



Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут”

Курс лекцій з дисципліни
“Прецизійні методи аналізу неорганічних
речовин”

ЛЕКЦІЯ

6

Розробник: ст. викл. каф. ТНУ та ЗХТ
Обушенко Т.І.

Анализ смеси веществ

С помощью абсорбционного анализа можно одновременно определять концентрацию нескольких веществ в растворе при условии, что спектры их поглощения различаются по форме. Если компоненты смеси не взаимодействуют между собой, то измеряемая оптическая плотность будет представлять сумму оптических плотностей компонентов (поскольку A есть величина аддитивная).

В случае двухкомпонентной системы (вещества A и B) для любой длины волны:

$$A_{см} = A_A + A_B = \epsilon_A \cdot C_A \cdot l + \epsilon_B \cdot C_B \cdot l$$

Измеряя D при двух длинах волн и зная молярные коэффициенты поглощения обоих компонентов при этих длинах волн, можно определить концентрации обоих веществ из системы двух уравнений:

$$A^{\lambda 1} = \varepsilon_A^{\lambda 1} \cdot C_A \cdot l + \varepsilon_B^{\lambda 1} \cdot C_B \cdot l,$$

$$A^{\lambda 2} = \varepsilon_A^{\lambda 2} \cdot C_A \cdot l + \varepsilon_B^{\lambda 2} \cdot C_B \cdot l.$$

Решение этой системы уравнений дает следующие выражения для концентрации веществ:

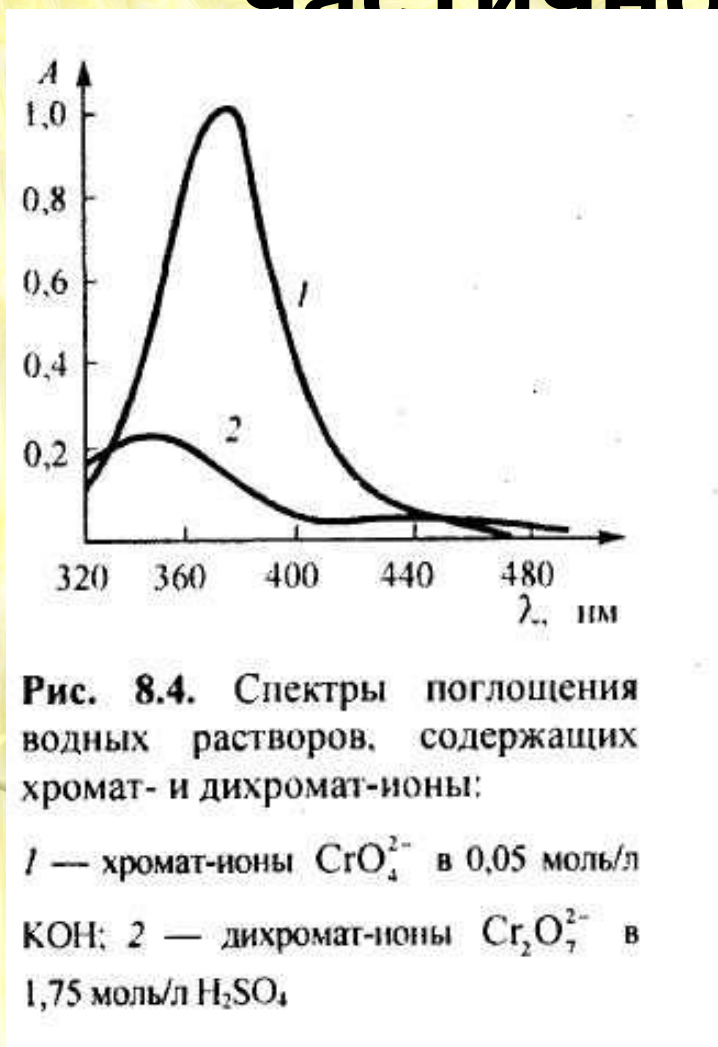
$$C_A = \frac{A^{\lambda 1} \cdot \varepsilon_B^{\lambda 2} - A^{\lambda 2} \cdot \varepsilon_B^{\lambda 1}}{\varepsilon_A^{\lambda 1} \cdot \varepsilon_B^{\lambda 2} - \varepsilon_A^{\lambda 2} \cdot \varepsilon_B^{\lambda 1}},$$

$$C_B = \frac{A^{\lambda 2} \cdot \varepsilon_A^{\lambda 1} - A^{\lambda 1} \cdot \varepsilon_A^{\lambda 2}}{\varepsilon_A^{\lambda 1} \cdot \varepsilon_B^{\lambda 2} - \varepsilon_A^{\lambda 2} \cdot \varepsilon_B^{\lambda 1}}.$$

