



Київський національний університет
імені Тараса Шевченка

**ФОТОМЕТРИЧНІ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ
МЕТОДИ АНАЛІЗУ.
ПИТАННЯ ТА ЗАДАЧІ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЮ**

Для студентів 4 курсу хімічного факультету
спеціалізацій “Аналітична хімія” та
“Хімічний контроль навколишнього середовища”

Запорожець О.А., Зінько Л.С.

Запорожець О.А., Зінько Л.С.

Фотометричні та люмінесцентні методи аналізу. Питання та задачі для самоконтролю. Для студентів 4 курсу хімічного факультету спеціалізацій “Аналітична хімія” та “Хімічний контроль навколишнього середовища” .- К.: ВПЦ «Київський університет», 2006. – 50 с.

Рецензенти: Зуй М.Ф., к.х.н., доц.

Куліченко С.А., к.х.н., доц.

Затверджено Вченою радою хімічного факультету 13.09.2006 р., протокол № 1

Вступ

Методи аналізу, що базуються на поглинанні енергії світла молекулами речовини складають групу абсорбційних оптичних методів, що широко використовуються на практиці. Залежно від типу часток, що поглинають, та способу трансформування енергії збудження розрізняють: атомно-абсорбційний аналіз, турбідиметрію, нефелометрію, молекулярний абсорбційний (спектрофотометрія, фотометрія, ІЧ-спектроскопія) та люмінесцентний аналіз. Останні два методи об'єднують в одну групу – методи молекулярної спектроскопії. Широке застосування методів молекулярної спектроскопії в аналітичній практиці обумовлено такими важливими особливостями: а) широкий асортимент методів (розроблено серії методик для визначення переважної більшості металів та неметалів, а також ряду органічних сполук); б) висока чутливість (можливість визначення ряду сполук на рівні $n \cdot 10^{-7}$ моль/л) та вибірковість визначення; в) задовільна точність аналізу мікрокомпонентів (відносна похибка визначення зазвичай не перевищує 1-3 %); г) не висока вартість обладнання та простота у виконанні аналізу. Можливість автоматизації вимірювання та застосування для безперервного контролю забруднення повітря та води, а також контролю промислових процесів.

Останнім часом все більшого значення в аналітичній практиці набувають методи твердофазної спектрофотометрії та спектроскопії дифузного відбиття, і особливо із застосуванням, так званих твердофазних реагентів (ТР) – сорбентів, модифікованих аналітичними реагентами. Зростання інтересу до цих методів обумовлено їх високою чутливістю, вибірковістю, екологічною безпечністю та придатністю для застосування безпосередньо на місці відбору проби.

Навчальним планом хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка для студентів 4-го курсу кафедри аналітичної хімії передбачено лекційний курс (36 години), лабораторний практикум (46 годин) та самостійна робота (18 годин) з методів молекулярної спектроскопії. У зв'язку із практичною відсутністю сучасних підручників та навчальних посібників із цієї дисципліни, написаних українською мовою, основним джерелом для вивчення курсу є лекційний матеріал. Дана методична розробка, що включає 169 запитання та 192 розрахункові задачі з основних розділів методів молекулярної спектроскопії, має сприяти кращому засвоєнню студентами теоретичних та практичних основ дисципліни.

Тема 1

Природа світла, взаємодія речовин з ЕМВ

1. Наведіть загальну схему взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням (ЕМВ). Які процеси можна пояснити, виходячи з хвильової природи ЕМВ, а які – виходячи з корпускулярної? Рівняння Планка.
2. Дайте визначення довжини хвилі та частоти, хвильового числа. Одиниці їх вимірювання. Як пов'язані між собою ці величини?
3. Джерела збудження спектрів.
4. На що витрачається енергія поглиненого речовиною електромагнітного випромінювання?
5. Спектри випромінювання та поглинання речовин в атомарному та конденсованому стані.
6. Які типи переходів у молекулі викликані поглинанням ультрафіолетового, видимого та ІЧ випромінювання?
7. Представте графічно залежності $A=f(C)$, $T=f(C)$, $\varepsilon=f(C)$, $A=f(\ell)$, $T=f(\ell)$, $\varepsilon=f(\ell)$.
8. Зобразіть схематично спектр поглинання забарвленої сполуки з одним центром поглинання у функції λ та хвильових чисел.
9. Основні характеристики смуги поглинання речовини у розчині (напівширина смуги поглинання a та λ_{\max}).
10. Зобразіть схематично спектр поглинання сполуки з кількома центрами поглинання. Як залежить форма спектру поглинання сполуки від координатної сітки?
11. Як залежить спектр поглинання розчиненої речовини від природи розчинника. Відповідь аргументуйте.
12. Електромагнітні хвилі якого діапазону називають видимим світлом?
13. На які основні спектральні ділянки розкладається видиме світло при проходженні крізь призму?
14. Для якого діапазону довжин хвиль (синього чи червоного) показник заломлення є більшим?
15. Наведіть схематично, як взаємодіють зі світлом чорне та біле (прозорі й непрозорі) тіла.
16. Поясніть терміни: додатковий колір, поглиблення кольору, підвищення кольору, батохромний зсув, гіпсхромний зсув, гіперхромний і гіпохромний ефекти.

Задачі

1. У який колір забарвлені розчини, що поглинають ЕМВ у діапазоні: а) 470 – 500 нм; б) 550 – 580 нм; в) 420 – 470 нм.
2. Водні розчини індикатора метилового фіолетового при різних рН забарвлені у різний колір: жовтий (рН 0,13), зелений (рН 0,5), синій (рН

1,5), фіолетовий (рН 3,0). Які світлофільтри використовують при вимірюванні оптичної густини цих розчинів?

3. Розрахуйте та запишіть у таблицю дані, яких не вистачає. $h=6,6262 \cdot 10^{-34}$ Джс; $c=2,9979 \cdot 10^8$ м/с

λ , нм	ν , Гц	$\bar{\nu}$, см ⁻¹	ΔE , Дж	Спектральний колір	Додатковий колір
410	?	?	?	?	?
?	?	16000	?	?	?
560	?	?	?	?	?
?	?	23200	?	?	?
600	?	?	?	?	?
450	?	?	?	?	?
?	?	20500	?	?	?
650	?	?	?	?	?
?	?	17250	?	?	?
590	?	?	?	?	?

5. Cr(III) окиснюють до Cr(VI) пероксидом гідрогену у лужному середовищі. Напишіть рівняння реакції та вкажіть, світлофільтр якого кольору слід обрати для фотометрування продукту реакції.
6. Cr(III) окиснюють до Cr(VI) персульфатом амонію у кислому середовищі. Напишіть рівняння реакції та вкажіть, світлофільтр якого кольору слід обрати для фотометрування продукту реакції.
7. Mn²⁺ окиснюють у кислому середовищі. Напишіть рівняння реакції та вкажіть, світлофільтр якого кольору слід обрати для фотометрування продукту реакції.
8. Розрахуйте та запишіть у таблицю дані, яких не вистачає. $h=6,6262 \cdot 10^{-34}$ Джс; $c=2,9979 \cdot 10^8$ м/с

λ , нм	ν , Гц	$\bar{\nu}$, см ⁻¹	ΔE , Дж
400	?	?	?
?	?	36000	?
560	?	?	?
?	?	28000	?
430	?	?	?
?	?	42000	?

6. Cu(II) визначають у формі комплексу з амоніаком. Напишіть рівняння реакції та вкажіть, у якій спектральній області поглинає речовина. Який світлофільтр слід обрати для фотометрування розчину?
7. Fe(III) визначають за реакцією з SCN⁻. Напишіть рівняння реакції та вкажіть, який світлофільтр слід обрати для фотометрування розчину.

Тема 2

Кількісні закони методів молекулярної спектроскопії

1. Закон Бугера-Ламберта-Бера.
2. Оптична густина розчину, світлопропускання розчину (рівняння зв'язку між ними).
3. Молярний коефіцієнт поглинання речовини.
4. Питомий коефіцієнт поглинання речовини.
5. Відхилення від основного закону світлопоглинання: істинні, інструментальні, хімічні, внаслідок процесів асоціації-дисоціації та полімеризації. Наведіть приклади.
6. Кількісна оцінка відхилення від закону Бугера-Ламберта-Бера у випадку розбавлення розчину комплексу складу 1:1 середньої та малої стійкості за відсутності надлишку реагенту.
7. Виведіть формулу для розрахунку відхилення від основного закону поглинання у випадку розбавлення розчину комплексу складу 1:1 середньої та малої стійкості при p -кратному надлишку реагенту.
8. Доведіть, що будь-яка лінійна комбінація оптичних густин при декількох довжинах хвиль, при яких поглинання досліджуваної речовини підкоряється основному закону світлопоглинання, пропорційна концентрації речовини в розчині.
9. Виведіть рівняння, що зв'язує пропускання суміші речовин з парціальним пропусканням кожного компонента суміші.
10. Закон адитивності оптичних густин.

Задачі

1. Користуючись даними, розрахуйте величини, яких не вистачає в таблиці:

A	$\varepsilon, 10^4 \text{ л см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	$l, \text{ см}$	C	Mr, г/моль
?	3,7	2	1,20 мкг/мл	325
0,345	?	1	$4,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л	-
0,634	2,98	2	? мкг/мл	184

2. Розрахуйте та запишіть у таблицю дані, яких не вистачає.

№	$\varepsilon, 10^4 \text{ л см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$	A	T	$l, \text{ см}$	C, 10^{-5} M
1.	0,7	?	0,65	5	?
2.	?	0,603	?	1	1,5
3.	-	?	69,3 %	-	-
4.	?	0,679	?	1	2,0
5.	?	?	0,59	5	5,0
6.	-	?	87,3%.	-	-
7.	2,8	0,440	?	2	?
8.	3,5	?	0,81	3	?
9.	?	?	0,59	5	5,0
10.	2,3	0,445	?	2	?

№	$\epsilon, 10^4$ $\text{л см}^{-1} \text{ моль}^{-1}$	A	T	$l, \text{ см}$	C, 10^{-5} М
11.	4,0	?	0,73	3	?
12.	?	0,679	?	1	2,0
13.	?	?	0,59	5	5,0
14.	-	?	87,3%.	-	-
15.	-	0,400	?	-	-

- Оптична густина розчину індикатора дорівнює 0,597 при $l=1,00$ см. Визначити процентний вміст індикатора, якщо його молекулярна маса дорівнює 200 г/моль ($\epsilon=2 \cdot 10^4 \text{ л см}^{-1} \text{ моль}^{-1}$), а густина розчину становить $1,00 \text{ г/см}^3$.
- Оптична густина $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л розчину речовини при $\lambda=450$ нм дорівнює 0,678 (товщина поглинаючого шару $l=5,0$ см). Розрахуйте молярний коефіцієнт поглинання сполуки. Яку оптичну гуστину матиме розчин в 3 рази більшої концентрації, якщо товщину поглинаючого шару зменшити у 5 разів?
- Молярний коефіцієнт поглинання водорозчинного комплексу нікелю з диметилглюксимом при $\lambda=470$ нм становить $1,30 \cdot 10^4 \text{ л см}^{-1} \text{ моль}^{-1}$. Розрахуйте: а) оптичну гуστину розчину комплексу, якщо в 1,00 мл міститься 1 мкг Ni, $l=1,00$ см; б) концентрацію Ni в розчині (мкг/мл), якщо $l=3,0$ см, а $A=0,190$.
- Оптична густина $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л розчину речовини при $\lambda=450$ нм дорівнює 0,696 (товщина поглинаючого шару $l=5,0$ см). Розрахуйте молярний коефіцієнт поглинання сполуки. Яку оптичну гуστину матиме розчин в 5 разів меншої концентрації при $l=2,0$ см?
- Розрахуйте молярний коефіцієнт світлопоглинання тіоціанатного комплексу феруму (III), якщо оптична густина розчину, 100,0 мл якого містить 56 мкг феруму (III), дорівнює 0,315 ($l=5,0$ см).
- При визначення Fe у формі комплексу з сульфосаліциловою кислотою складу 1:1 пропускання розчину, що містить 0,115 мг металу в 25,00 мл розчину, дорівнює 54,5 % при товщині поглинаючого шару $l=2,0$ см. Розрахуйте молярний коефіцієнт поглинання комплексу. (Відповідь: $\epsilon=1,60 \cdot 10^3 \text{ л см}^{-1} \text{ моль}^{-1}$)
- Пропускання водного розчину з концентрацією речовини 37,5 мкг/мл, виміряне в кюветі з $l=1,00$ см при $\lambda=480$ нм становить 54,5 %. Розрахуйте питомий коефіцієнт поглинання речовини. (Примітка: при розрахунку $E_{1\text{см}}^{1\%}$ слід враховувати процентний вміст речовини у розчині. Відповідь: $E_{1\text{см}}^{1\%} = 70,3$)
- Розчин з вмістом барвника 1,0 мг/л пропускає 80,05 % світла при $\lambda=436$ нм в кюветі з $l=1,00$ см. Розрахуйте: а) пропускання (T) у кюветі з $l=5,0$ см; б) товщину кювети, при якій пропускання розчину при збільшенні концентрації вдвічі не змінюється ($T=80,05$ %); в) оптичну гуστину

розчину, що містить 2,0 мг барвника в 100,0 мл розчину, в кюветі з $l=0,50$ см; г) концентрацію барвника в розчині (мг/л), при якій пропускання світла в кюветі з $l=0,50$ см становить 50,0%. (Відповідь: а) $T=32,8$ %; б) $l=0,50$ см; в) $A=0,192$; г) $C=31,1$ мг/л.)

