

## **Лабораторная работа № 4 (2 часа) Часть 1.**

### **Фотометрическое определение ионов металлов в воде**

**Цель работы:** изучение фотометрического метода анализа ионов металлов в воде, устройства и принципа работы фотометра; определение с его помощи концентрации ионов железа (суммарно) в растворе методом градуировочного графика.

#### **Задачи:**

1. Подготовить растворы стандартного раствора железа (III) с различными концентрациями.
2. Построить градуировочный график для фотометра с использованием стандартных растворов железа.
3. Провести измерение оптической плотности растворов железа с помощью фотометра.
4. Определить концентрацию ионов железа в неизвестном образце воды по градуировочному графику.

**Оборудование:** фотометр КФК -3-02 кварцевые кюветы, мерные колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup> (6 шт.), мерная пипетка вместимостью 1 см<sup>3</sup>, 5 см<sup>3</sup>.

**Реактивы:** стандартный раствор железа (III) – 0,01 мг/см<sup>3</sup>, раствор 20 % раствора сульфосалициловой кислоты, 10 % раствор аммиака.

### **Теоретические сведения**

В питьевой воде, согласно СанПиН 2.1.3684-21, не допускается превышение предельно допустимых концентраций алюминия, бария, кадмия, марганца, бериллия, железа, молибдена, мышьяка, ртути, никеля, стронция, хрома, свинца, селена, цинка и металлоида бора.

Тяжелые металлы – это токсичные и крайне опасные вещества, атомный вес тяжелых металлов составляет более 40. Источниками тяжелых металлов в воде обусловлено двумя факторами: антропогенным и природным. Антропогенные источники: металлургия, машиностроение, переработка аккумуляторных батарей, автомобильные выхлопы; природные источники: кислотные дожди, извержения вулканов. Тяжелые металлы в воде имеют высокую биологическую активность, благодаря чему им не составляет труда внедриться в обменные процессы человека, вытеснить полезные вещества и нарушить метаболизм.

Предельно-допустимые концентрации – (ПДК) норматив количество вредного вещества в компонентах окружающей среды (воде, воздухе, почве), при постоянном контакте или при воздействии за определенный промежуток

времени практически не влияющее на здоровье человека. Устанавливается в законодательном порядке или рекомендуется компетентными учреждениями (комиссиями и т.п.).

Свинец – глобальный загрязнитель окружающей среды. ПДК в воде 0,03 мг/дм<sup>3</sup>. Огромное количество свинца поступает в воду со стоками промышленных (производство и утилизация аккумуляторов) и горно-обогатительных предприятий. Использование тетраэтилсвинца в автомобильном топливе, бытовые отходы, сжигание угля – так же одни из самых распространённых способов попадания тяжелых металлов в грунтовые и открытые воды.

Алюминий – в природные воды металл попадает со: стоками технических и бытовых вод; стоками химических производств (любое производство увеличивают концентрацию алюминия в сточной воде в 2-5 раз); строительными сливами и выбросам в виде взвешенных форм, ионов и коллоидов. Именно ионы и оксиды алюминия обладают повышенной токсичностью. Они оказывают губительное влияние на большинство живых организмов, обитающих в природных источниках. Согласно нормам, концентрация алюминия в природных водах не должна превышать 0,5 мг/дм<sup>3</sup>.

Железо (II, III) – железо содержится в грунте из растворения горных пород. При взаимодействии с водой, образуются железосодержащие соединения, которые остаются в воде виде взвесей или растворенными. Железо накапливается в воде, проходя через подверженные коррозии, водопроводные трубы или очистительные железосодержащие реагенты.

Основными источниками меди в воде являются трубы с коррозией и латунные компоненты задвижек и кранов трубопроводных систем, особенно из низкокачественных дешевых латуней и бронз. Коррозия приводит к выделению ионов меди и осаждению меди и вторичных продуктов на стенках труб.

Основные сферы использования кадмия – антикоррозионные покрытия черных металлов, особенно в тех случаях, когда имеется их контакт с морской водой, а также для производства никель-кадмиевых электрических аккумуляторов входит в состав многих сплавов, используется в стержнях-замедлителях атомных реакторов, некоторые соединения кадмия обладают полупроводниковыми свойствами и т.д. Основным и наиболее «стабильным» источником поступления кадмия в воды является деятельность человека. Источником промышленного загрязнения сточных вод могут являться: гальваника, предприятия цветной металлургии, электронная промышленность, производство люминофоров, производство щелочных аккумуляторов, свинцово-цинковые заводы, рудообогатительные фабрики, производство серной кислоты, шахтные воды.