Выбранные длины волн λ_1 и λ_2 должны быть такими, чтобы молярные коэффициенты поглощения компонентов смеси при этих длинах волн различались максимально, т.е. чтобы при λ_1 $\epsilon_A \gg \epsilon_B$ (поглощает свет преимущественно компонент А), а при λ_2 $\epsilon_B \gg \epsilon_A$ (поглощает свет преимущественно компонент В). Это условие часто, но не всегда, выполняется, если λ_1 и λ_2 соответствуют максимумам поглощения компонентов. Чем дальше расставлены максимумы и чем они резче выражены, тем выше точность определения концентраций.

В случае, если молярные коэффициенты экстинкции неизвестны, их следует определить, измерив оптические плотности стандартных растворов известной концентрации для каждого из компонентов при λ_1 и λ_2 .

Спектры перекрываются частично



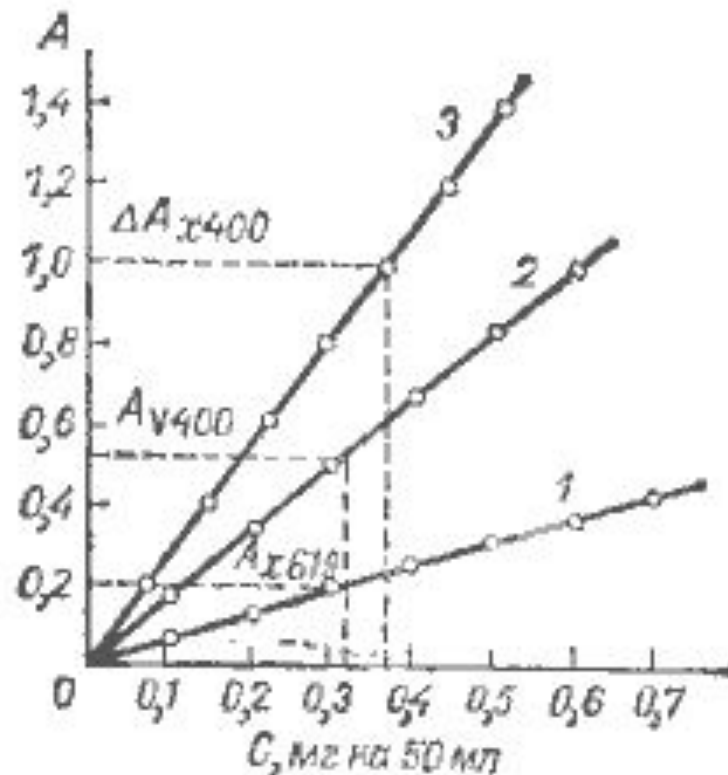
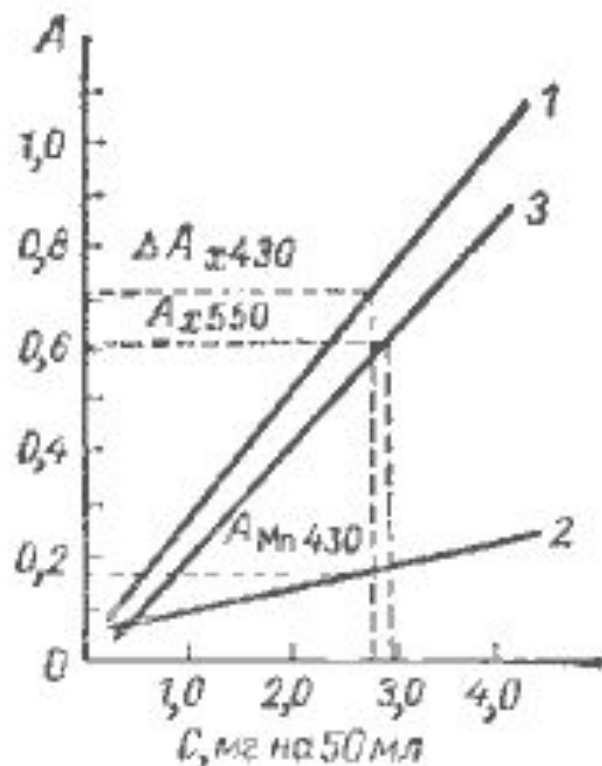
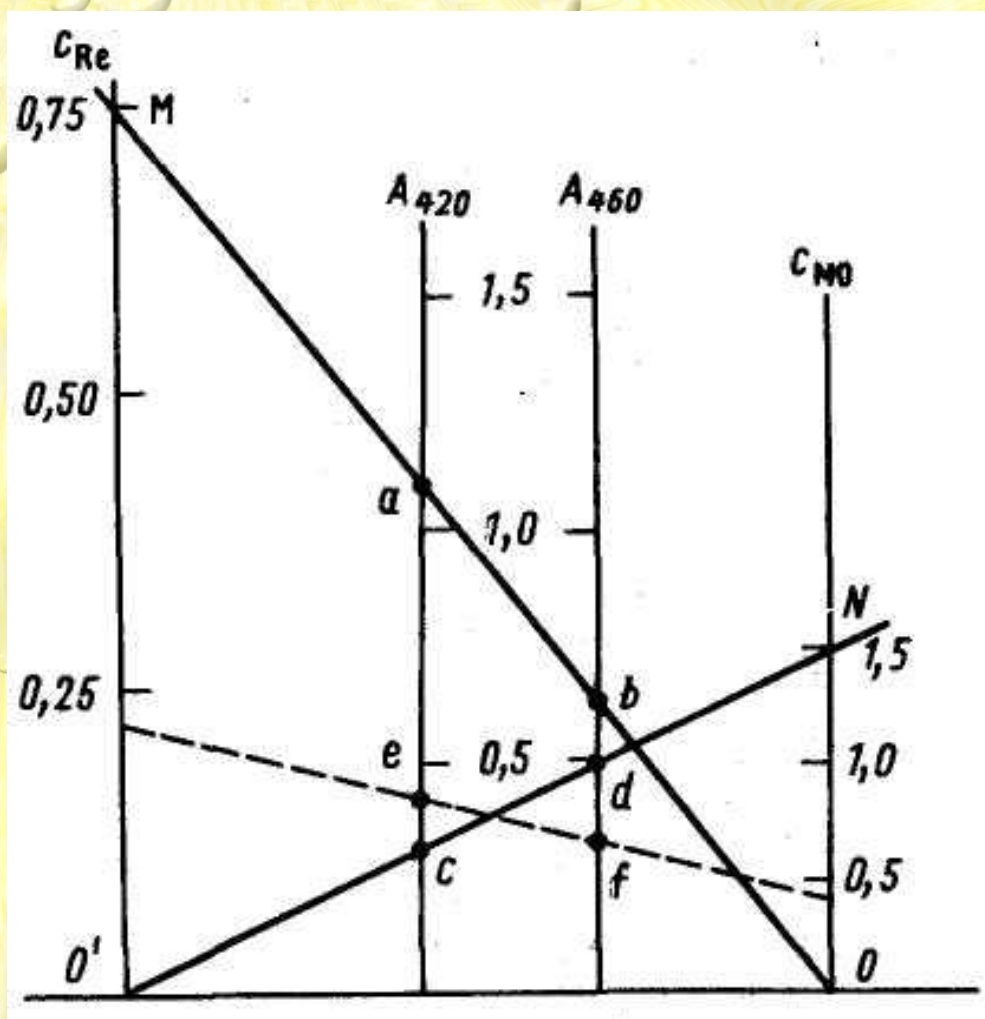


Рис.1 Градуировочный график для определения концентраций хрома и марганца при их совместном присутствии: 1 – для определения хрома при 430 нм; 2 – для определения перманганат-иона при 430 нм; 3 – для определения марганца при 550 нм.

