл. 2.

Таблица 2.

Длины волн максимумов пропускания светофильтров и линий испускания ртутной лампы

№ светофильтра	λ (нм) макс. пропускания светофильтра	λ (нм) линий испускания ртутной лампы
1	315	313
2	364	365
3	400	405/8
4	440	436
5	490	-
6	540	546
7	582	577 /9/
8	610	-
9	630	-

2. Используя длину волны, соответствующую полосе максимального поглощения, измеряют оптические плотности эталонных растворов с той и другой лампой и строят соответствующие градуировочные графики.

3. Определяют в каком из этих случаев t_g угла наклона / \bar{E} / будет больше.

4. Вычисляют значения \bar{E} на основе измерений о каждой из ламп. Данные обрабатывают статистически и определяют погрешность.

При выполнении данной работы можно использовать в качестве иопытуемых растворов соединений:

а/ кобальта с нитрозо- R -солью
/"Руководство", стр. 177/.

б/ трисульфосалицилата железа
"Руководство", стр. 142/:

в/ перманганат калия

/"Руководство", стр. 152/:

г/ диоксимата никеля в присутствии окислителей

/"Руководство", стр. 159/:

д/ сульфата церия

Примечания. 1. Для приготовления 5 эталонных растворов сульфата церия готовят ряд с содержанием церия ст 0,5 мг до 5 мг в объеме 50 мл.

2. Для приготовления эталонных растворов кобальта с нитрозо- R -солью берут 1,5 мл реагента вместе 3 мл, указанных в "Руководстве", стр. 177.

3. Для приготовления растворов диоксимата никеля в присутствии окислителей добавлять в каждый эталонный раствор вместо щелочи /"Руководство", стр. 159/ 3 мл концентрированного аммиака.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА /П/ В ВИДЕ ФЕРРОИН-ИОДИДА.

Для определения микроколичеств железа рационально использовать образование соединения ферроин-иодида $[Fe(Phen)_3]I_2$, которое хорошо экстрагируется хлороформом.

Необходимые реактивы:

1. Стандартный раствор железа /П/ с содержанием 0,1 мг в 1 мл /"Руководство", стр. 144/. Раствор с содержанием железа 0,5 мкг в 1 мл готовят разбавлением в день употребления.
2. Гидроксиламин солянокислый "х.ч.", 10%-ный раствор.
3. О-фенантролин, солянокислый, 0,1%-ный водный раствор.
4. Калий иодистый "х.ч.", 20%-ный раствор.
5. Трилон Б, 20%-ный раствор.
6. Хлороформ.
7. Аммиак (1:1).

Гидроксиламин солянокислый очищают перекристаллизацией из воды.

Хлороформ очищают по методике Вайсбергера (1).

1. А. Вайсбергер и др. Органические растворители, М., ИЛ, 1958г.

а/ Определение железа в растворе его чистой соли.

5 мл испытуемого раствора, содержащего железо, помещают в делительную воронку и прибавляют растворы: 5 мл трилона Б, по 1 мл гидраксиламина о-фенантролин и иодистого калия. Раот вор нейтрализуют аммиаком до pH 3-4 по универсальной индикаторной бумаге и оставляют стоять 40 минут. Далее добавляют 10 мл хлороформа и экстрагируют образовавшееся соединение в течение 1 минуты. В указанных условиях готовят пять эталонных растворов, содержащих 0,3; 0,5; 0,7; 1,0 и 2,0 мкг железа. Для измерения оптической плотности растворов используют СФ-5, СФ-4 или СФ-4А. В качестве раствора сравнения используют хлороформ. Калибровочный график рассчитывают методом наименьших квадратов. По этому графику находят содержание железа в испытуемом растворе.

б/ Определение железа в гипофосфите натрия.