Кобальт – воды могут загрязниться кобальтом как следствие выщелачивания медных и других руд, из почв во время разложения вымерших организмов (животные и растения), ну и конечно же в результате активности химических, металлургических и металлообрабатывающих предприятий.

Никель – важные отходные воды с высоким содержанием никеля освобождаются при производстве синтетического каучука, при процессах никелирования. Также никель в больших количествах освобождается во время сжигания угля, нефти.

Сточная вода с предприятий по производству разных лекарств, пестицидов, красителей может содержать важные количества ртути. Другим важным источником загрязнения ртутью считаются тепловые электростанции (которые используют как горючее уголь).

*В методах качественного и количественного определения ионов металлов используют аналитические реакции общие, частные, специфические.*

Аналитические реакции сопровождаются аналитическим сигналом (изменением окраски растворов, образованием или растворением осадка, выделением газа со специфическим запахом и т.д.).

Реакции, при которых реактив (реагент) реагирует с несколькими ионами, вызывая один и тот же видимый эффект, называют общими. Например, общей реакцией для ионов  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  является их взаимодействие с  $SO_4^{2-}$  – ионами, с которыми они образуют белые кристаллические осадки  $BaSO_4$ ,  $CaSO_4$  и  $SrSO_4$ . Реагенты которые используются для проведения общих реакций называются групповыми.

Реакции, которые характерны для двух, трех ионов называются частными, например, реакция обнаружения никеля с демитилглиоксидом, идущая с образованием ало-красного осадка, селективна на никель, но только в отсутствие иона  $Fe^{2+}$  и при  $pH = 5-10$ .

Реакции, обладающие наиболее высокой селективностью, называют специфическими. Известным примером специфической реакции может служить иод-крахмальная реакция. Специфические реакции очень важны для анализа, но число их пока не велико.

## **Оптические методы анализа**

Оптические методы анализа основаны на зависимости какого-либо оптического свойства от состава системы. Оптические свойства различаются по взаимодействию электромагнитных световых волн с частицами раствора.

Методы, основанные на поглощении электромагнитного излучения, составляют группу абсорбционных оптических методов. В зависимости от частиц, поглощающих электромагнитные волны, различают: атомно-абсорбционный анализ при поглощении световой энергии атомами вещества; молекулярно-абсорбционный анализ при поглощении света молекулами в ультрафиолетовой (спектрофотометрия), видимой (колориметрия) и инфракрасной (ИК-спектроскопия) областях спектра.

Методы, основанные на рассеянии световой энергии взвешенными в растворе частицами, составляют турбидеметрический и нефелометрический методы.

Метод, основанный на излучении, возникающем в результате выделения энергии возбужденными молекулами, является люминесцентным.

Метод, основанный на преломлении света при прохождении через раствор, является рефрактометрическим.

Метод, в котором используется плоскополяризованный свет для проведения анализа, является поляриметрическим.

### **Фотометрические методы анализа**

Фотометрические методы анализа объединяют фотоклориметрию и спектрофотометрию.

Фотоклориметрия – поглощение полихроматического (немонохроматического) света, спектрофотометрия – поглощение монохроматического света. Оба метода основаны на зависимости величины, характеризующей светопоглощение, от концентрации определяемого вещества в растворе.

В фотоколориметрии используют видимый свет, что дает анализировать окрашенные растворы, в спектрофотометрии можно анализировать неокрашенные растворы при работе в ультрафиолетовой области спектра (рис. 1).