11. Молярний коефіцієнт поглинання комплексу алюмінію з 8-оксихіноліном $(Al(Ox)_3)$ в хлороформі при $\lambda=395$ нм дорівнює $6,7 \cdot 10^3$ л·см⁻¹·моль⁻¹. Розрахуйте: а) при якій товщині шару хлороформного розчину, що містить 1,62 мкг/мл комплексу, оптична густина дорівнює 0,201; б) величину пропускання $2,50 \cdot 10^{-5}$ М розчину комплексу в хлороформі при $l=3,0$ см; в) концентрацію алюмінію (мг/мл) в хлороформному розчині комплексу, якщо $A=0,213$ в кюветі з $l=2,0$ см. $A,(Al)=26,98$ г/моль. (Відповідь: а) $l=0,50$ см; б) $T=31,4$ %; в) $C=0,43$ мг/мл).

12. Пропускання розчину Br_2 в CCl_4 при $\lambda=436$ нм в кюветі з $l=2,0$ см становить:

C, мг/мл	0,032	0,101	0,190	0,320	0,532	0,829
T, %	84,0	57,0	34,5	16,5	5,0	1,0

Чи підкоряється світлопоглинання розчинів основному закону світлопоглинання? Розрахуйте пропускання розчину Br_2 з концентрацією $1,50 \cdot 10^{-3}$ моль/л ($l=1,0$ см) та значення молярного коефіцієнта поглинання Br_2 у CCl_4 при $\lambda=436$ нм. $M,(Br_2) = 159,81$ г/моль. (Відповідь: $T=51,2$ %; $\epsilon=1,93 \cdot 10^2$ л·см⁻¹·моль⁻¹)

13. Концентрація Ni(II) у розчині визначають за поглинанням його водорозчинного комплексу з диметилглюксимом ($\epsilon_{470} = 1,30 \cdot 10^4$ л·см⁻¹·моль⁻¹). Аліквоту розчину вміщують у колбу ємністю 50,0 мл, додають реагенти, доводять об'єм до мітки і фотометрують із застосуванням СФ, що реєструє оптичну густина (A) в межах 0,01 - 1,00 та кювет з $l=1,00$ та $l=3,0$ см. Оцініть діапазон визначуваних концентрацій (мкг/мл), якщо для відбору аліквоти використовують піпетки 1,00; 2,00; 5,00; 10,0; 15,0; 20,0 мл. (Відповідь: $C_{min}=0,03$ мкг/мл, $C_{max}=225$ мкг/мл).

14. Концентрацію *l*-нітроаніліну в метанолі визначають спектрофотометричним методом при $\lambda=368$ нм ($\epsilon_{368}=1,46 \cdot 10^4$ л·см⁻¹·моль⁻¹). Фотометрування здійснюють на сучасному спектрофотометрі, що реєструє A в межах 0,01-2,00, з набором кювет від 0,1 см до 10,0 см. Розрахуйте інтервал визначуваних концентрацій *l*-нітроаніліну (мг/мл) в метанолі, якщо $M(C_6H_6N_2O_2)=138,1$ г/моль. (Відповідь: $C_{min}=1,0 \cdot 10^{-5}$ мг/мл, $C_{max}=2,0$ мг/мл).

15. Метанольний розчин містить 0,0325 г *l*-нітроаніліну масою в 50,0 мл. Аліквотну частину розчину 1,00 мл розбавили метанолом у мірній колбі ємністю 100,0 мл і виміряли оптичну густина отриманого розчину при $\lambda=368$ нм у кюветі з $l=1,00$ см. Розрахуйте молярний та питомий ($E_{1cm}^{1\%}$) коефіцієнт поглинання *l*-нітроаніліну в метанолі при вказаній λ , якщо оптична густина розчину дорівнює 0,802. $M(C_6H_6N_2O_2)=138,1$ г/моль; $\rho(CH_3OH)=0,792$ г/см³. (Відповідь: $\epsilon=1,70 \cdot 10^4$ л·см⁻¹·моль⁻¹, $E_{1cm}^{1\%} = 9,77 \cdot 10^2$).

16. ГДК фенолу (C_6H_5OH) у природній воді дорівнює 0,001 мг/л. Для визначення фенолів у стічних водах виробництва формальдегідних смол відібрали 200,0 мл води і екстрагували фенол 10,0 мл органічного розчинника. До екстракту додали 0,1 мл аміноантипірину (змінюю об'єму при цьому можна знехтувати), з яким феноли утворюють забарвлені сполуки, що характеризуються $\varepsilon_{460}=8,2 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Оптична густина отриманого розчину, виміряна при $\lambda=460 \text{ нм}$ і $l=1,0 \text{ см}$ дорівнює 0,152. Чи можна спускати таку стічну воду в природну водойму? (Відповідь: не можна)
17. ГДК фенолу (C_6H_5OH) в природній воді становить 0,001 мг/л. Для визначення фенолів у стічних водах виробництва формальдегідних смол відібрали 500 мл води і екстрагували фенол 20 мл органічного розчинника. До екстракту додали 1,0 мл розчину аміноантипірину, з яким феноли утворюють забарвлені сполуки, що характеризуються $\varepsilon_{460}=8,2 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Оптична густина отриманого розчину в кюветі з $l=5,0 \text{ см}$ дорівнює 0,010. Чи можна спускати таку стічну воду в природну водойму? (Відповідь: можна)
18. Наважку сплаву масою 0,3678 г розчинили і розбавили водою до 250,0 мл. Аліквотну частину розчину (50,0 мл) обробили амоніаком та розбавили вдвічі. Оптична густина розчину дорівнює 0,450 ($l=1,00 \text{ см}$, $\varepsilon_{620}=1,2 \cdot 10^2 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$). Визначити процентний вміст міді у сплаві. (Відповідь: 32,41 %)
19. Наважку сплаву масою 0,3802 г розчинили і розбавили водою до 50,0 мл. Аліквотну частину розчину об'ємом 2,50 мл обробили амоніаком та довели до мітки у колбі ємністю 25,0 мл. Оптична густина розчину дорівнює 0,450 ($l=1,00 \text{ см}$, $\varepsilon_{620}=120 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$). Визначити процентний вміст міді у сплаві. (Відповідь: 66,16 %)
20. Молярний коефіцієнт поглинання комплексу Плюмбуму з дитизоном у хлороформі становить $\varepsilon_{485\text{нм}}=6,8 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Розрахуйте оптичну густина екстракту, що містить 3 мкг Pb(II) у 5,0 мл розчину, при $l=1,00 \text{ см}$.
21. Молярний коефіцієнт поглинання комплексу Алюмінію з алізарином $\varepsilon_{485}=1,6 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Необхідна точність реєстрації сигналу на СФ досягається при $A \geq 0,100$. Яку кювету слід обрати для фотометрування $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ розчину?
22. Молярний коефіцієнт поглинання комплексу бісмуту (III) з тіосечовиною дорівнює $\varepsilon_{470}=9,3 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Розрахуйте оптичну густина $6,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$ розчину при $\lambda=470 \text{ нм}$, якщо $l=1,0 \text{ см}$.
23. Розрахуйте оптичну густина розчину комплексу Бісмуту з тіосечовиною ($\varepsilon_{470}=9,3 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$) при $l=1,0 \text{ см}$, якщо відомо, що 100,0 мл розчину містить 6,20 мкмоль Bi(III).
24. Оптична густина розчину індикатора при $\lambda=545 \text{ нм}$ та товщині кювети $l=1,00 \text{ см}$ дорівнює 0,500. Розрахуйте процентну концентрацію

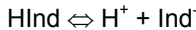
- індикатора, якщо його молярна маса дорівнює 200 г/моль, густина розчину – 1,0 г/см³, а $\epsilon_{545}=1,0 \cdot 10^4$ л·см⁻¹·моль⁻¹.
25. Чому дорівнює оптична густина хлороформного екстракту комплексу Pb(II) з дитизоном при $\lambda=485$ нм ($\epsilon_{485}=6,8 \cdot 10^4$ л·см⁻¹·моль⁻¹), якщо він містить 3,0 мкг Pb(II) у 5,0 мл розчину, а товщина кювети $l=1,00$ см?
 26. При визначенні вміст заліза у високочистому талії на рівні $\omega, \%$ = $1 \cdot 10^{-5}$ наважку масою $\leq 3,500$ г розчинили в 50,0 мл. Для аналізу відібрали аліквотну частину розчину 15,0 мл (необхідний для заповнення кювети об'єм розчину становить 25,0 мл). Оптичну густина розчину вимірювали при $l=5,0$ см: $A_{\min}=0,020$. $M_r(\text{Fe})=55,85$ г/моль. Який мінімальний молярний коефіцієнт поглинання повинна мати сполука феруму? (Відповідь: $\epsilon=5,3 \cdot 10^4$ л·см⁻¹·моль⁻¹).
 27. Визначити молярну та процентну концентрацію розчину Еріохрому чорного Т ($M_r=440$ г/моль), а також його молярний та питомий коефіцієнти поглинання, якщо відомо наступне. Наважку реагенту масою 0,2000 г розчинили в 2,0 л 70%-ного розчину етилового спирту, густина якого дорівнює 0,82 г/см³. Аліквотну частину розчину об'ємом 5,0 мл перенесли в мірну колбу на 50,0 мл та довели до мітки тією ж сумішшю розчинників. Оптична густина отриманого розчину, виміряна у максимумі поглинання реагенту в кюветі з $l=1,00$ см становить 0,152. (Відповідь: $\epsilon=6,7 \cdot 10^3$ л·см⁻¹·моль⁻¹).
 28. Для визначення Fe в концентрованій соляній кислоті застосовують реакцію переведення його в фероїн-йодид, що екстрагується CHCl₃. Хлороформний екстракт фотометрують ($l=1,00$ см) при $\lambda=520$ нм, $\epsilon=1,15 \cdot 10^4$ л·см⁻¹·моль⁻¹. Розрахувати аліквоту концентрованої кислоти ($\rho=1,19$ г/см³), необхідну для аналізу, якщо: $V(\text{CHCl}_3)=10,0$ мл; $\omega(\text{Fe}), \%$ $\sim 1 \cdot 10^{-5}$; оптимальний діапазон оптичних густин становить: а) 0,1 - 1,7; б) 0,3 - 0,6, що обумовлено необхідністю досягнення заданої точності аналізу. (Відповідь: а) $V_{\min}=40$ мл, $V_{\max}=700$ мл)
 29. Розрахувати (y %) відхилення від закону Бугера-Ламберта-Бера при десятиразовому розбавленні розчину комплексу Ti(IV) з пероксидом гідрогену, якщо $\lg K=4,0$, $C_{\text{Ti(IV)}}=5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C(\text{H}_2\text{O}_2)=2$ %.
 30. Розчин комплексу MR середньої стійкості, що не містить надміру реактиву, розбавили водою у 5 разів. Розрахуйте, яким має бути добуток константи стійкості комплексу та концентрації іону металу у розчині, щоб відхилення від основного закону поглинання не перевищувало 2 %.
 31. Водний розчин комплексу MR середньої стійкості містить 5-кратний надлишок реактиву. Розрахуйте, яким має бути добуток константи стійкості комплексу та концентрації іону металу у розчині, щоб відхилення від закону світлопоглинання при розведенні розчину водою у 5 разів не перевищує 5 %.
 32. Розчин комплексу MR малої стійкості, що не містить надміру реактиву, розбавили водою у 4 рази. Розрахуйте, яким має бути добуток

константи стійкості комплексу та концентрації іону металу у розчині, щоб відхилення від основного закону світлопоглинання не перевищувало 5 %.