Навеску объекта /г/ растворяют в 5 мл раствора трилона Б, прибавляют по 1 мл растворов солянокислого гидроксилламина, о-фенантролина и иодистого калия; нейтрализуют аммиаком по индикаторной бумаге до pH=3-4 и доводят водой объём раствора до 10 мл. Через 40 минут приливают 10 мл хлороформа и экстрагируют ферроин-иодид в течение 1 минуты. Оптическую плотность растворов измеряют на приборах СФ-5, СФ-4, СФ-4А по отношению к холостому опыту. Для получения растворов сравнения /"холостого опыта"/ проводят экстракцию из указанных количеств реактивов в тех же условиях и полученный экстракт в хлороформе используют в качестве раствора сравнения.

Содержание железа определяют, используя калибровочный расчётный график (п. а/).

в/ Определение железа в нитрате кобальта.

Для определения микроколичеств железа в солях кобальта имеется ограниченное число работ /1,2/. Для отделения железа

1. П.И.Артюхин, Э.Н.Гильберг, В.А.Пронин, В.М.Моралев. Заводск. лаборатория, 33, 926 /1967/.

2. F.Vydra, R.Pxivil. Talanta, 3, 72/1959/

от макрокомпонента /нитрата кобальта/ и его концентрирования рекомендуется предварительная экстракция хлорокомплексов железа кислород содержащими растворителями /1,2/. Опыты пока - зали, что незначительное количество кобальта при этой операции, соэкстрагируется с железом. Для устранения мешающего действия кобальта при определении железа был применен один из вариантов дифференциального метода, для которого нужен только раствор испытуемого образца /"Руководство", стр. 69/.

Кроме указанных на стр. 19 необходимы реактивы:

1. Соляная кислота особой чистоты 6N
2. Дибутиловый эфир.
3. Раствор аммиака /1:10/.

Навеску 5 г испытуемого образца нитрата кобальта помещают в мерную колбу на 25 мл и доводят до метки соляной кислотой. Для приготовления первого /"нулевого"/ раствора /Со/ берут аликвотную часть 2,5 мл, /0,5 г образца; для второго /Сх/-7,5 мл. раствора (1,5 г образца) и для третьего /Сх+Са/, также 7,5 мл раствора и добавляют в него 0,5 мкг железа /Са/. Все эти растворы помещают в три делительные воронки и добавляют соляной кислоты до общего объёма 10 мл. В каждую воронку добавляют 10 мл дибутилового эфира и экстрагируют образовавшееся комплексное соединение железа в течение 3-х минут. Органическую фазу промывают последовательно двумя порциями соляной кислоты /по 10 мл каждая/. Из органической фазы комплексное соединение железа реэкстрагируют в водную фазу добавлением 20 мл раствора аммиака и 5 мл трилона Б и отделяют водную фазу. В полученный раствор добавляют по 1 мл растворов гидроксилламина и о-фенантролина. Через 20-30 минут добавляют 1 мл иодида калия и экстрагируют образовавшееся соединение ферроин-иодида 5 мл хлороформа в течение 1 минуты. После разделения фаз сливают органическую фазу в градуированную пробирку на 10 мл, добавляют хлороформ до объёма 10 мл и проводят фотометрирование, как описано в "Руководстве" на стр. 69. Расчёт содержания железа производят по уравнению

$$C_x = \frac{C_a D_x}{D_a} \quad (20)$$

1. E. Bankman, H. Speker. Z. anal. Chem., 162, 18/1958/
2. A. Classen, L. Bastings. Z. anal. Chem., 162, 453/1958/
21

где D_x^1 - оптическая плотность второго раствора / C_x / по отношению к "нулевому" раствора /Co/.

C_x^1 - содержание железа в количестве образца, представляющее разность "нулевого" и второго раствора /Iг/

D_a - разность оптических плотностей второго и третьего растворов, измеренных по отношению к первому.