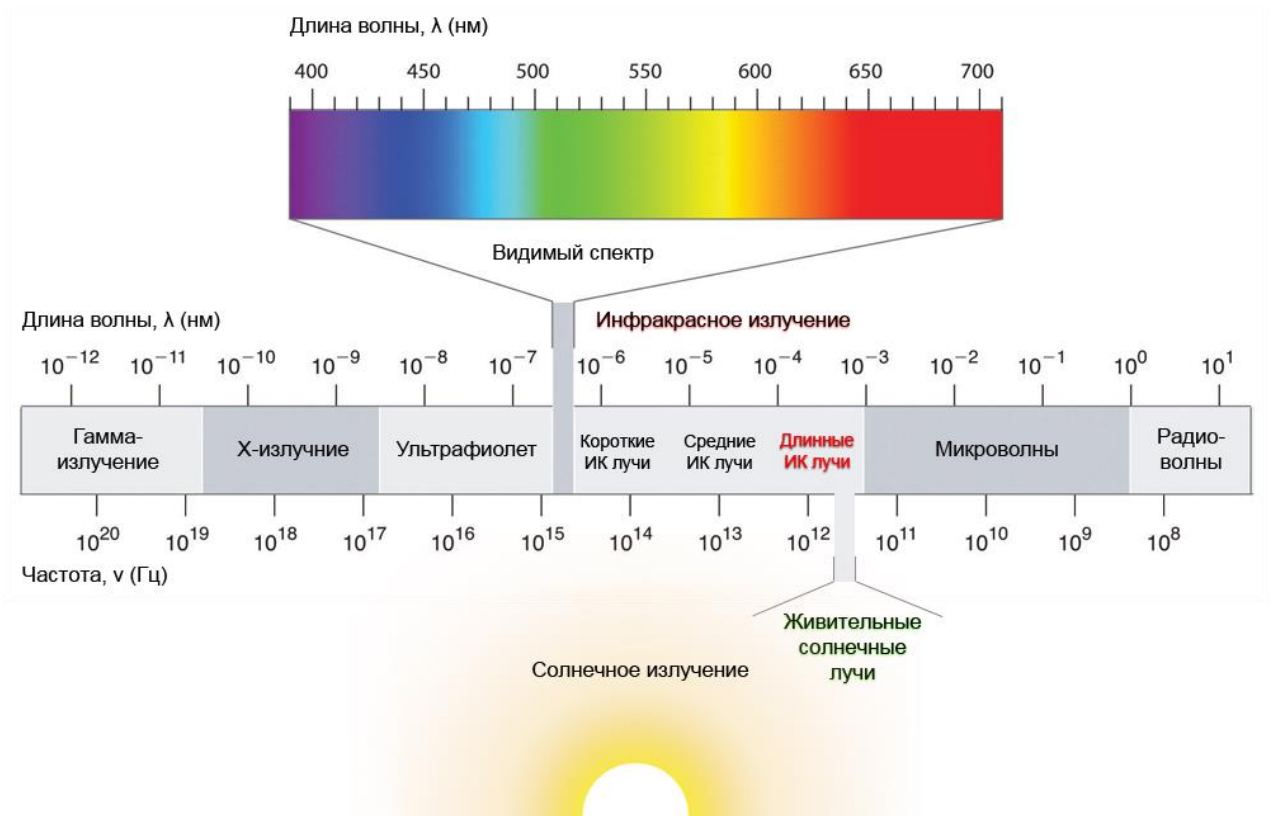


Рис 1. Спектры электромагнитного излучения.

При прохождении светового потока интенсивностью  $I_0$  через стеклянный сосуд, заполненный окрашенным раствором, происходит его ослабление (рис. 2).

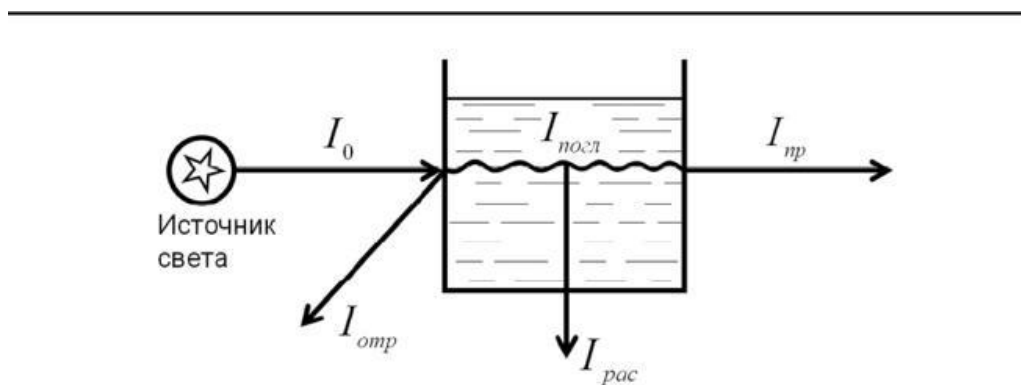


Рис 2. Прохождение светового потока через раствор.