33. Розрахувати відхилення від основного закону світлопоглинання (Δ , %) комплексу Zn(II) з Ксиленоловим оранжевим (КО) складу ZnKO при трикратному розбавленні, якщо $\lg K_{ZnKO}=6,1$, $C_{Zn(II)}=2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{KO}=1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л.
34. Розчин комплексу Fe(III) з молочною кислотою складу FeR^{2+} з концентрацією $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л поглинає при $\lambda_{max}=400$ нм. У який колір забарвлений розчин комплексу? Розрахувати відхилення від закону світлопоглинання при розбавленні розчину у 20 разів, якщо розчин містить 100-кратний надлишок реактиву, а $\beta_1=3,98 \cdot 10^3$.
35. Який надмір піридину необхідно створити в $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л розчині комплексу Нікелю з піридином складу 1:1, аби відхилення від закону світлопоглинання не перевищувало: а) 1 % при 10-кратному розбавленні, б) 0,5 % при 5-кратному розбавленні? $K(NiPy^{2+})=66,7$.
36. Заповніть поля таблиці та представте графічно спектр поглинання розчинів окремих речовин при певній концентрації та їх суміші, якщо: а) $C_A=2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_B=2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $l=1,00$ см; б) $C_A=1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_B=2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $l=1,00$ см; в) $C_A=3 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_B=2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $l=5,0$ мм.

λ , нм	A ($l=1,0$ см)		ϵ , $л \cdot см^{-1} \cdot моль^{-1}$		A ($l=$)		
	A	B			A	B	A+B
	C, 10^{-5} М		A	B	C, 10^{-5} М		C _A =
	1,0	1,0					C _B =
420	0,152	0,021					
430	0,223	0,051					
440	0,313	0,062					
450	0,452	0,072					
460	0,493	0,091					
470	0,451	0,121					
480	0,432	0,143					
490	0,311	0,162					
500	0,253	0,212					
510	0,221	0,213					
520	0,164	0,251					
530	0,122	0,323					
540	0,112	0,363					
550	0,102	0,232					
560	0,091	0,164					
570	0,062	0,054					
580	0,024	0,023					

37. Оптична густина водного розчину метилового червоного з концентрацією $8,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л при $\lambda=384$ нм та товщині кювети $l=1,0$ см дорівнює 0,736. Розрахуйте рН водного розчину метилового червоного, якщо константа його дисоціації становить $K_a=8,71 \cdot 10^{-6}$. $\varepsilon_{540}^{HA}=6,71 \cdot 10^2$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$, $\varepsilon_{540}^{A-}=1,29 \cdot 10^4$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$. (Відповідь: рН 5,42)
38. Розрахуйте відхилення від закону Бугера-Ламберта-Бера (Δ , %) при розбавленні розчинів комплексу складу MR: а) у три рази, $K_{MR}=5,0 \cdot 10^6$, $C_M=1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_L=2$ %, $Mg(R)=100$ г/моль; б) у чотири рази, $K_{MR}=5,0 \cdot 10^{11}$, $C_M=1,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_R=1$ %, $Mg(R)=160$ г/моль.
39. Знайдіть оптичну густину розчинів суміші $KMnO_4$ і $K_2Cr_2O_7$ при 364 нм та 540 нм, якщо відомо, що $C(K_2Cr_2O_7)=1,03 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C(KMnO_4)=1,47 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а молярні коефіцієнти поглинання становлять: $\varepsilon(Cr_2O_7^{2-})_{364}=3,0 \cdot 10^3$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$; $\varepsilon(MnO_4^-)_{364}=1,1 \cdot 10^3$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$; $\varepsilon(MnO_4^-)_{540}=1,9 \cdot 10^4$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$.
40. Значення оптичної густини розчину, що містить компоненти А і В, виміряної при $\lambda=540$ нм в кюветі з $l=1,00$ см, становить 0,360. Знайти C_B , якщо $C_A=5,0 \cdot 10^{-4}$ М, $\varepsilon_{540}^A=574$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$, $\varepsilon_{540}^B=428$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$.
41. Молярний коефіцієнт поглинання молекулярної (НА) та аніонної (А $^-$) форм бензойної кислоти при $\lambda=286$ нм дорівнюють 450 л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$ та 50 л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$ відповідно. $K_a=6,30 \cdot 10^{-5}$. Розрахуйте для $\lambda=286$ нм: а) оптичну густину $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л розчину в кюветі з $l=0,12$ см; б) оптичну густину розчину, отриманого розбавленням попереднього у 100 разів, при $l=10,0$ см; в) величину відносного відхилення від закону Бугера-Ламберта-Бера при 100-кратному розбавленні розчину. (Відповідь: а) 0,856; б) 0,612; в) -28,50 %)
42. Константа рівноваги спряженої кислотно-основної пари



становить $K_a=8,0 \cdot 10^{-3}$. Оптичні властивості молекулярної та аніонної форм речовини наведено у таблиці:

Форма	ε , л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$	
	430 нм	600 нм
HInd	$2,4 \cdot 10^4$	0
Ind $^-$	0	2880

Розрахуйте оптичні густини розчину при $\lambda=430$ нм та $\lambda=600$ нм у кюветі з $l=1,0$ см, якщо: а) концентрація індикатора (С) становить $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а рН розчину – 5,0; б) $C = 2,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а рН 6,2; в) $C = 1,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а рН 8,5.

43. Значення оптичних густин $8,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л розчинів індикатора HInd ($K_a = 4,8 \cdot 10^{-6}$), виміряних при $l=1,0$ см, наведено в таблиці.

рН	А	
	450 нм	595 нм
1,0	0,658	0,032
13,0	0,068	0,361

Розрахувати рН розчину індикатора з концентрацією C , моль/л, якщо:

№	C , 10^{-5} моль/л	A_{450}	A_{595}
1.	10,0	0,234	0,360
2.	3,0	0,105	0,092
3.	3,0	0,230	0,033
4.	5,0	0,044	0,214

(Відповідь: 1) 5,8; 2) 5,5; 3) 4,2; 4) 6,5.)

44. Значення оптичних густин $5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л розчинів індикатора HInd ($K_a = 6,8 \cdot 10^{-6}$) при $l=1,0$ см наведено в таблиці.

рН	A	
	420 нм	690 нм
1,0	0,460	0,020
11,0	0,045	0,550

Розрахувати вміст протолітичних форм індикатора у розчині з концентрацією індикатора C , моль/л за умов:

№	C , 10^{-5} моль/л	рН	A_{420}	A_{690}
1.	10,0	6,3	0,100	1,030
2.	3,0	5,5	0,096	0,234
3.	6,0	4,2	0,501	0,113
4.	4,0	7,8	0,017	0,439

(Відповідь: 1) $[HR]=6,9 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $[R]=9,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л;
 2) $[HR]=9,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $[R]=2,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л;
 3) $[HR]=5,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $[R]=5,8 \cdot 10^{-6}$ моль/л;
 4) $[HR]=9,3 \cdot 10^{-8}$ моль/л, $[R]=4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л.)

45. Оптична густина водного розчину органічного реагенту HA в кюветі з $l=5,0$ мм при рН розчину 8,40 становить $A=0,325$. Розрахуйте загальну концентрацію реагенту в розчині, якщо $K_a=1,61 \cdot 10^{-8}$, $\epsilon^{HA}=7,50 \cdot 10^3$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$, $\epsilon^A=1,75 \cdot 10^3$ л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$. (Відповідь: $2,25 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

46. Значення оптичних густин $4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л розчинів індикатора HInd при $l=1,0$ см наведено в таблиці.

рН	A	
	430 нм	670 нм
1,0	0,460	0,020
13,0	0,045	0,550

Розрахувати K_a індикатора за результатами фотометрування розчинів з концентрацією індикатора C , моль/л:

№	C , 10^{-5} моль/л	рН	A_{430}	A_{670}
1.	5,0	6,3	0,055	0,510
2.	3,0	5,5	0,090	0,240
3.	6,0	4,2	0,506	0,107
4.	4,0	7,8	0,016	0,440

(Відповідь: 1) $K_a = 5,8 \cdot 10^{-6}$; 2) $K_a = 7,5 \cdot 10^{-6}$; 3) $K_a = 6,0 \cdot 10^{-6}$; 4) $K_a = 5,0 \cdot 10^{-5}$.)

Тема 3

Хромофорні властивості металів та лігандів

1. Основні положення теорії Фаянса.
2. Типи молекулярних (по симетрії) та атомних орбіталей
3. Правила відбору для електронних переходів у молекулі.
4. Чим обумовлені хромофорні властивості металів?
5. Електронні переходи, що обумовлюють забарвлення комплексів перехідних металів із безбарвними лігандами.
6. Основні положення теорії поля лігандів.
7. Від чого залежить енергія розщеплення d -орбіталей (Δ) атома перехідного металу у комплексі?
8. Спектрохімічний ряд лігандів.
9. Поставте ліганди у порядку збільшення сили поля лігандів у випадку одного і того ж центрального атома у комплексі: F^- , CH_3COO^- , Br^- , Cl^- , NO_2^- , CN^- , NH_3 , SCN^- , $NH_2CH_2CH_2NH_2$, H_2O , I^- .
10. Як впливає симетрія комплексу на стан d -орбіталей атома перехідного металу?
11. Зобразіть схематично розщеплення d -орбіталей атома перехідного металу, що утворює комплекс октаедричної будови.
12. Зобразіть схематично розщеплення d -орбіталей атома перехідного металу, що утворює комплекс тетраедричної будови.
13. Інтенсивність смуги поглинання дозволених та заборонених електронних переходів.
14. Виходячи з будови електронних оболонок атомів та іонів елементів, поясніть наявність чи відсутність хромофорних властивостей у елементів $Cr(III, VI)$, $Mn(II, IV, VI, VII)$ та $Al(III)$.
15. Поясніть хромофорні властивості комплексів $V(V)$ та $Ti(IV)$ з H_2O_2 .
16. Чим обумовлено хромофорні властивості комплексу молібдену (V) з тіоціанатом?
17. Поясніть наявність хромофорних властивостей у комплексу $Co(H_2O)_6^{3+}$ та їх відсутність у $Zn(H_2O)_6^{2+}$. Чи характеризується поглинання комплексів такого типу високими молярними коефіцієнтами світлопоглинання? Відповідь аргументуйте.
18. Поясніть наявність хромофорних властивостей у комплексу $Cu(NH_3)_4^{2+}$ та їх відсутність у $Ag(NH_3)_2^+$.
19. Поясніть, чому цинк (II) і купрум (I) не утворюють забарвлених комплексів з безбарвними лігандами, а купрум (II) – утворює.
20. Яка природа хромофорних властивостей комплексу $[Fe(Phen)_3]^{2+}$? Які молярні коефіцієнти поглинання мають сполуки такого типу?
21. Смуги переносу заряду у спектрі, їх інтенсивність. Вірогідні електронні переходи у комплексах з переносом заряду.