Содержание железа в контрольном образце нитрата кобальта рассчитывают по формуле:

$$Fe \% = \frac{C_x^1 \cdot 5}{a} \cdot 100$$

где a - навеска.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ КОБАЛЬТА КИНЕТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Индикаторной реакцией для определения микроколичеств кобальта является катализируемая им реакция окисления ализарина перекисью водорода в боратном буферном растворе при pH 12,4. Определение проводится способом тангенсов интегрального варианта кинетических методов анализа.

Необходимые реактивы:

1. Стандартный раствор соли кобальта /"Руководство", стр.169/.
2. Ализарин /1,2 диоксиантрахинон/, $4 \cdot 10^{-4}$ М водный раствор. При растворении 0,0247 г ализарина очищенного двойной феррикристаллизацией из воды добавляют 8 мл 0,01 N раст - вора едкого натра и доводят объём до 250 мл.
3. Перекись водорода "осч", 3,3M раствор.
4. Боратный буферный раствор /pH - 12,37/. Для приготовления 1 л буферного раствора смешивают 400 мл 0,05M раствора тетрабората натрия и 600 мл 0,1 раствора едкого натра.

Используют едкий натр "ос.ч." и тетраборат натрия квалификации "х.ч." /ГОСТ 4199-48/, дважды перекристаллизованный из воды. Все растворы готовят на деионизированной воде.

Построение калибровочного графика способом тангенсов

В кварцевый смеситель с тремя отростками вводят последовательно - в первый отросток 0,5 мл перекиси водорода, во второй - раствор, содержащий соль кобальта, в третий - 0,5 мл раствора ализарина и такое количество боратно-щелочного буферного раствора, чтобы общий объём раствора был равен 10 мл. Растворы термостатируют в течение 25-30 минут при 25°C, в момент смешения реагирующих веществ включают секундомер и измеряют оптическую плотность раствора каждую минуту, начиная с первой, в течение 10 минут на приборе ФЭК-Н-52 с термостатируемым корпусом или ФЭК-М, ФЭК-54 или ФЭК-57 с термостатируемой камерой для кювет / l - 3 см; $\lambda_{эф}$ - 530 нм/.

По полученным данным строят графики в координатах lg оптической плотности - время. Углы наклона этих прямых пропорциональны концентрации кобальта. Затем строят график в координатах $tg \alpha$ - концентрации кобальта.

Содержание кобальта в эталонных растворах может быть от $5 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-2}$ мкг в 10 мл раствора.

Определение кобальта в растворе чистой соли

Для определения неизвестной концентрации кобальта 1 мл испытуемого раствора помещают в один из отростков смесителя, в другие два отростка добавляют указанные выше реактивы и после термоатирования и смешения как указано выше фиксируют изменение оптической плотности во времени. По калибровочному графику находят концентрацию кобальта, соответствующую полученному значению $tg \alpha$ /.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ МЕДИ КИНЕТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Индикаторной реакцией для определения микроколичеств меди является катализируемая медью реакция окисления гидрохинона перекисью водорода в присутствии пиридина в боратном бу -

В.М.Пешкова, И.Ф.Долманова, Н.М.Семёнова. Ж.аналит.химии, 18, 1228 /1963/.

ферном растворе при pH 7,8.

Определение меди проводится по способу тангенсов дифференциального варианта кинетических методов анализа.

Необходимые реактивы:

1. Стандартный раствор меди, содержащий 2 мг/мл. "Руководство" стр. 224. Растворы с меньшим содержанием меди (0,1 мкг/мл и 0,01 мкг/мл) готовят ежедневно разбавлением исходных растворов.

2. Гидрохинон, $5,4 \cdot 10^{-2}$ М водный раствор. Технический гидрохинон /ГОСТ 2549-60/ очищают возгонкой. Свежие растворы готовят каждые 2-3 дня.

3. Пиридин ГОСТ 2747-44. высушивают над едким кали и перегоняют в кварцевом приборе; готовят водный раствор концентрации $3 \cdot 10^{-2}$ М.