Потеря светового потока обусловлена отражением на границе воздух-стекло и стекло и раствор ( $I_{отр}$ ), рассеянием света взвешенными в растворе частицами ( $I_{рас}$ ) и поглощением света (адсорбцией) частицами окрашенного

вещества ( $I_{\text{погл}}$ ). Следовательно, для оценки прохождения светового потока через раствор справедливо уравнение:

$$I_0 = I_{\text{отр}} + I_{\text{рас}} + I_{\text{погл}} + I_{\text{пр}},$$

где  $I_{\text{пр}}$  – интенсивность выходящего светового потока.

*Основной закон светопоглощения.* Связь между интенсивностями падающего светового потока ( $I_0$ ) и светового потока, прошедшего через поглощающую среду ( $I$ ) описывается законом Бугера-Ламберта: относительное количество поглощенного веществом света не зависит от интенсивности первоначального излучения; каждый слой равной толщины поглощает равную долю проходящего монохроматического потока излучения. Математически эта зависимость выражается следующим уравнением:

$$I = I_0 \cdot 10^{-kl}$$

$l$  – толщина поглощающего слоя;  $k$  – коэффициент поглощения, равный величине, обратной толщине поглощающего слоя, необходимой для ослабления интенсивности падающего излучения в 10 раз, т.к. если  $k = \frac{1}{l}$ , то

$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{10}$ . Таким образом, закон Бугера-Ламберта дает зависимость между

количеством поглощенной световой энергии и толщиной поглощающего слоя.

Второй закон светопоглощения дан Бером и выражает связь между интенсивностью монохроматического потока лучистой энергии и концентрацией вещества в поглощающем растворе: поглощение потока лучистой энергии прямо пропорционально числу частиц поглощающего вещества, через которое проходит поток лучистой энергии. Математическая запись закона следующая:

$$\lg \frac{I_0}{I} = k \cdot c,$$

где  $c$  – концентрация растворенного вещества, моль/дм<sup>3</sup>;  $k$  – коэффициент пропорциональности.

На основании этих двух законов сформулирован объединенный закон светопоглощения – закон Бугера-Ламберта-Бера. Он выражает зависимость интенсивности монохроматического светового потока, прошедшего через слой окрашенного раствора, от интенсивности падающего света,

концентрации окрашенного раствора и толщины слоя раствора и выражается следующим уравнением:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot l},$$

где  $c$  – концентрация вещества (моль/л);  $l$  – толщина слоя (мм);  $\varepsilon_{\lambda}$  – молярный коэффициент поглощения.

Или в логарифмическом виде:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot l.$$

Отношение  $\frac{I_0}{I}$  характеризует ослабление светового потока при прохождении через поглощающий раствор, а  $\lg \frac{I_0}{I}$  есть оптическая плотность поглощающего раствора и обозначается  $A$  (или  $D$ ).

*При соблюдении основного закона светопоглощения оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации поглощающего вещества, толщине слоя раствора и молярному коэффициенту поглощения:*

$$A = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot l$$

Из уравнения следует, что если  $c=1$  моль/л, а  $l=1$  см, то  $\varepsilon_{\lambda}=A$ , т.е. молярный коэффициент погашения представляет собой оптическую плотность раствора с концентрацией  $c=1$  моль/л при толщине слоя в 1 см. Величина молярного коэффициента зависит от длины волны проходящего света, температуры раствора и природы растворенного вещества и не зависит от толщины поглощающего слоя и концентрации растворителя. *Молярный коэффициент поглощения* отражает индивидуальные свойства вещества и является его важной оптической характеристикой. Для разных веществ молярный коэффициент имеет разную величину.

Отношение  $\frac{I_0}{I}$  называется прозрачностью или пропусканием раствора и обозначается  $T$  (transmittance):

$$T = \frac{I_0}{I} = 10^{-\varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot l}$$

Оптическая плотность и пропускание связаны между собой следующим соотношением:

$$A = 2 - \lg T$$

$A$  и  $T$  являются основными величинами, характеризующими поглощение данного раствора. В этих величинах дается градуировка приборов и, следовательно, они могут быть определены экспериментально.

Графическую зависимость величины, характеризующей степень поглощения электромагнитного излучения ( $A$ ,  $T$ ,  $\varepsilon$ ) от длины волны  $\lambda$  называют спектром поглощения. Спектры поглощения в видимой, УФ- и ИК-областях спектра являются индивидуальной характеристикой данного вещества и служат основой для качественного анализа индивидуальных соединений в их смесях с другими веществами.