22. Наведіть приклади комплексів, що мають у спектрі поглинання смуги переносу заряду з ліганду на d-оболонки центрального атома. Які молярні коефіцієнти поглинання для них характерні?
23. Наведіть приклади комплексів, у спектрі поглинання яких є смуги переносу заряду з d-оболонки центрального іону на π -систему ліганду. Які молярні коефіцієнти поглинання для них характерні?
24. Які електронні переходи обумовлюють світлопоглинання розчинів комплексних сполук металів, що не мають власних хромофорних властивостей, із забарвленими органічними реагентами.
25. Чи поглинають світло у спектральному діапазоні 200 – 1000 нм сполуки органічної природи, в молекулах яких є лише σ -зв'язки? Чи знаходять такі сполуки застосування в спектрофотометрії?
26. Хромофорні та ауксохромні групи органічних аналітичних реагентів.
27. Які типи електронних переходів можливі для органічних молекул, що мають σ -, π - та n -молекулярні орбіталі?
28. Які типи електронних переходів можливі для молекули формальдегіду $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$? Якому з електронних переходів відповідає довгохвильова смуга при 310 нм ($\epsilon=5 \text{ л}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$)? Чим пояснити її невисоку інтенсивність?
29. Електронні переходи, що характерні для молекул із π -системою. Чи залежить положення смуги поглинання молекули зі спряженою π -системою від довжини ланцюга супряження? Як цей фактор впливає на інтенсивність поглинання?
30. Яка з двох молекул $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ чи C_6H_6 буде поглинати ЕМВ з більшою довжиною хвилі? Чому?
31. Які смуги поглинання характерні для молекули, що містить подвійні зв'язки та гетероатомі? Як розташовані ці смуги у спектрі одна відносно одної? Як ідентифікувати ці смуги у спектрі речовини?
32. Чи впливає природа розчинника (полярність) та кислотність водного розчину на π - π^* - та n - π^* - електронні переходи? Відповідь обґрунтуйте.
33. Чим може бути обумовлено ауксохромний ефект? Зобразіть схематично, як зміниться спектр сполуки при введенні в її молекулу одного або двох ауксохромів.
34. Чи впливає процес комплексоутворення на хромофорні властивості органічних реагентів? Відповідь обґрунтуйте.
35. Якими основними факторами обумовлено ауксохромний вплив катіону металу на хромофорну систему кислотного барвника при комплексоутворенні?
36. У яких випадках комплексоутворення мало впливає на спектральні характеристики органічного фотометричного реагенту?
37. Як змінюються спектральні характеристики органічного реагенту при його зв'язуванні в іонний асоціат?
38. Яким вимогам повинен відповідати фотометричний реагент?

39. Спектрофотометричні характеристики фотометричних реагентів. Кількісні оцінки контрастності та чутливості таких реагентів.
40. Яку величину використовують для порівняльної оцінки чутливості фотометричної реакції?
41. Як оцінюють ступінь накладання смуг комплексу і реагенту в максимумі поглинання комплексу?
42. Які елементи визначають у формі жовтої ГПК?
43. Визначення фосфору у формі синьої ГПК.
44. Визначення кремнію у формі жовтої та синьої ГПК.
45. Порівняйте комплексоутворюючі та хромофорні властивості Арсеназо I та Арсеназо III.
46. Чи використовують Арсеназо III як металохромний індикатор? Відповідь аргументуйте.
47. Застосування різнолігандних та різнометальних комплексів при визначенні металів.
48. Застосування тіоціанатних комплексів металів в аналізі.
49. При фотометруванні Fe(III) та Co(II) у формі тіоціанатних комплексів з метою підвищення чутливості та точності аналізу використовують водно-ацетонні (до 50% ацетону) та водно-етанольні (до 90% етанолу) розчини. Поясніть, чому додавання органічного розчинника покращує метрологічні характеристики методик?
50. Застосування дитизону в аналізі (особливості роботи з дитизоном, комплексоутворюючі властивості, склад комплексів, стійкість, способи визначення одного елементу в присутності іншого).
51. Застосування піридилазорезорцину у фотометричному аналізі.
52. Застосування піридилазонафтолу (ПАН) для визначення металів.
53. Застосування тіазолілазонафтолу (ТАН) у фотометрії.
54. Порівняйте ПАР, ПАН та ТАН за будовою, типом ФАУ та здатністю до утворення комплексів з іонами металів.
55. Застосування аква- та амінокомплексів для фотометричного визначення металів. Особливості, переваги та недоліки.
56. Якісний спектрофотометричний аналіз.
57. Визначення константи дисоціації реагенту фотометричним методом.

Задачі

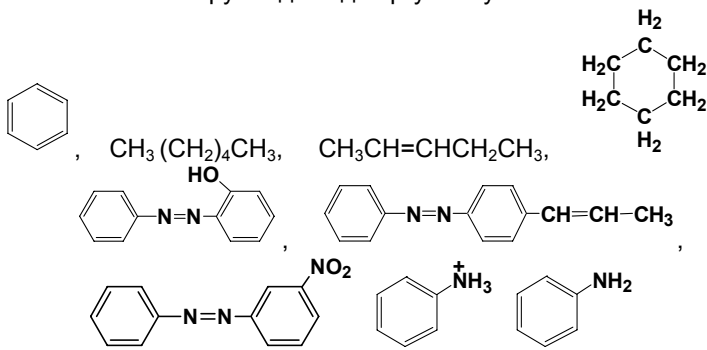
1. Аквакомплекс $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ поглинає пурпурну компоненту видимого світла ($\lambda_{\text{max}}=740$ нм) та має зелене забарвлення. $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ поглинає жовто-зелену компоненту видимого світла ($\lambda_{\text{max}}=571$ нм), його забарвлення фіолетове. Комплекс нікелю (II) з етилендіаміном $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ (en) $\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$ поглинає зелену компоненту ($\lambda_{\text{max}}=545$ нм) та має пурпурне забарвлення. Поясніть зміну забарвлення комплексів у ряду $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ - $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ - $\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$.
2. В УФ спектрі $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}$ спостерігається дві смуги поглинання при 230 нм та 270 нм. Одна зі смуг обумовлена $\pi \rightarrow \pi^*$ переходом у

бензольному ядрі, а інша відповідає переходу з переносом заряду від неподіленої електронної пари Арсену до бензольного кільця. Смуга при 230 нм чутлива до заміни розчинника, а смуга при 270 нм – не змінюється. Яку зі смуг слід віднести до $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу?

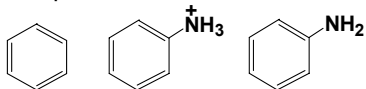
3. Для контролю вмісту токсиканта X у стічних водах використовують екстракційно-фотометричний метод, реєструючи поглинання речовини X у діапазоні 240 – 260 нм. Які з перерахованих розчинників можна використати, зважаючи на те, що всі вони практично повністю вилучають токсикант X з водного розчину?

Розчинник	Короткохвильова межа прозорості (нм) шару розчинника ($l=1,0$ см)
Діетиловий етер	215
Хлороформ	250
Тетрахлорид вуглецю	260
1,2-Дихлоретан	260
Бензол	280
Гексан	210

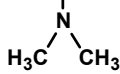
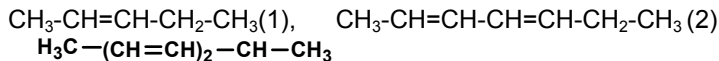
4. Які з наведених нижче речовин поглинають у ближньому УФ, а які – у видимій області спектру? Відповідь аргументуйте.



5. Зобразіть схематично на одному рисунку спектри поглинання сполук:

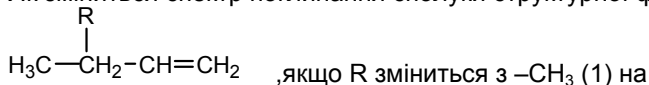


6. Зобразіть схематично спектри поглинання сполук 1-3: . Відповідь обґрунтуйте.



та (3). Відповідь обґрунтуйте.

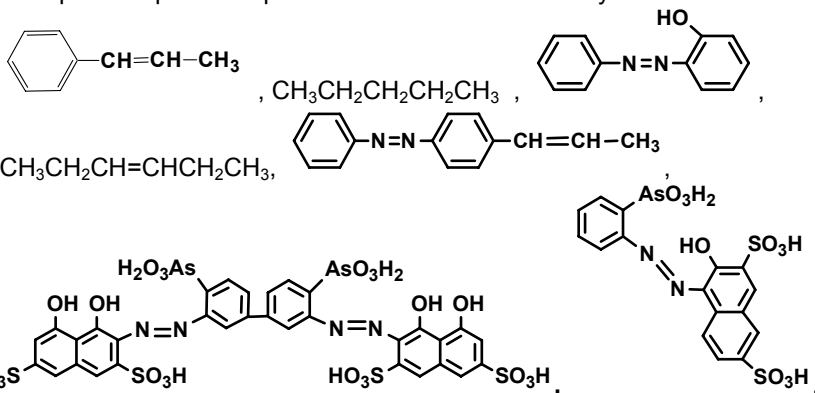
7. Як зміниться спектр поглинання сполуки структурної формули



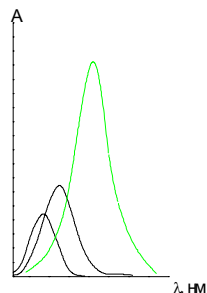
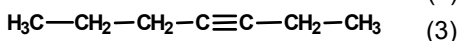
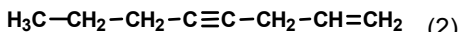
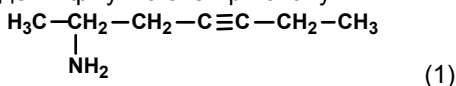
- а) $-\text{CH=CH}_2$ (2);
 б) $-\text{CH=CH-CH=CH-CH}_3$ (3);
 в) $-\text{CH=CH-CH=CH-CH}_2\text{NH}_2$ (4)?

Зобразіть схематично на одному графіку спектри поглинання сполук 1 – 4.

8. Які з наведених нижче речовин поглинають в ближньому УФ та видимій області спектру? Відповідь аргументуйте. Які з цих речовин є відомими вам фотометричними реагентами? Вкажіть їх назву.



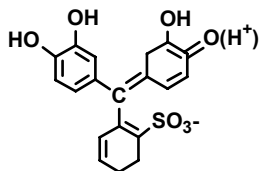
9. Ідентифікуйте спектри сполук:



10. Як впливає іонізація на хромофорні властивості органічних фотометричних реагентів?

11. Поясніть, чим обумовлені різниця у спектрах (λ_{\max}) поглинання Арсеназо I (500 нм) та Торону I (475 нм).

12. Напишіть рівняння протолітичних рівноваг реагенту Пірокатехінового фіолетового та заповніть поля таблиці. Поясніть, чим обумовлені зміни в спектрі.

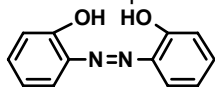


H_4R

Форма	H_4R	H_3R^-	H_2R^{2-}	R^{4-}
pH	0	2-6	7-10	≥ 10
λ_{\max} , нм	580	430	620	630
Колір				

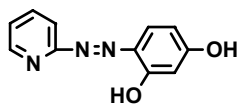
13. Алізарин є слабкою двохосновною кислотою. Напишіть рівняння, що описують дисоціацію реагенту за першим та другим ступенями. Наведіть схематично, які ефекти спостерігатимуться в спектрі реагенту при дисоціації за двома ступенями та утворенні комплексів. Чим це пояснити?

14. Напишіть протолітичні рівноваги азабарвника будови



та заповніть поля таблиці:

Форма			
pH	$\leq pK_1$	$pK_1 \leq pH \leq pK_2$	$\geq pK_2$
λ_{\max} , нм	400	650	420
Колір			



15. Напишіть рівняння взаємодії реагенту

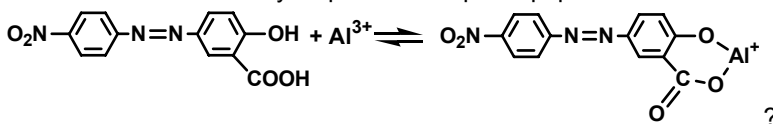
Чим обумовлені зміни в спектрі поглинання реагенту при комплексоутворенні?

з $Cu(II)$.

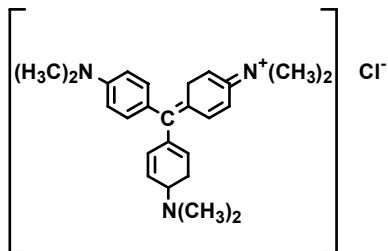
16. Напишіть рівняння взаємодії Арсеназо II з $Ca(II)$ у присутності надлишку металу.

17. Спосіб координації металів до реагентів групи арсеназо-торону. Наведіть структурну формулу координаційного вузла.