Рис.2 Градуировочный график для определения концентраций ванадия и титана при их совместном присутствии: 1 – для определения ванадия при 619 нм; 2 – для определения ванадия при 400 нм; 3 – для определения титана при 400 нм.

Решение уравнений Фирордта можно провести графически с помощью номограмм, например номограммы Савойи. В качестве примера на рис. 3 приведена номограмма Савойи для одновременного определения рения и молибдена в виде тиоцианатных комплексов. Для получения комплексов к раствору рения (IV) и молибдена (V) добавляют тиоцианат калия KNCS и хлорид олова (II) в солянокислой среде. Максимумы спектров поглощения тиоцианата рения (420 нм) и тиоцианата молибдена (460 нм) близки, и спектры поглощения обоих соединений перекрываются.



$$C_{\text{Re}} = 0,75 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$$

$$C_{\text{Mo}} = 1,5 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$$

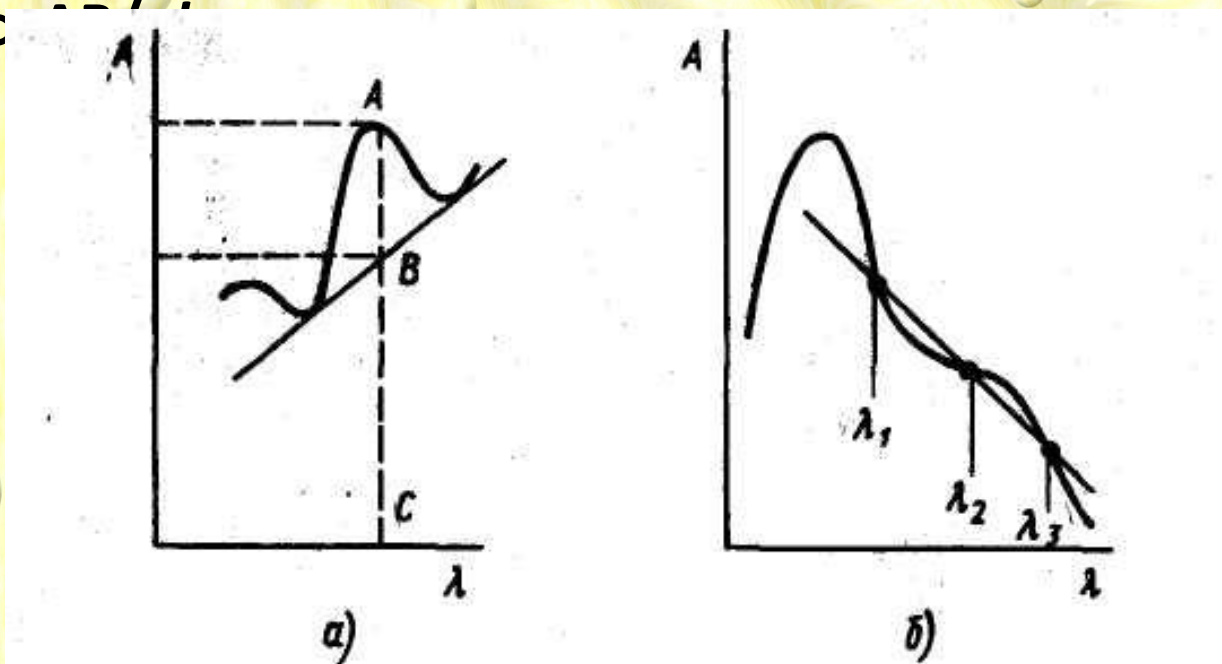
Рис. 3 Номограмма Савойи для одновременного определения рения и молибдена в виде тиоционатных комплексов

Определение вещества в присутствии примесей

Если в многокомпонентной системе нужно определить только один компонент, то все остальные компоненты называют *примесями*, составляющими фон. При этом концентрация примеси может быть и минимальной и очень большой. В последнем случае примесь называют *основой*. Например, при определении никеля в стали железо является основой.