4. Перекись водорода "о.ч.", 1,6 М раствор. Точную концентрацию перекиси водорода устанавливают титриметрически каждые 5-7 дней.

5. Боратный буферный раствор - pH 7,8. Для приготовления 1 л буферного раствора смешивают 800 мл 0,2 N раствора борной кислоты и 200 мл 0,5 М раствора тетрабората натрия. Тетраборат натрия квалификации х.ч. и борную кислоту квалификации х.ч. Дважды перекристаллизовывают из воды.

Построение калибровочного графика способом тангенсов

В кварцевый смеситель с тремя отростками вводят: в первый отросток 0,5 мл гидрохинона, во второй - 1 мл перекиси водорода, в третий - последовательно 1 мл пиридина, раствор соли меди и такое количество боратного буферного раствора, чтобы общий объем раствора был равен 10 мл. Растворы термостатируют 25-30 минут при температуре 25°C . В момент смешения растворов включают секундомер и измеряют оптическую плотность растворов через 1 минуту в течение 10 минут на приборе ФЭК-М, ФЭК-54, ФЭК-57 с термостатируемой камерой для кювет или ФЭК-Н-52 с термостатируемым корпусом / $l = 3 \text{ см}$; $\lambda_{\text{эф}} = 420 \text{ нм}$ /. По данным измерений строят графики в координатах оптическая плотность - время, и тангенс угла наклона получен-

ных прямых / $\text{tg } \alpha$ / - концентрация меди.

Содержание меди в эталонных растворах может быть $5 \cdot 10^{-2}$ - $5 \cdot 10^{-1}$ мкг в 10 мл раствора.

а/ Определение меди в растворе чистой соли.

Для определения неизвестной концентрации меди 1 мл испытуемого раствора помещают в один из отростков смесителя, в другие два отростка добавляют указанные выше реактивы и после термостатирования и смешения как указано выше фиксируют изменение оптической плотности во времени. По калибровочному графику находят концентрацию меди, соответствующую полученному значению $\text{tg } \alpha$ I/.

б/ Определение меди в азотной и соляной кислотах.

Кроме указанных на стр. 24 требуются реактивы:

1. Едкий натр., 2 N раствор.

2. Серная кислота "о.ч" конц.

10-15 мл испытуемой кислоты помещают в тефлоновые чашки упаривают раствор в боксе на плитке, покрытой асбестом до объема ~ 5 мл, добавляют 1-2 капли концентрированной серной кислоты, и далее упаривают раствор до объема 0,5 мл, добавляя 1 мл деионизированной воды. Раствор нейтрализуют едким натром до pH - 7 по универсальной индикаторной бумаге, переносят в отросток кварцевого смесителя, споласкивая тефлоновую чашку известным объемом буферного раствора, добавляют в другие два отростка кварцевого смесителя реактивы, указанные в методике, и проводят определение меди так, как это указано при определении меди в растворе чистой соли.

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ МЕТОДОМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ НА СПЕКТРОФОТОМЕТРЕ СФ-4.

Медь с комплексоном III образует устойчивое комплексное соединение / $\lg K = 18,3$ /, обладающее максимальным поглощением потока лучистой энергии при $\lambda = 745 \text{ нм}$.^{2/}

1/ И.Ф. Долманова, В.М. Пешкова. Ж. аналит. химии, 19, 297 (1964).

2/ P. Sweetser, P. Briker. *Analyt. Chem.*, 25, 253/1953/

Комплексонат железа в этой области не поглощает, поэтому возможно последовательное титрование железа и меди при их совместном присутствии^{1/}. Вначале титруется железо, образующее с комплексом более прочное соединение, чем медь.

Необходимые реактивы:

1. Стандартный раствор соли меди, содержащий 2 мг **Сu** в 1 мл ("Руководство", стр. 224)
2. Комплексон III, 10 М раствор.

Раствор готовят из препарата квалификации "х.ч." по точной навеске и концентрацию его проверяют методом опектрофотометрического титрования по соли меди известной концентрации.