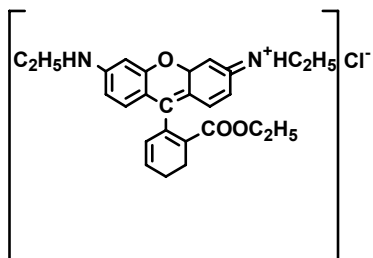
18. Як впливає комплексоутворення на хромофорні властивості ліганда:



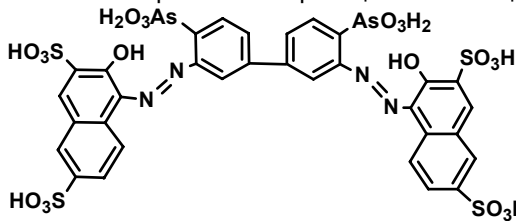
19. У молекулі барвника Кристалічного фіолетового у зовнішній координаційній сфері Cl^- замістили на $[\text{TaF}_6]^-$. Як зміняться хромофорні властивості барвника?



20. У молекулі барвника Родамін 6Ж у зовнішній координаційній сфері хлорид замістили на $[\text{SbCl}_6]^-$. Як зміняться хромофорні властивості барвника?



21. Напишіть рівняння реакцій взаємодії Cu(II) з реагентом



Наведіть структурні

формули утворених комплексів.

22. Наведіть структурну формулу комплексу лантану, урану та цирконію з Арсеназо III та схематично зміни в спектрі поглинання реагенту внаслідок комплексоутворення. Поясніть, чим обумовлений характер спектру.
23. Чим пояснити той факт, що у комплексоутворенні бере участь лише одне функціонально-аналітичне угруповання Арсеназо III?

Тема 4

Типи реакцій, що лежать

в основі визначення сполук різної природи

1. Сформулюйте основні вимоги, що висуваються до аналітичних реакцій у фотометрії.
2. Особливості фотометричного визначення органічних сполук.
3. Основні типи реакцій, що лежать в основі фотометричного визначення органічних сполук: реакції синтезу органічних барвників (азасполук);

хінолінових сполук, зокрема індофенолу та індаміну), кислотно-основні та реакції комплексоутворення.

4. Фотометричне визначення азоту фенол-гіпобромітним методом.
6. Основні типи реакцій, що лежать в основі фотометричного визначення неметалів: конкурентні реакції; реакції комплексоутворення; окисно-відновні та кислотно-основні; реакції синтезу органічних барвників.
7. Реакції, що лежать в основі фотометричного визначення металів.
8. Застосування реакцій комплексоутворення з неорганічними та органічними лігандами різної природи для визначення металів.
9. Застосування іонних асоціатів для фотометричного визначення металів.

Тема 5

Метрологічні характеристики фотометричного методу аналізу та способи їх поліпшення

Чутливість фотометричного аналізу

1. Чутливість фотометричної реакції та чутливість фотометричного методу визначення елемента.
2. Межа виявлення (МВ) та мінімальна визначувана концентрація (C_{\min}) аналіта.
3. Інструментальні способи підвищення чутливості фотометричного аналізу.
4. Застосування попереднього концентрування як способу підвищення чутливості фотометричного аналізу.
5. Застосування екстракційного концентрування у фотометрії. Його переваги та недоліки. Екстракційні системи, що застосовуються у фотометрії.
6. Застосування сорбційного концентрування у фотометрії. Його переваги та недоліки.
7. Порівняйте екстракційне та сорбційне концентрування за чутливістю, екобезпечністю, зручністю у застосуванні, необхідністю апаратурного оформлення тощо.

Вибірковість спектрофотометричного визначення

8. Кількісна оцінка вибірковості фотометричного визначення елемента.
9. Перерахуйте відомі вам способи поліпшення вибірковості фотометричного визначення елементу.
10. Створення специфічних умов реакції шляхом регулюванням концентрації реагенту в розчині та рН розчину.
11. Маскування сторонніх іонів як спосіб поліпшення вибірковості фотометричного визначення елемента.

12. Зміна ступеню окиснення заважаючого елемента як спосіб поліпшення вибірковості фотометричного визначення.
13. Метод добавок як спосіб врахування матричного ефекту при фотометричному визначенні елемента у зразку.
14. Критерій заважаючого впливу у фотометрії.
15. Абсолютні фотометричні методи аналізу у присутності заважаючих компонентів (двохвильова та похідна спектрофотометрія).

Точність спектрофотометричного визначення елемента

16. Складові точності як метрологічної характеристики методики.
17. Правильність та способи її контролю.
18. Відтворюваність та повторюваність результатів аналізу, їх оцінка. Фактори, що спричиняють їх погіршення.
19. Відносна похибка визначення концентрації речовини.
20. Відносна похибка вимірювання оптичної густини розчину.
21. Застосування методу диференційної спектрофотометрії.
22. Диференційна спектрофотометрія як спосіб підвищення точності фотометричного визначення елемента. Особливості її застосування.

Задачі

Розрахунок МВ та мінімальної визначуваної концентрації елемента

1. При фотометричному визначенні Zn(II) з ПАР у розчині при pH 9,1 експериментально отримане рівняння градувального графіка (ГГ) має вигляд: $A_{490} = (0,014 \pm 0,001) + (6,6 \pm 0,2) \cdot 10^4 \cdot C_{Zn(II)}$, моль/л ($l = 2,0$ см). Яку мінімальну концентрацію Zn(II) (C_{min}) можна визначити при використанні спектрофотометру, для якого $A_{min} = 0,05$? Розрахуйте МВ цинку за цією реакцією.

2. При фотометричному визначенні Титану у формі пероксидного комплексу рівняння ГГ має вигляд: $A_{490} = (0,012 \pm 0,005) + (1,13 \pm 0,01) \cdot m_{Ti(IV)}$, мг/проба ($l = 2,0$ см). Розрахуйте МВ (у мг/мл) та C_{min} для даної методики, якщо об'єм проби становив 25,0 мл, а мінімальна оптична густина розчину, яку можна виміряти приладом, становить 0,005.

3. При фотометричному визначенні Sn(IV) з кверцетином у розчині при pH 1,0 отримано рівняння ГГ: $A_{435} = (-0,013 \pm 0,003) + (1,732 \pm 0,003) \cdot 10^4 \cdot C_{Sn(IV)}$, моль/л ($l = 1,0$ см). Розрахуйте МВ (моль/л) та C_{min} (моль/л) для методики, якщо мінімальна оптична густина розчину, яку можна виміряти приладом, становить 0,005.

4. Рівняння ГГ для фотометричного визначення алізарину у толуольному розчині за власним поглинанням реагенту при $\lambda = 425$ нм має вигляд: $A_{435} = (0,011 \pm 0,002) + (3,90 \pm 0,01) \cdot 10^3 \cdot C_{аліз}$, моль/л ($l = 1,0$ см). Розрахуйте МВ (моль/л) та C_{min} (моль/л) для фотометричної методики. Мінімальна оптична густина розчину, яку можна виміряти приладом, становить 0,005.

5. При розробці сорбційно-спектроскопічної методики визначення стануму у розчині з іммобілізованим кверцетином при pH 2,0 у присутності 1,0 М хлориду натрію отримано рівняння ГГ: $\Delta F(R)_{420} = (-0,03 \pm 0,05) +$

$+ (2,66 \pm 0,01) C$ (мг/л), ($r=0,998$). Розрахуйте МВ стануму в розчині з використанням розробленої методики.

6. При екстракційно – фотометричному визначенні краун-етеру 18К6 (R) у формі інтенсивно забарвленого іонного асоціату з β -нафтолоранжем (Оранж) складу $[R, K^+] \text{Оранж}$, що добре вилучається з водного розчину хлороформом, рівняння ГГ має вигляд: $A_{490} = (0,012 \pm 0,003) + (2,00 \pm 0,02) \cdot 10^4 \cdot C_R$, моль/л ($\ell=1,0$ см). Розрахуйте МВ та C_{\min} краун-етеру. Мінімальна оптична густина розчину, яку можна виміряти приладом, становить 0,005.

Статистична обробка результатів спектрофотометричного визначення елемента

7. Рівняння ГГ для фотометричного визначення Zn(II) у формі комплексу з ПАР у розчині ($\ell=2,0$ см) має вигляд: $A_{490} = (6,6 \pm 0,2) \cdot 10^4 \cdot C_{Zn(II)}$, моль/л. Для визначення концентрації Zn(II) відбирали аликвотні частини досліджуваного розчину об'ємом 5,0 мл, переносили в мірні колби ємністю 25,0 мл, додавали розчин реагенту, як при побудові ГГ, буферний розчин з рН 9,1, доводили до риски дистильованою водою, витримували певний час для розвитку забарвлення та фотометрували розчин при $\lambda=490$ нм. Оптичні густини розчинів становили 0,445; 0,458; 0,456; 0,459; 0,457. Чи є серед отриманих результатів такі, які слід вважати грубими помилками (твердження підтвердити розрахунками з використанням Q-критерію)? Розрахувати концентрацію Zn(II) (у моль/л) та вміст Zn(II) (у мг) у досліджуваному розчині, якщо його об'єм становив 50,0 мл.

8. Рівняння ГГ для визначення титану у формі $[TiO(H_2O_2)]^{2+}$ ($\ell=2,0$ см) має вигляд: $A_{490} = (1,13 \pm 0,01) m_{Ti(IV)}$, мг/проба. Для визначення концентрації Ti(IV) у розчині аликвотну частину об'ємом 2,0 мл переносили у мірну колбу ємністю 25,0 мл, додавали розчини реагентів, як при побудові ГГ, та фотометрували при $\lambda=490$ нм. Виміряні оптичні густини становили 0,685; 0,698; 0,679; 0,683; 0,687. Чи є серед отриманих результатів такі, які слід вважати грубими помилками (твердження підтвердити розрахунками з використанням Q-критерію)? Розрахувати концентрацію Ti(IV) (у моль/л) та вміст Ti(IV) (у мг) у досліджуваному розчині, якщо відомо, що об'єм досліджуваного розчину становив 25,0 мл.

9. При фотометричному визначенні Sn(IV) з кверцетином у розчині при рН 1,0 аликвотну частину досліджуваного розчину об'ємом 5,0 мл відбирали у мірну колбу ємністю 25,0 мл, додавали реагенти, як при побудові ГГ ($A_{435} = (1,732 \pm 0,003) \cdot 10^4 \cdot C_{Sn(IV)}$, моль/л, $\ell=1,0$ см), та вимірювали оптичну густина розчинів при $\lambda=435$ нм. Результати вимірювань наведено нижче: 0,345; 0,285; 0,350; 0,348; 0,346; 0,345. Чи є серед отриманих результатів такі, які слід вважати грубими помилками (твердження підтвердити розрахунками з використанням Q-критерію)? Розрахувати концентрацію Sn(IV) (у моль/л) та вміст Sn(IV) (у мг) у досліджуваному розчині, якщо відомо, що об'єм розчину становив 50,0 мл.

10. Рівняння ГГ для фотометричного визначення органічного реагенту за власним поглинанням ($l=1,0$ см) має вигляд: $A_{465}=(4,800\pm 0,001)\cdot 10^3 \cdot C$, моль/л. Розрахуйте концентрацію реагенту в розчині за результатами вимірювання його оптичної густини при 465 нм і $l=2,0$ см: 0,569; 0,568; 0,567; 0,562; 0,565.

11. При сорбційно-спектроскопічному визначенні Стануму з іммобілізованим кверцетином наважку сплаву масою $2,0000\pm 0,0001$ г розчинили у кислоті, кількісно перенесли у мірну колбу ємністю 50,0 мл та довели до риски 1,0 моль/л NaCl. Аліквотну частину розчину об'ємом 10,0 мл перемішали з наважкою модифікованого сорбенту. Виміряли коефіцієнт дифузного відбиття R повітряно-сухого сорбенту при $\lambda=420$ нм й розраховували ΔR ($\Delta R = R - R_0$, де R_0 - коефіцієнт дифузного відбиття холостого сорбенту). Результати чотирьох паралельних дослідів наведено нижче: 0,145; 0,146; 0,144; 0,143. Розрахуйте вміст стануму в зразку сплаву на основі цинку (ω , %), якщо рівняння ГГ має вигляд: $\Delta F(R)_{420}=(2,66\pm 0,01)C$ (мг/л).