Многие методы предполагают предварительное отделение мешающих компонентов или выделение определяемого компонента. В ряде случаев можно провести спектрофотометрический анализ без отделения примесей, используя метод добавок (см. ранее), метод базисной линии, метод Аллена и др.

Метод базисной линии основан на снятии спектра поглощения исследуемого вещества и проведении прямой линии между минимумами оптической плотности (или максимумами пропускания) (рис. 4, а). Принимают отрезок *AB* за оптическую плотность определяемого вещества, а отрезок *BC*—за оптическую плотность фона. Концентрацию определяемого вещества рассчитывают по закону Бугера—Ламберта—Бера:



Метод Аллена основан на измерении оптической плотности исследуемого раствора при трех длинах волн: λ_1 , λ_2 и λ_3 , равноотстоящих друг от друга (см. рис. 4, б). Концентрацию определяемого вещества вычисляют по формуле:

$$c = (2 \cdot A_{\lambda_2} - A_{\lambda_1} - A_{\lambda_3}) / ((2 \cdot \epsilon_{\lambda_2} - \epsilon_{\lambda_1} - \epsilon_{\lambda_3}) \cdot l)$$

Для использования метода необходимо знать молярные коэффициенты поглощения определяемого вещества при λ_1 , λ_2 и λ_3 . Условием применимости метода является линейный характер поглощения примеси в интервале длин волн.

Исследование химических систем спектрофотометрическими методами

Характерное поглощение цвета частицами в растворах открывает широкие возможности для изучения химических систем, основанных на оценке изменений оптических характеристик растворов в результате сдвига химического равновесия под влиянием различных факторов. Спектрофотометрические измерения позволяют определить число поглощающих компонентов смеси, состав образующихся в растворах соединений, константы химических равновесий, в том числе константы диссоциации кислот и оснований и константы устойчивости комплексных соединений.

Определение числа компонентов

При исследовании химических систем неизвестного состава важно знать, сколько компонентов – один или несколько – входит в ее состав. Если система однокомпонентна, то должны выполняться следующие условия:

1) отношение оптических плотностей одного и того же раствора при любых двух длинах волн постоянно, поскольку $c \neq \text{const}$:

$$A_{\lambda_1} : A_{\lambda_2} = \varepsilon_{\lambda_1} c l : \varepsilon_{\lambda_2} c l = \varepsilon_{\lambda_1} : \varepsilon_{\lambda_2} = \text{const};$$

2) отношение оптических плотностей двух растворов с разной концентрацией при любой длине волны постоянно, поскольку $\varepsilon \neq \text{const}$:

$$A_1 : A_2 = \varepsilon c_1 l : \varepsilon c_2 l = c_1 : c_2 = \text{const};$$

Определение числа компонентов

3) отношение оптических плотностей данного раствора к средней оптической плотности A всех других растворов с разной концентрацией при любой длине волны постоянно:

$$A_1 : A = c_1 : c = \text{const};$$

4) график зависимости A_1 от $(c_1 : C)A$ представляет собой прямую, проходящую через начало координат;

5) в координатах $\lg A - \lambda$ спектры любых двух растворов сдвинуты относительно друг друга на постоянную величину

Определение состава комплексных соединений

Для определения стехиометрии комплексных соединений наиболее распространены методы изомолярных серий и молярных отношений.

***Метод изомолярных серий* заключается в приготовлении серии растворов с переменными концентрациями центрального иона и лиганда, при этом их суммарная концентрация в каждом растворе должна оставаться одной и той же. Измеряют оптическую плотность растворов при выбранной длине волны (обычно в максимуме поглощения комплекса) относительно соответствующих холостых растворов.**

На графике по оси ординат откладывают оптическую плотность, по оси абсцисс – молярные доли компонентов в растворах (рис.5, а, б). При соотношении молярных долей компонентов, равных стехиометрическому соотношению в комплексе, на графике будет максимум.

Экстраполяцией правой и левой ветвей кривой до точки пересечения находят точное соотношение центрального иона и лиганда в комплексном соединении.