При графическом изображении зависимости оптической плотности от концентрации (при постоянной толщине слоя) получается прямая линия, проходящая через начала координат при отсутствии поглощения света растворителем.

Способы определения концентрации веществ методом фотометрии.

*Метод градуировочного графика.* Измеряют оптическую плотность серии стандартных растворов с различной известной концентрацией определяемого вещества при определенной длине волны. Строят градуировочный график в координатах  $A - c$ . Измерив оптическую плотность испытуемого раствора в аналогичных условиях, по градуировочному графику находят  $c_x$ . Для получения более точных результатов при построении градуировочного графика используют метод наименьших квадратов.

*Метод сравнения* основан на сравнении оптической плотности стандартного и испытуемого растворов, приготовленных в одинаковых условиях:

$$A_{\text{ст}} = \varepsilon c_{\text{ст}} l, \quad A_x = \varepsilon c_x l,$$

$$c_x = \frac{A_x \cdot c_{\text{ст}}}{A_{\text{ст}}}.$$

*Метод добавок.* Сравняется оптическая плотность исследуемого раствора и того же раствора с добавлением  $c_a$  известного количества определяемого вещества  $c_x$ . Концентрацию исследуемого раствора рассчитывают по формуле:



$$c_x = c_a \frac{A_x}{A_{x+a} - A_x}.$$

Расчет концентрации может быть проведен по известной величине молярного коэффициента поглощения на основе измерения оптической плотности исследуемого раствора:

$$c_x = \frac{A_x}{\varepsilon l}.$$

В данной лабораторной работе ознакомимся с методикой определения фотометрического определения массовой концентрации общего железа. Метод основан на образовании с сульфосалициловой кислотой или ее натриевой солью с солями железа окрашенных комплексных соединений, причем в слабокислой среде сульфосалициловая кислота реагирует только с солями железа III (красное окрашивание), а в слабощелочной среде с солями железа II и III (желтое окрашивание).

Оптическую плотность окрашенного комплекса для железа общего измеряют при длине волны  $\lambda=425$  нм, для железа (III), при длине волны  $\lambda=500$  нм.

### **Рабочее задание**

Студент должен:

- 1) ознакомиться с теоретическими основами оптических методов анализа; устройством и принципом работы фотометром КФК-3-01;
- 3) приготовить стандартные растворы и анализируемый раствор;
- 4) провести оптические измерения стандартных растворов, и анализируемого раствора на фотометре КФК -3;
- 5) построить градуировочный график в координатах:  $A$  – концентрация аммиака;
- 6) подготовить отчет по работе.

### **Методика выполнения работы**

1. Познакомиться с устройством и принципом работы фотометра КФК-3.  
3. Подготовить фотометр к работе проводят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора.

2. Выбрать рабочие условия фотометрирования. Для этого строят спектр светопоглощения в координатах: оптическая плотность – длина волны

|                               |     |     |     |     |     |     |
|-------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Длина волны ( $\lambda$ ), нм | 400 | 450 | 470 | 500 | 550 | 600 |
| Оптическая плотность ( $A$ )  |     |     |     |     |     |     |

Дальнейшие фотометрические измерения проводят при  $\lambda$ , при которой значение оптической плотности максимально

3. Построение градуировочного графика. Готовят пять стандартных растворов, для этого в пять мерных колб емкостью  $50 \text{ см}^3$  вводят различные объемы стандартного раствора хлорида железа ( $0,01 \text{ мг/см}^3$ ): 0; 1,0; 2,0; 3,0;  $4,0 \text{ см}^3$ , затем добавляют в каждую колбу по  $1 \text{ см}^3$  раствор аммиака и  $1 \text{ см}^3$  раствора сульфосалициловой кислоты. Дистиллированной водой доводят объем жидкости в каждой колбе до метки, перемешивают.

Через 10 мин проводят фотометрический анализ, помещая в кварцевую кювету сравнения холостую пробу.

Градуировочную зависимость устанавливают в координатах: объем стандартного раствора ( $\text{см}^3$ ) (ось абсцисс  $x$ ) – оптическая плотность (ось ординат  $Y$ ).