12. При сорбційно-спектроскопічному визначенні Флуориду у питній воді з використанням індикаторної системи „іммобілізований алізарин - Zr(IV) у розчині” до аліквотної частини досліджуваної води додавали всі необхідні реагенти, як при побудові ГГ, та проводили через всі стадії аналізу. Для чотирьох паралельних дослідів отримали величини коефіцієнтів дифузного відбиття вологих сорбентів та розраховували ΔR ($\Delta R = R - R_0$, де R_0 – коефіцієнт дифузного відбиття холостого сорбенту): 0,729; 0,726; 0,727; 0,727. Розрахуйте вміст Флориду (мг) в досліджуваному зразку та концентрацію (мг/л), якщо його об'єм становив 100,0 мл. Рівняння ГГ для вологих зразків має вигляд: $\Delta F(R)_{555}=(0,033\pm 0,02)C$ (мг/л) при об'ємі проби 200 мл

Метод двохвильової спектроскопії

13. Оптична густина розчину, що містить перманганат- і дихромат-іони, виміряна при 364 нм та 540 нм ($l=1,0$ см), дорівнює 0,470 та 0,280 нм. Розрахуйте $C(\text{MnO}_4^-)$ та $C(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$, а також масу m_{Mn} та m_{Cr} в 100,0 мл досліджуваного розчину, якщо закон Бугера-Ламберта-Бера виконується в розчині в межах концентрації обох компонентів ($5,0 - 25$) $\cdot 10^{-5}$ моль/л, $\epsilon(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{364}=3,0\cdot 10^3$ л моль $^{-1}\cdot$ см $^{-1}$; $\epsilon(\text{MnO}_4^-)_{364}=1,1\cdot 10^3$ л моль $^{-1}\cdot$ см $^{-1}$; $\epsilon(\text{MnO}_4^-)_{540}=1,9\cdot 10^4$ л моль $^{-1}\cdot$ см $^{-1}$.

14. Co(II) та Ni(II) визначають у суміші методом, що базується на вимірюванні поглинання їх комплексів з хіноліном, молярні коефіцієнти поглинання яких дорівнюють: $\epsilon_{365}^{\text{Co}}=3,529\cdot 10^3$ л моль $^{-1}\cdot$ см $^{-1}$, $\epsilon_{700}^{\text{Co}}=4,28\cdot 10^2$ л моль $^{-1}\cdot$ см $^{-1}$, $\epsilon_{365}^{\text{Ni}}=3,228\cdot 10^3$ л моль $^{-1}\cdot$ см $^{-1}$, $\epsilon_{700}^{\text{Ni}}=0$. Визначити концентрацію Кобальту і Нікелю в розчинах 1-3 та доповніть таблицю:

№	C, моль/л		A ₃₆₅	A ₇₀₀
	Co(II)	Ni(II)		
1.	?	?	0,724	0,071
2.	?	?	0,614	0,074
3.	?	?	0,693	0,046

15. Оптична густина розчину, що містить компоненти А і В, виміряна при $\lambda=600$ нм та $\lambda=400$ нм в кюветі з $l=1,0$ см, дорівнює 0,510. Розрахуйте вміст А і В, якщо $\varepsilon_{600}^A=1,67 \cdot 10^2$ л моль⁻¹·см⁻¹, $\varepsilon_{600}^B=1,178 \cdot 10^3$ л моль⁻¹·см⁻¹, $\varepsilon_{440}^A=9,55 \cdot 10^2$ л моль⁻¹·см⁻¹, $\varepsilon_{440}^B=0$ л моль⁻¹·см⁻¹.

16. Оптичні густини розчинів ($l=1$ см) речовини Х з концентрацією $C_X = 8,55 \cdot 10^{-5}$ моль/л дорівнюють $A_{440}=0,096$ та $A_{620}=0,326$, а речовини Y з $C_Y=2,37 \cdot 10^{-4}$ моль/л – $A_{440}=0,599$ та $A_{620}=0,803$. Знайти концентрацію речовин Х та Y у розчині, якщо його оптичні густини при $\lambda=440$ нм та $\lambda=620$ нм дорівнюють відповідно $A_{440}=0,357$, $A_{620}=0,803$ ($l=1,0$ см).

17. Оптична густина 0,001 М розчину дихромату калію у кюветі з товщиною шару $l=1,0$ см при $\lambda=410$ нм дорівнює 1,150, при $\lambda=675$ нм – 0,110. Оптичні густини 0,05 М розчину сульфату купруму за тих самих умов дорівнюють відповідно 0,150 і 1,400. Наважку 24,4500 г суміші солей розчинили у воді у колбі ємністю 500 мл. Аліквотну частину розчину 1,0 мл перенесли у мірну колбу ємністю 100,0 мл і довели до мітки. Оптичні густини отриманого розчину при $\lambda=410$ та $\lambda=675$ нм дорівнюють 0,240 та 0,065. Визначити вміст $K_2Cr_2O_7$ та $CuSO_4$ у суміші. $Mr(K_2Cr_2O_7) = 294,2$ г/моль, $Mr(CuSO_4) = 159,61$ г/моль. (Відповідь: $\omega(K_2Cr_2O_7) = 12,33$ %; $\omega(CuSO_4) = 46,35$ %)

18. Оптична густина 0,001 моль/л розчину дихромату калію в кюветі з товщиною шару $l=5,0$ мм при $\lambda=410$ нм дорівнює 0,575, при $\lambda=675$ нм – 0,055. Оптичні густини 0,05 моль/л розчину сульфату купруму за тих самих умов дорівнюють відповідно 0,075 і 0,700. Наважку солі невідомого складу масою 27,4807 г розчинили у воді у колбі ємністю 500 мл. Аліквотну частину розчину об'ємом 0,5 мл розбавили у колбі ємністю 100,0 мл. Оптичні густини отриманого розчину при $l=2,0$ см та $\lambda=410$ та $\lambda=675$ нм дорівнюють 0,524 та 0,150. Розрахуйте вміст солей в суміші. $Mr(K_2Cr_2O_7) = 294,2$ г/моль, $Mr(CuSO_4) = 159,61$ г/моль. (Відповідь: $\omega(K_2Cr_2O_7)=11,88$ %; $\omega(CuSO_4)=52,56$ %)

19. Зробіть необхідні розрахунки користуючись даними, наведеними у таблиці.

№	С, моль/л		А ($l=1,0$ см)	
	А	В	480	650
1.	$8,25 \cdot 10^{-5}$	-	0,096	0,26
2.	-	$2,09 \cdot 10^{-4}$	0,599	0,055
3.	?	?	0,357	0,803
4.	0	?	0,830	0,488
5.	?	?	0,248	0,333
6.	?	?	0,910	0,338
7.	?	?	0,480	0,825
8.	?	?	0,194	0,315

20. Для приготування стандартних розчинів Ti(IV) та V(V) наважку сталі з нульовим вмістом Ti та V розчинили у невеликій кількості HNO_3 та розбавили розчин до 100,0 мл 1,0 моль/л розчином H_2SO_4 .

В мірну колбу №1 (ємність 50,0 мл) відібрали 10,0 мл отриманого розчину, додали 5,0 мл розчину, що містить 2,5 мг/л Ti (IV), розчин H₂O₂ та довели до rischi 1,0 моль/л розчином H₂SO₄. Оптична густина розчину відносно розчину порівняння, що містить всі компоненти, крім H₂O₂, дорівнювала 0,435 (λ=415 нм) та 0,246 (λ=455 нм), ℓ=1,0 см.

В колбу №2 (ємність 50,0 мл) внесли 10,0 мл розчину сталі, додали 5,0 мл розчину, що містить 0,80 мг/л V(V), розчин H₂O₂ та довели до rischi 1,0 моль/л розчином H₂SO₄. Оптична густина розчину проти розчину порівняння, що містить всі компоненти, окрім H₂O₂, дорівнювала 0,251 (λ=415 нм) та 0,377 (λ=455 нм), ℓ=1,0 см.

З 0,2500 г сталі, що містить Ti та V, приготували 100,0 мл розчину. В мірну колбу №3 (ємність 50,0 мл) ввели 10,0 мл аналізованого розчину, додали розчин H₂O₂ та довели до rischi 1,0 моль/л розчином H₂SO₄. Оптична густина розчину проти розчину порівняння, що містить всі компоненти, окрім H₂O₂, дорівнювала 0,450 (λ=415 нм) та 0,555 (λ=455 нм). Розрахувати масові частки титану та ванадію в сталі. Mr(Ti) = 47,90 г/моль, Mr(V) = 50,94 г/моль. (Відповідь: ω(Ti)=0,74 %; ω(V)=1,04 %)

21. Результати вимірювання оптичних густин стандартних розчинів Ti(IV) (№1) та V(V) (№2) та результати визначення Ti(IV) та V(V) у суміші методом двоухвильової спектрофотометрії наведено в таблиці:

№	Вміст елемента, мг/л		A (ℓ=1,0 см)	
	Ti (IV)	V (V)	415 нм	455 нм
1	0,25	-	0,435	0,246
2	-	0,08	0,251	0,377
3	?	?	0,450	0,555

Розрахуйте вміст Ti (IV) та V(V) у розчині №3.

22. Для визначення вмісту NO₂⁻ та NO₃⁻ у водному розчині виміряли оптичні густини стандартних розчинів KNO₂ та KNO₃ при λ = 302 нм та λ = 355 нм в кварцових кюветах з ℓ=1,00 см та отримали результати:

Сіль	KNO ₂				KNO ₃			
	С, мг/мл	0,5	1,0	1,5	2,0	1,0	3,0	5,0
A ₃₀₂	0,102	0,202	0,305	0,405	0,117	0,350	0,583	0,817
A ₃₅₅	0,254	0,506	0,760	1,010	0	0	0	0

Розрахуйте вміст NO₂⁻ та NO₃⁻ іонів в досліджуваному розчині, якщо A₃₀₂=1,055 ; A₃₅₅=0,805.

23. Результати вимірювання оптичних густин стандартних (№1 та №2) та досліджуваного (№3) розчинів наведено в таблиці:

№	С, моль/л		A (ℓ=1,0 см)	
	A	B	440	620
1	8,55·10 ⁻⁵	-	0,096	0,263
2	-	2,37·10 ⁻⁴	0,599	0,055
3	?	?	0,910	0,338

Розрахуйте вміст речовин А та В у розчині №3.

24. При фотометричних дослідженнях красильної ванни після 100-кратного розбавлення розчинів були отримані наступні значення:

Барв-ник	$\epsilon, \cdot 10^3 \text{ л моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$		Відбір проби	$\ell,$ см	А	
	λ_1	λ_2			λ_1	λ_2
А	3,4	1,5	До фарбування	1,0	0,44	0,32
В	1,3	2,5	Після фарбування	5,0	0,40	0,25

Визначити ступінь вилучення барвників з ванни.

Точність спектрофотометричного аналізу

25. Розрахуйте відносну похибку визначення концентрації речовини фотометричним методом при $A=0,500$ та $A=1,300$ ($\ell=20,00 \pm 0,01$ мм), якщо абсолютна похибка вимірювання пропускання ΔT становить 5 %, а відносна похибка вимірювання коефіцієнту поглинання – 1,5 %.

26. Розрахуйте відносну похибку визначення концентрації речовини фотометричним методом при $A=0,200$ та $A=1,800$ ($\ell=20,00 \pm 0,01$ мм), якщо абсолютна похибка вимірювання пропускання ΔT становить 2 %, а відносна похибка вимірювання коефіцієнту поглинання – 1,5 %.

27. Розрахуйте відносну похибку визначення концентрації речовини фотометричним методом при $A=0,100$ та $A=2,000$ ($\ell=10,00 \pm 0,01$ мм), якщо абсолютна похибка вимірювання пропускання ΔT становить 3 %, а відносна похибка вимірювання коефіцієнту поглинання – 2 %.

28. Розрахуйте відносну похибку визначення концентрації методом молекулярної абсорбційної спектроскопії при $\ell = 10,00 \pm 0,01$ мм за умов оптимального режиму вимірювання поглинання ($A = 0,434$), якщо абсолютна похибка вимірювання пропускання постійна і становить 0,5 %, а коефіцієнт а відносна похибка вимірювання коефіцієнту поглинання – 1 %.

29. Як зміниться відносна похибка фотометричних вимірювань, якщо при фотометруванні розчину з оптичною густиною 2,00 звичайний (абсолютний) спосіб вимірювань замінити диференційним і вимірювати оптичну гуστину розчину проти розчину з $A=1,90$? Похибку вимірювання по шкалі пропускання прийняти в обох випадках рівній 0,5%.