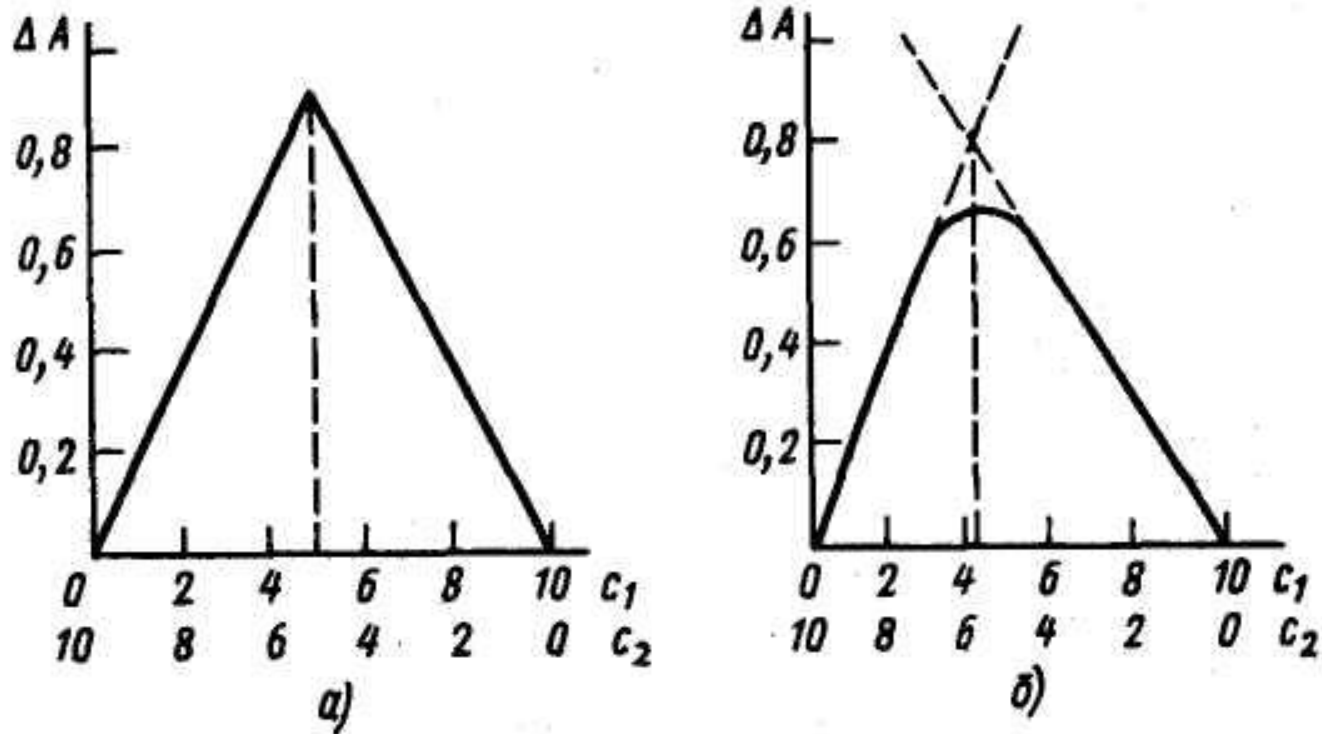


Рис. 5 Определение соотношения компонентов в комплексе методом изомолярных серий:
а - соотношение компонентов 1:1; б - 1:2

Чем менее устойчив комплекс, тем более сглажен максимум на кривой. Метод дает хорошие результаты при соотношениях компонентов в комплексе 1:1, 1:2, 2:1, при больших отношениях труднее найти максимум из-за наложения поглощения разных форм комплексов.

Для определения состава трехкомпонентной системы методом изомолярных серий готовят две серии растворов. В первой серии концентрация одного из компонентов (например, X) остается постоянной, а концентрации двух других (Y и Z) меняются, но так, что суммарная концентрация всех трех компонентов постоянна. Во второй серии концентрация компонента Y постоянна, а концентрации X и Z меняются, но суммарная концентрация по-прежнему остается той же.

Далее строят диаграмму в виде треугольника, откладывая по сторонам соотношение компонентов в растворах, например по стороне XY соотношение компонентов X и Y (рис. 6). На диаграмму наносят значения оптических плотностей растворов обеих серий в узлы сетки, соответствующие растворам с разным соотношением компонентов. Затем соединяют точки с одинаковыми значениями A линией, называемой изохромой. Наличие замкнутой изохромы свидетельствует об образовании в растворах какого-то соединения.