3. Ацетатный буферный раствор pH = 3.

К 900 мл раствора 0,2 N уксусной кислоты добавляют 100 мл 0,2 N уксуснокислого натрия.

Определение меди в растворе чистой соли в отсутствии железа.

В мерную колбу на 50 мл помещают раствор, содержащий от 10 до 20 мг меди, и доводят объём ацетатным буферным раствором до метки колбы.

После перемешивания отбирают пипеткой 20 мл этого раствора и переносят в кювету для титрования. Раствор комплексона III прибавляют из микробюретки порциями по ~ 0,1 мл, перемешивают и измеряют оптическую плотность при 745 нм после прибавления каждой порции реактива. По полученным данным строят кривую титрования, графически определяют точку эквивалентности и вычисляют количество меди, учитывая, что медь образует с комплексом III соединение в соотношении I:1

^{1/} A. Underwood. *Analyt. Chem.*, 25, 1910/1953/

ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

I. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА НАИМЕНЬШИХ КВАДРАТОВ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ КАЛИБРОВОЧНОГО ГРАФИКА.

При построении калибровочного графика по эталонным растворам может иметь место значительный разброс результатов измерения особенно при работе с малыми концентрациями определяемых веществ. Это затрудняет определение правильного хода градуировочного графика, который может быть в таком случае построен только по методу наименьших квадратов.

Основное положение метода наименьших квадратов заключается в утверждении: "Для лучшей кривой сумма квадратов отклонений минимальна". На рис. I буквами $O_1 O_2 O_3 O_4 O_5$ обозначены точки, соответствующие экспериментально полученным данным измерений. Если из каждой точки опустить перпендикуляр на кривую, то сумма квадратов отклонений (δ) должна быть минимальной, т.е.

$$\sum_{i=1}^{i=n} \delta_i^2 = \min. \quad (21)$$

Рассмотрим применение метода наименьших квадратов для построения прямолинейного калибровочного графика.

Уравнение прямой можно записать в следующем виде:

$$y = f(x) = B_0 + B_1 x \quad (22)$$

где B_0 и B_1 - постоянные / B_0 соответствует отрезку, отсекаемому этой прямой на оси ординат, B_1 - тангенсу угла наклона прямой к оси абсцис, x - переменная величина/.

Если мы определим постоянные величины B_0 и B_1 с учётом основного требования метода наименьших квадратов /уравнение 21/, то по экспериментальным точкам x_1, x_2, \dots, x_n сможем построить прямую, наилучшим образом удовлетворяющую полученным данным.

Известно, что прямую можно построить по двум экспери-

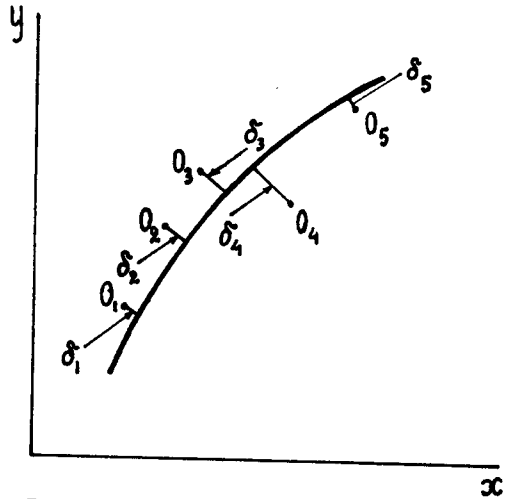


Рис. 4. Разброс экспериментальных результатов относительно истинной кривой.