30. Як зміниться відносна похибка фотометричних вимірювань при фотометруванні розчину з $A=2,200$, якщо звичайний спосіб замінити диференційним і вимірювати поглинання проти розчину порівняння з $A=1,800$? Абсолютну похибку вимірювання пропускання прийняти 0,5 %.

31. Як зміниться відносна похибка фотометричних вимірювань при фотометруванні розчину з $A=2,800$, якщо звичайний спосіб замінити диференційним і вимірювати поглинання проти розчину порівняння з $A=2,400$? Абсолютну похибку вимірювання пропускання прийняти 0,7 %.

32. Як зміниться відносна похибка фотометричних вимірювань при фотометруванні розчину з $A=2,45$, якщо звичайний спосіб замінити диференційним і вимірювати поглинання проти розчину порівняння з $A=1,95$? Абсолютну похибку вимірювання пропускання прийняти рівною 0,5 %.

33. Як зміниться відносна похибка фотометричних вимірювань при фотометруванні розчину з $A=2,000$, якщо звичайний спосіб замінити диференційним і вимірювати поглинання проти розчину порівняння з $A=1,000$? Абсолютну похибку вимірювання пропускання прийняти рівною 0,5 %.

34. Зразок сталі містить 0,5 % кремнію. Яку наважку сталі (г) треба розчинити у колбі ємністю 100,0 мл, щоб при аліквоті цього розчину 25,0 мл та загальному об'ємі розчину 50,0 мл поглинання розчину β -кремніємолібденової ГПК $H_4(SiMo_{12}O_{40}) \cdot nH_2O$ в кюветі з $\ell=1,0$ см відповідало би мінімальній похибці фотометричних вимірювань? $\epsilon_{400}=2,2 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. (Відповідь: 0,2000 г).

Диференційна спектрофотометрія

35. Вміст антрацену у розчині визначали за його поглинанням при $\lambda=253$ нм. Відносна оптична густина стандартного розчину, що містить 35,0 мг/л антрацену, $A_{ст}=0,412$, а A_x досліджуваного розчину дорівнює 0,490. Як розчин порівняння використовують розчин з вмістом антрацену 30,0 мг/л. Знайти C_x , мг/л. (Відповідь: $C_x = 35,9$ мг/л).

36. Для визначення Fe(III) у формі сульфосаліцилатного комплексу (в аміачному середовищі) методом диференційної спектрофотометрії приготували 5 стандартних розчинів Fe(III) з концентраціями C_i та виміряли їх оптичні густини (A_i) при $\lambda = 420$ нм відносно першого стандартного розчину ($C_1=0,005$ мг/мл).

C_i , мг/мл	$C_i - C_1$, мг/мл	A_i ($\ell=0,50$ см)
0,005	-	-
0,010	?	0,246
0,015	?	0,493
0,020	?	0,739

Знайти вміст Fe(III), мг/мл в розчині, якщо його оптична густина, виміряна проти розчину №1 при $\lambda=420$ нм при $\ell = 0,50$ см, становить $A_x = 0,197$.

37. В п'ять мірних колб ємністю 250,0 мл помістили 8,0; 9,0; 10,0; 11,0; 12,0 мл стандартного розчину, який містить 1,25 мг/мл мангану (II), й окиснили його до перманганату. Виміряли оптичні густини розчинів відносно третього розчину і отримали такі результати:

$V_{ст.}$, мл	8,0	9,0	11,0	12,0
$A_{відн.}$	- 0,395	- 0,201	0,198	0,405

Наважку руди масою 0,4000 г розчинили та розбавили розчин до 1000 мл. Аліквотну частину розчину об'ємом 50,0 мл обробили окисником і розбавили до 250,0 мл. Виміряли оптичну густина отриманого розчину, як

описано вище: $A_{\text{відн.}} = -0,050$. Розрахуйте масову долю (%) мангану в руді. (Відповідь: 61%)

38. Для визначення цирконію у сплаві розчинили наважку зразку масою 0,2000 г і отриманий розчин розбавили до 100,0 мл. В мірну колбу ємністю 50,0 мл відібрали 2,0 мл досліджуваного розчину, додали розчин цирконію й довели об'єм розчину до риски водою. Оптична густина отриманого розчину при $\lambda=610$ нм відносно розчину порівняння, який містить 1,00 мг цирконію в 50,0 мл, становила 0,380. Оптичні густини стандартних розчинів, що містять 1,25; 1,50; 1,75; 2,00 мг цирконію в 50,0 мл розчину, дорівнювали відповідно 0,300; 0,350; 0,410; 0,465. Розрахуйте вміст цирконію в сплаві. (Відповідь: 65,5 %)

39. Для визначення мангану наважку сталі масою 0,1000 г розчинили і після обробки персульфатом амонію отримали 50,0 мл розчину. Оптична густина розчину, виміряна відносно розчину порівняння, який містить в 50,0 мл 10,0 мл стандартного розчину KMnO_4 ($T(\text{KMnO}_4)=0,00125$ г/мл), виявилась рівною -0,250. Оптичні густини розчинів, які містять в 50,0 мл 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 мл стандартного розчину KMnO_4 , виміряні відносно того ж розчину порівняння, рівні відповідно -0,900; -0,680; -0,450; -0,230. Розрахуйте вміст мангану у сталі. (Відповідь: 3,68 %)

Тема 6

Методи вимірювання світлопоглинання розчинів і твердих зразків

1. Класифікація методів вимірювання інтенсивності світлопоглинання речовин.
2. Візуальні методи детектування аналітичного сигналу та їх особливості.
3. Особливості, переваги та недоліки візуального методу стандартних серій.
4. Методи розбавлення та колориметричного титрування.
5. Тест-методи аналізу. Поняття тест-засіб, тест-система, тест-метод. Можливості та переваги тест-методів аналізу.
6. Інструментальні методи вимірювання інтенсивності поглинання. Фотометрія та спектрофотометрія.
7. Основні вузли блок-схеми приладів, що застосовуються для вимірювання інтенсивності світлопоглинання. Принцип їх дії. Джерела випромінювання. Детектори (принцип дії фотоелементів).
8. Способи монохроматизації світлового потоку, їх вплив на чутливість фотометричної методики.
9. Способи вимірювання концентрації у спектрофотометрії.

10. Спектрофотометричне титрування. Переваги та недоліки порівняно з класичною спектрофотометрією.

11. Інструментальні методи вимірювання інтенсивності світлопоглинання твердих зразків. Метод твердофазної спектрофотометрії (ТСФ).

12. Способи вимірювання сигналу в ТСФ. Способи усунення фоновому сигналу (поглинання матриці) у ТСФ.

13. Вимірювання поглинання у тонкому шарі сорбенту методом гетерохроматичної екстраполяції.

14. Метод спектроскопії дифузного відбиття (СДВ). Коефіцієнт дифузного відбиття та функція Кубелки-Мунка. Метрологічні характеристики СДВ.

15. Як впливають на коефіцієнт дифузного відбиття сорбенту його вологість та розмір часток?

16. Практичне застосування СДВ та ТСФ в аналітичній практиці.

17. Особливості застосування в аналізі комбінованих сорбційно-спектроскопічних методів.

Задачі

1. Зобразіть схематично криву спектрофотометричного титрування Fe(II) біхроматом калію в кислому середовищі при $\lambda=350$ нм, якщо при цій довжині хвилі поглинає лише біхромат калію.

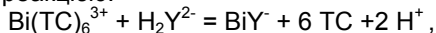
2. Зобразіть схематично криву спектрофотометричного титрування речовини А стандартним розчином речовини В при довжині хвилі, при якій продукт АВ не поглинає, а компоненти реакції поглинають, причому $\varepsilon_A > \varepsilon_B$.

3. Зобразіть схематично криву спектрофотометричного титрування речовини А стандартним розчином речовини В при довжині хвилі, при якій поглинає продукт АВ, а компоненти реакції не поглинають.

4. Комплекси Bi(III) та Pb(II) з ЕДТА поглинають в близькому ультрафіолеті. $\lambda_{\max}^{BiHY} = 265$ нм, $\lambda_{\max}^{PbHY} = 240$ нм. Bi(III), Pb(II) та H_2Y^{2-} у цій області не поглинають. Спектрофотометричне титрування суміші Bi(III) та Pb(II) розчином H_2Y^{2-} проводили при $\lambda=240$ нм. Зобразіть схематично криву титрування та наведіть формулу для розрахунку концентрації Bi(III) та Pb(II) у розчині.

5. Зобразіть схематично криву спектрофотометричного титрування речовини А стандартним розчином речовини В при довжині хвилі, при якій поглинають продукт реакції АВ і титрант В, причому: а) $\varepsilon_{AB} > \varepsilon_B$, б) $\varepsilon_{AB} < \varepsilon_B$.

6. Зобразіть схематично криву спектрофотометричного титрування Bi(III) трилоном В за реакцією:



де ТС – тіосечовина, при такій λ , при якій поглинає лише $Bi(TC)_6^{3+}$.

7. Зобразіть схематично криву спектрофотометричного титрування речовини А стандартним розчином речовини В при довжині хвилі, при якій поглинає тільки титрант В, а продукт реакції АВ та речовина А не поглинають.

8. Визначення Pd(II) методом спектрофотометричного титрування базується на реакції утворення стійкого комплексу складу PdR₂ з нітрито-*R*-сіллю. Нижче наведено результати титрування розчину Pd(II) ($V_{ал}=10,0$ мл) $2,44 \cdot 10^{-4}$ моль/л розчином реагенту. Розрахуйте концентрацію Pd(II) в розчині.

V_R , мл	A_{500}	V_R , мл	A_{500}
0	0	5,0	0,347
1,0	0,147	6,0	0,325
2,0	0,271	7,0	0,306
3,0	0,375	8,0	0,298
4,0	0,371		

Тема №7

Люмінесцентні методи аналізу

1. Види люмінесценції залежно від енергії збудження, природи виникнення.
2. Природа флуоресценції та фосфоресценції. Поясніть відмінності із залученням діаграми Яблонського.
3. Внутрішня та інтеркомбінаційна конверсії, коливальна релаксація, випромінювання світла.
4. Фактори, що сприяють інтеркомбінаційній конверсії.
5. Закон затухання люмінесценції.
6. Види люмінесценції, що застосовуються в аналізі.
7. Порівняйте флуоресцентні і фосфоресцентні методи аналізу за чутливістю.
8. Кількісні характеристики ефективності перетворення поглинутого речовиною світла у люмінесцентне випромінювання. Квантовий та енергетичний виходи люмінесценції.
9. Закон С.І. Вавілова. Вибір довжини хвилі збуджуючого світла.
10. Спектри збудження, поглинання та люмінесценції.
11. Зв'язок між виглядом спектру флуоресценції та величиною енергії збудження. Закон Стокса-Ломмеля.
12. Зв'язок між будовою молекули органічної сполуки та її люмінесцентними властивостями (необхідна й достатня умови).
13. Правило дзеркальної симетрії В.Л. Льовшина (для великих органічних молекул). Принцип Франка-Кондона.
14. Нормування спектрів поглинання та люмінесценції.
15. Класифікація люмінесцентних методів аналізу.
16. Способи вимірювання інтенсивності люмінесценції розчинів і твердих тіл. Блок-схеми основних приладів.
17. Способи вимірювання спектрів люмінесценції та збудження.
18. Кількісний люмінесцентний аналіз.

19. Люмінесцентні індикатори, особливості їх будови. Наведіть формули 4-5 найбільш широко вживаних індикаторів. Для визначення яких елементів вони застосовуються?

20. Застосування флуоресцентних індикаторів у титриметрії. Принцип дії кислотно-основних, адсорбційних, ред-окс та металофлуоресцентних індикаторів.

21. Техніка люмінесцентного титрування.

22. Переваги та недоліки люмінесцентних титриметричних методів аналізу.

23. Рівняння, що лежить в основі кількісного люмінесцентного аналізу.

24. Гасіння люмінесценції, основні фактори, що спричиняють гасіння у розчині.

25. Поняття порогової концентрації речовини та ефекту внутрішнього фільтру.

26. Чутливість флуоресцентних методів аналізу, діапазон лінійності градуального графіка у порівнянні із спектрофотометрією.