Для установления соотношения компонентов в этом соединении делают разрезы диаграммы: проводят перпендикуляры из углов к сторонам треугольника, например XO , и строят графики зависимости оптической плотности от соотношения компонентов в каждой точке на перпендикуляре. При этом получают кривые изомолярных серий, аналогичные приведенным на рис. 5. По этим кривым определяют соотношения компонентов. Например, разрез по перпендикуляру XQ дает соотношение компонентов $Z:Y$.

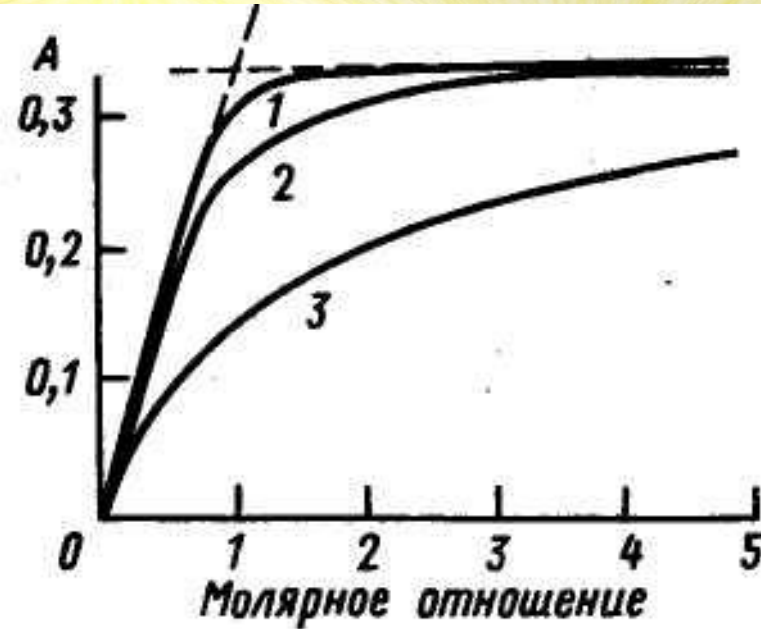
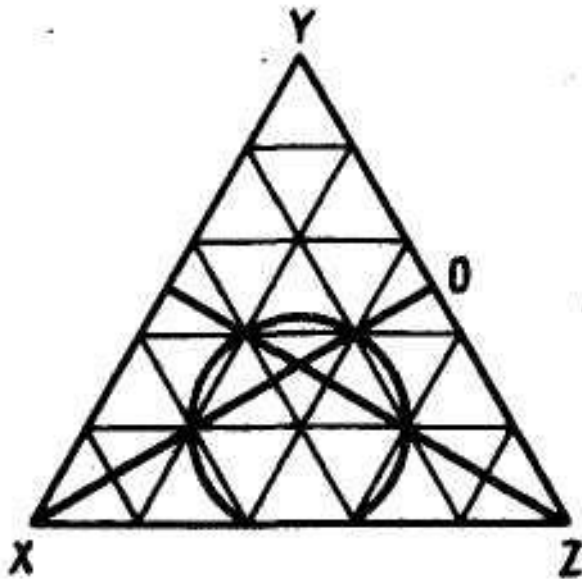


Рис. 6 Диаграмма оптических плотностей трехкомпонентной системы

Рис. 7 Определения соотношения компонентов плотностей в комплексном соединении методом молярных отношений

1- комплекс устойчив;
2,3-комплексы неустойчивы

Метод молярных отношений заключается в том, что измеряют оптические плотности раствора с переменной концентрацией одного из компонентов и постоянной для всех других. Строят график зависимости оптической плотности от отношения концентраций компонентов в растворе. Кривая состоит из двух прямолинейных отрезков, пересекающихся в точке, для которой молярное отношение отвечает составу соединения. Точка перегиба не всегда отчетлива (трудно провести экстраполяцию прямолинейных участков) вследствие диссоциации комплекса. Поэтому метод применим для сравнительно устойчивых соединений (рис. 7).