Кюветы, в которых проводят измерения, должны быть чистыми: их тщательно промывают водой и ополаскивают дистиллированной водой, а затем небольшой порцией испытуемого раствора во избежание его разбавления. Кювету заполняют до такого уровня, чтобы поток излучения проходил целиком через слой раствора. Рабочие поверхности кювет должны перед каждым измерением тщательно протираться фланелевой салфеткой. Наличие загрязнений или капель раствора на рабочих поверхностях кюветы приводит к получению неверных результатов измерений. Кюветы устанавливают в кюветное отделение всегда в строго определенное положение, чтобы избежать ошибок, связанных с отражением и рассеиванием излучения.

Полученные величины оптических плотностей растворов вносят в таблицу:

|  |   |     |     |     |     |
|--|---|-----|-----|-----|-----|
| Объем стандартного раствора, $\text{см}^3$   | 0 | 1,0 | 2,0 | 3,0 | 4,0 |
| Концентрация ионов железа в объеме пробы, мг |   |     |     |     |     |

|                                  |  |  |  |  |  |
|----------------------------------|--|--|--|--|--|
| Оптическая<br>плотность раствора |  |  |  |  |  |
|----------------------------------|--|--|--|--|--|

Концентрация ионов железа в объеме пробы, ( $\text{мг}/\text{см}^3$ ) рассчитывается по формуле:

$$C = V \cdot 0,05 / 50$$

#### 4. Анализ образца воды на содержание ионов железа (суммарно).

Отмеряют цилиндром  $50 \text{ см}^3$  отфильтрованной анализируемой воды, помещают ее в сухую колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$ , приливают  $1 \text{ см}^3$  раствора аммиака, перемешивают, затем добавляют  $1 \text{ см}^3$  раствор сульфосалициловой кислоты и опять хорошо перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность проб на фотометре ( $\lambda = 425 \text{ нм}$ ) в кварцевых кюветах. Фотометрирование пробы необходимо повторить 2-3 раза. Далее на графике по оси абсцисс находят концентрацию ионов аммония в растворе.

Для определения концентрации ионов железа в  $\text{мг}/\text{см}^3$  используют формулу:

$$c = a \cdot 1000 / V,$$

где  $a$  – количество ионов железа в объеме пробы ( $\text{мг}$ ), найденное по градуировочному графику,  $V$  – объем пробы, взятой для определения ( $\text{см}^3$ ).

### Требования к оформлению отчета

Отчет о работе должен включать:

- название выполняемой работы,
- цель;
- перечисление оборудования и реактивов;
- краткие теоретические сведения по теме «Оптические методы анализа. Фотометрическое определение содержания ионов (суммарно) в воде»;
- порядок и ход выполнения лабораторной работы;
- вывод.

### Контрольные вопросы

1. На чем основаны фотометрические методы анализа?

2. В чем сущность закона Бугера-Ламберта-Бера? Каково математическое и графическое выражение этого закона? Какую зависимость отражает основной закон молекулярного светопоглощения?

3. Какую зависимость отражает спектр электромагнитного излучения? Что называется спектром поглощения и в каких координатах его представляют?

4. Что называется коэффициентом пропускания и оптической плотностью? В каких пределах измеряется их величина? Как рассчитывается величина оптической плотности? В каких единицах измеряется оптическая плотность?

5. Каков физический смысл молярного коэффициента светопоглощения? Какие факторы влияют на его величину?

6. Что представляют собой нулевые растворы или растворы сравнения? С какой целью их используют? Как выбирают длину волны при фотометрическом титровании?

7. Какие основные методы определения концентрации используют в фотометрии?

8. Какие аналитические сигналы используют в спектральных методах анализа? Как классифицируются спектральные методы анализа по природе частиц анализируемого вещества?

9. Какие спектральные методы анализа обладают самой высокой чувствительностью?

10. Что такое электромагнитное излучение? Назовите оптический диапазон электромагнитного излучения и укажите его составляющие. Какое излучение называется монохроматическим?

11. Чему равны оптическая плотность и светопропускание, если исследуемый раствор не поглощает свет? Чему равны оптическая плотность и светопропускание если исследуемый раствор полностью поглощает свет?

12. Что является критерием оценки чувствительности спектрофотометрических методов?

13. Какие источники излучения используют в спектрофотометрии?

14. В чем преимущество спектрофотометрии по сравнению с фотоклориметрией?

15. Какие методы определения содержания вещества используют в оптических методах анализа? В чем сущность метода градуировочного графика?