ментальным точкам (x_1, y_1) и (x_2, y_2) . Тогда, согласно условию метода наименьших квадратов:

$$\left. \begin{aligned} B_0 + B_1 x_1 - y_1 &= \delta_1 \\ B_0 + B_1 x_2 - y_2 &= \delta_2 \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

$$F = \delta_1^2 + \delta_2^2 = (B_0 + B_1 x_1 - y_1)^2 + (B_0 + B_1 x_2 - y_2)^2 = \min. \quad (24)$$

Известно, что значение функции минимально, когда её частные производные равны 0. Поэтому продифференцировав уравнение /24/ по переменным B_0 и B_1 и приравняв частные производные к 0, получим следующие уравнения:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial B_0} &= 2(B_0 + B_1 x_1 - y_1) + 2(B_0 + B_1 x_2 - y_2) \\ \frac{\partial F}{\partial B_1} &= 2(B_0 + B_1 x_1 - y_1)x_1 + 2(B_0 + B_1 x_2 - y_2)x_2 \end{aligned} \right. \quad (25)$$

$$\left\{ \begin{aligned} B_0 + B_1 x_1 - y_1 + B_0 + B_1 x_2 - y_2 &= 0 \\ B_0 x_1 + B_1 x_1^2 - y_1 x_1 + B_0 x_2 + B_1 x_2^2 - x_2 y_2 &= 0 \end{aligned} \right. \quad (26)$$

Сгруппировав члены уравнения (26) по B_0 и B_1 , получим

$$\left\{ \begin{aligned} 2B_0 + B_1(x_1 + x_2) &= y_1 + y_2 \\ B_0(x_1 + x_2) + B_1(x_1^2 + x_2^2) &= x_1 y_1 + x_2 y_2 \end{aligned} \right. \quad (27)$$

Мы получили систему уравнений (27), рассмотрели случай построения графика по двум экспериментальным точкам. Если калибровочный график строится по " " экспериментальным точкам, то система уравнений (27) примет следующий вид:

$$\left\{ \begin{aligned} n B_0 + B_1(x_1 + x_2 + \dots + x_n) &= y_1 + y_2 + \dots + y_n \\ B_0(x_1 + x_2 + \dots + x_n) + B_1(x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_n^2) &= x_1 y_1 + x_2 y_2 + \dots + x_n y_n \end{aligned} \right. \quad (28)$$

или

$$\left\{ \begin{aligned} n B_0 + B_1 \sum_{i=1}^{i=n} x_i &= \sum_{i=1}^{i=n} y_i \\ B_1 \sum_{i=1}^{i=n} x_i^2 + B_0 \sum_{i=1}^{i=n} x_i &= \sum_{i=1}^{i=n} x_i y_i \end{aligned} \right. \quad (29)$$

Решая эту систему относительно B_0 и B_1 получим:

$$B_0 = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \sum_{i=1}^n x_i^2 - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n x_i y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2} \quad (30)$$

$$B_1 = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}$$

По "n" экспериментальным точкам находят значение B_0 и B_1 и строят по полученным данным прямую, используя уравнение (22).

Пример: Расчёт калибровочного графика для определения меди кинетическим методом по способу тангенсов.

Таблица 3.
Экспериментальные данные (n = 4)

x	Кол-во Си (мкг/мл x 10 ³)	4	6	8	10
y	$\bar{t}_g \alpha$	7,7	10,4	15,0	20,3

Подставляем полученные данные в уравнение (28) или (29)

$$4 B_0 + B_2 / 4+6+8+10 / = 7,7 + 10,4 + 15,0 + 20,3$$

$$B_0 / 4+6+8+10 / + B_1 / (4^2) + (6)^2 + (8)^2 + (10)^2 / =$$

$$= 4 \times 7,7 + 6 \times 10,4 + 8 \times 15,0 + 10 \times 20,3.$$

Откуда рассчитываем $B_0 = 2,05$ и $B_1 = -1$ и получаем уравнение для прямой:

$$y = 2,05 x - 1.$$

Используя полученную зависимость, находим точки для построения градуировочного графика по методу наименьших квадратов:

Таблица 4.

Данные для построения градуировочного графика

x	Кол-во в Си мкг/мл x 10 ³	4	6	8	10
y	$\bar{t}_g \alpha$	7,2	11,3	15,4	19,5

2. ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерений должны быть обработаны с применением методов математической статистики^{1/}, так как оценка достоверности полученных результатов имеет первостепенное значение, особенно при работе с микроколичествами веществ. Методы математической статистики применяются для оценки случайных ошибок измерения.

Если было сделано "n" измерений, то можно вычислить: \bar{x} - среднее арифметическое значение для выборки "n" наблюдаемых результатов:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n}, \quad (31)$$

S^2 - выборочную дисперсию для "n" наблюдений:

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}, \quad (32)$$

S - среднее квадратичное отклонение /или средне-квадратичную ошибку/ определения:

$$S = \sqrt{S^2} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (33)$$

Дисперсия и среднее квадратичное отклонение характеризуют воспроизводимость метода, т.е. рассеяние отдельных измерений относительно их среднеарифметического \bar{x} .

При условии отсутствия систематических ошибок оценка точности определения проводится путем вычисления доверительного интервала, внутри которого с заданной степенью надежности "n" лежит истинное значение определяемой величины

$$m = \bar{x} \pm \frac{t_{\alpha} S}{\sqrt{n}} \quad (34)$$

^{1/} В.В.Налимов. Применение математической статистики при анализе веществ. М., Физматгиз, 1960.

t_{α} - табличная величина распределения Стьюдента, которая табулирована для определенного значения степени надежности " α " и числа степеней свободы K /или $f = n - 1$. Степень надежности задается самим экспериментатором. Обычно α принимает равным 0,95 или 0,90/.

Таким образом, полученные экспериментальные данные входят в следующую таблицу:

\bar{x}	n	S^2	S	$\frac{t_{\alpha} S}{\sqrt{n}}$	$\bar{x} \pm \frac{t_{\alpha} S}{\sqrt{n}}$
-----------	-----	-------	-----	---------------------------------	---------------------------------------------

ТАБЛИЦА РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Объект исследования	Прибор					
	ФЭК-М		ФЭК-Н-57, ФЭК-56/60/		ФЭК-4 /4А, 5/	
	\bar{E}	λ	\bar{E}	λ	\bar{E}	λ
Моносульфосалицилат железа, трисульфосалицилат железа, перманганат калия, соединение никеля с диме - тилдиоксидом в присутствии окислителя						
Раствор солей редкоземель- ных элементов						

СО Д Е Р Ж А Н И Е

стр.

Дополнение к разделу III.

- | | |
|-----------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Определение состава и констант устойчивости комплексных соединений | 5 |
| 2. Дополнение к описанию метода дифференциальной спектрофотометрии | 8 |
| 3. Кинетические методы определения микрокомпонентов | 10 |

Дополнение к разделу IV.

- | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Инструкция для использования ФЭК-56 в методе спектрофотометрического титрования | 12 |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----|

Дополнение к разделу V.

- | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. Дополнение к описанию методов определения К дисс. органических реагентов | 15 |
| 2. Определение состава и констант устойчивости ассоциата ферроина с иодид-ионами | 16 |
| 3. Изучение различий в работе с ртутной лампой и лампой накаливания на фотоэлектроколориметре ФЭК-56 | 17 |
| 4. Определение железа /Ц/ в виде ферроин-иодида | 19 |
| 5. Определение микроколичеств кобальта кинетическим методом | 22 |
| 6. Определение микроколичеств меди кинетическим методом | 23 |
| 7. Определение меди методом спектрофотометрического титрования на спектрофотометре СФ-4 | 25 |

Обработка результатов измерений.

- | | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| 1. Применение метода наименьших квадратов для построения калибровочного графика | 27 |
| 2. Обработка экспериментальных результатов ...
Таблица результатов исследования фотометрической реакции | 31
33 |

Заказ I47 Тираж I30 Без цены

ЛФП. Химический фак-т МГУ