27. Фактори, що впливають на чутливість і точність люмінесцентного аналізу. Способи підвищення чутливості люмінесцентного аналізу.

28. Вибірковість люмінесцентних методів аналізу та способи її підвищення.

29. Реакції, що лежать в основі кількісного люмінесцентного аналізу.

30. Чому іони металів та їх сполуки з неорганічними лігандами не мають (за деяким виключенням) власної люмінесценції?

31. За яких умов сполуки металів набувають люмінесцентних властивостей?

32. Методи визначення органічних та неорганічних речовин за їх власною люмінесценцією.

33. Люмінесцентні методи аналізу, що базуються на утворенні комплексних сполук. Правило Стевенса.

34. Екстракційно-люмінесцентні методи.

35. Сорбційно-люмінесцентні методи, переваги та обмеження. Два підходи до вимірювання аналітичного сигналу.

36. Сорбційно-люмінесцентний метод визначення аніонних поверхнево-активних речовин в аналізі.

37. Методи, що ґрунтуються на гасінні люмінесценції. Визначення перехідних металів із незабудованою електронною оболонкою.

38. Методи визначення аніонів, що ґрунтуються на гасінні люмінесценції.

Задачі

1. Розрахуйте енергію збудження молекули, що випромінює у видимій області спектру.

2. Розрахуйте енергію збудження речовини, водний розчин якої поглинає при 270 нм, $h=1,6 \cdot 10^{-34}$ калс.

3. В якій області спектра випромінює речовина, якщо енергія збудження її складає 45 Ккал/моль. Відповідь підтвердити розрахунками, $h=1,6 \cdot 10^{-34}$ калс.

4. Чи залежить спектр флуоресценції речовини від довжини хвилі (енергії) збуджувального світла? Відповідь обґрунтуйте.

5. Як залежить від довжини хвилі збуджуючого світла квантовий та енергетичний виходи речовини? Відповідь проілюструйте графічно.

6. Поясніть, чому спектр люмінесценції люмінесцентних індикаторів (великих органічних молекул), як правило, подібний до спектру поглинання.

7. Концентрацію речовини визначають люмінесцентним методом, вимірюючи інтенсивність люмінесценції при 540 нм в кюветі товщиною 5 см. До якої концентрації зберігається лінійність градуувального графіка, якщо молярний коефіцієнт поглинання речовини при цій довжині хвилі дорівнює $1 \cdot 10^3$ л/моль·см.

8. Концентрацію речовини визначають люмінесцентним методом, вимірюючи інтенсивність люмінесценції при 490 нм в кюветі товщиною 1 см. Розрахуйте порогову концентрацію речовини, якщо молярний коефіцієнт поглинання речовини при 490 нм дорівнює $2 \cdot 10^3$ л/моль·см.

9. Концентрацію речовини визначають люмінесцентним методом, вимірюючи інтенсивність люмінесценції при 490 нм в кюветі товщиною 5 см. Чому дорівнює оптична густина $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л розчину речовини при цій довжині хвилі, якщо її порогова концентрація дорівнює $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л?

10. Розрахуйте час, за який після припинення опромінення речовини інтенсивність її флуоресценції зменшується у 2, 5 та 10 разів, якщо середній час життя збудженого стану становить 10^{-8} .

11. Після припинення опромінення речовини інтенсивність її флуоресценції зменшилась у 2 рази за 0,1 с. Розрахуйте середній час життя збудженого стану її молекули.

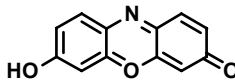
12. Після припинення опромінення речовини інтенсивність її флуоресценції зменшилась у 10 разів за 0,1 с. Розрахуйте середній час життя збудженого стану її молекули.

13. Дайте визначення термінів: флуоресценція, фосфоресценція, внутрішня конверсія, інтеркомбінаційна конверсія, коливальна релаксація, синглетний і триплетний стан, квантовий і енергетичний вихід флуоресценції.

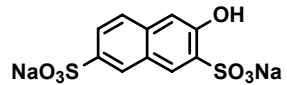
14. Які із наведених нижче сполук флуоресціюють у водному розчині?



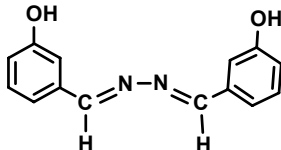
трипафлавін



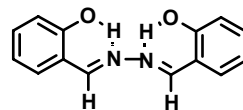
резорурфін



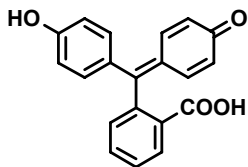
P-сіль



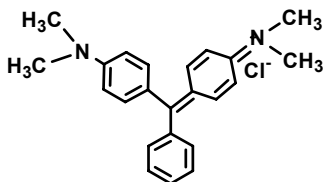
m-оксибензальдазин



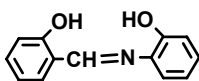
o-оксибензальдазин



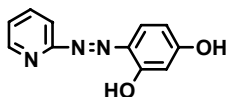
фенолфталеїн



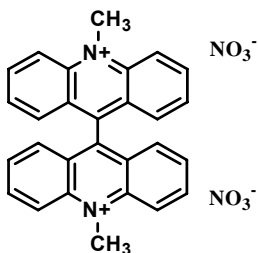
малахітовий зелений



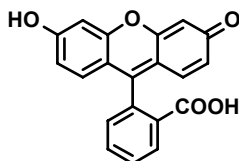
саліцилаль-о-амінофенол



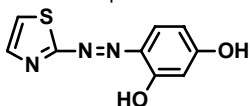
піридилазорезорцин (ПАР)



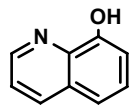
люцигенін



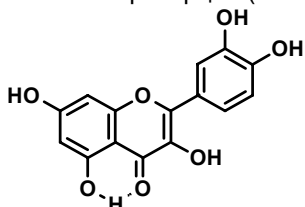
флуоресцеїн



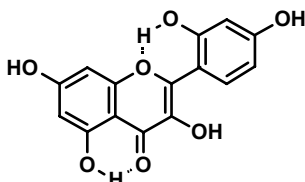
тіазолілазорезорцин (ТАР)



оксихінолін



кверцетин



морин

13.Зобразіть на графіку спектри поглинання, збудження та флуоресценції речовини. Поясніть їх взаємне розташування.

14.Як залежить від довжини хвилі збуджуючого світла: а) квантовий вихід люмінесценції; б) енергетичний вихід люмінесценції? Проілюструйте відповідь графічно.

15.Що більше: енергетичний чи квантовий вихід люмінесценції? Чому?

16.В яких випадках правило дзеркальної симетрії спектрів поглинання і флуоресценції не виконується?

17. Як впливає температура на люмінесцентні властивості речовин у розчині?

18. Для флуориметричного визначення Родаміна 6Ж у досліджуваному розчині об'ємом 25 мл з невідомою концентрацією C_x приготували 5 еталонних розчинів з концентрацією C_i ($i = 1, 2, 3, \dots$), виміряли інтенсивність $I_{\text{лм}}$ люмінесценції (у відносних одиницях) і отримали наступні результати:

C_i , мкг/мл	0,04	0,08	0,12	0,16	0,20
$I_{\text{лм}}$	16	32	48	64	80

Виміряна за ідентичних умов I_x досліджуваного розчину дорівнює 40 відн. од. За результатами, наведеними у таблиці, побудуйте градувальний графік у координатах $I_{\text{лм}}=f(C_i)$. Методами градувального графіка і одного стандарту розрахуйте концентрацію та вміст (мкг/мл та мкг) Родаміну 6Ж у досліджуваному розчині. (Відповідь: 0,10 мкг/мл, 2,5 мкг)

19. Досліджуваний розчин об'ємом 100 мл містить сіль алюмінію. Флуориметричне визначення алюмінію здійснюють за реакцією комплексоутворення із саліцилаль-о-амінофенолом. Приготували 5 еталонних розчинів об'ємом 5 мл із вмістом алюмінію C_i ($i = 1, 2, 3, \dots$), виміряли інтенсивність $I_{\text{лм}}$ люмінесценції (у відносних одиницях) при 530 нм і отримали наступні результати:

C_i , мкг/мл	0,02	0,04	0,06	0,08	0,10
$I_{\text{лм}}$	18	36	54	72	90

20. До 2,0 мл досліджуваного розчину додали 0,3 мл розчину реагенту, 2,7 мл води та отримали 5 мл розчину, що містить флуоресціюючий комплекс. Виміряна за ідентичних умов I_x цього розчину дорівнює 49. За результатами, наведеними у таблиці, побудуйте градувальний графік в координатах $I_{\text{лм}}=f(C_i)$. Методами градувального графіка і одного стандарту розрахуйте концентрацію та вміст (мкг/мл та мкг) алюмінію (III) у досліджуваному розчині.

21. Чи мають люмінесцентні властивості розчини комплексних сполук Алюмінію із саліцилаль-о-амінофенолом, оксихіноліну – із Магнієм та купрумом (II), ТАР і ПАР – із Цинком? Відповідь аргументуйте.

22. Концентрацію аніонних поверхнево-активних речовин у воді здійснювали сорбційно-люмінесцентним методом із використанням силікагелю, модифікованого іонним асоціатом четвертинної амонійної солі та флуоресцеїну. Для цього у стакан ємністю 100 мл відібрали аліквоту фільтрованої води об'ємом 50 мл, додаванням буферного розчину створили рН 8,0 (зміною об'єму можна знехтувати) та перемішали впродовж 20 хв. із наважкою (0,100 г) модифікованого силікагелю. Прозорий розчин декантували у кювету з $l=2,0$ см і виміряли інтенсивність люмінесценції $I=71$ відн. од. Концентрацію АПАР визначили за градувальним графіком, отриманим за ідентичних умов при використанні кювети з $l=1.0$ см: $I(\text{відн. од.})=(41,0 \pm 0,5) + (150 \pm 2)C$ (мг/л). Розрахуйте вміст АПАР у перерахунку на додецилсульфат натрію в мг/л та моль/л у воді.

23. Концентрацію аніонних поверхнево-активних речовин у воді здійснювали сорбційно-люмінесцентним методом із використанням силікагелю, модифікованого іонним асоціатом четвертинної амонійної солі та флуоресцеїну. Для цього у стакан ємністю 100 мл відібрали аліквоту фільтрованої води об'ємом 10 мл, додаванням буферного розчину створили рН 8,0, розбавили дистильованою водою до загального об'єму 50 мл та перемішали впродовж 20 хв із наважкою (0,100 г) модифікованого силікагелю. Прозорий розчин декантували у кювету з $l=1,0$ см і виміряли інтенсивність люмінесценції $I=56$ відн. од. Концентрацію АПАР визначили за градувальним графіком, отриманим за ідентичних умов: $I(\text{відн. од.}) = (41,0 \pm 0,5) + (150 \pm 2) \cdot C$ (мг/л). Розрахуйте вміст АПАР у перерахунку на додецилсульфонат натрію в мг/л та моль/л у воді.

24. Задекларований вміст тіаміна хлориду (вітамін В1) у таблетці лікарського препарату дорівнює 0,005 г. Вміст вітаміну В1 контролюють екстракційно-флуориметричним методом. Для проведення контролю дві таблетки розтирають і розчиняють у воді, відфільтровують і отримують 100 мл фільтрату. З цього розчину відбирають 1,0 мл в мірну колбу ємністю 100 мл і доводять водою до мітки. Аліквотну частину отриманого розчину (1,0 мл) вміщують у ділільну лійку, проводять всі необхідні операції і екстрагують тіаміна хлорид бутанолом (виплучення кількісне). Вимірюють інтенсивність люмінесценції екстракту $I_x=58$ відн. од. Інтенсивність люмінесценції стандартного розчину того ж об'єму що й екстракт з вмістом В1 0,001 мг/мл дорівнює $I_s=60$ відн.од. Розрахуйте масу (г) та процентний вміст відносно задекларованого вітаміну В1 у таблетці лікарського препарату. (Відповідь: 0,0048 г, 96%).

Приклади розв'язків типових задач

1. Чому дорівнює оптична густина розчину, що містить одночасно компоненти А і В, при $\lambda=580$ нм, виміряна в кюветі з $l=1,0$ см, якщо $C_A=1,0 \cdot 10^{-4}$ М, $C_B=1,28 \cdot 10^{-5}$ М, $\epsilon_{580}^A=2 \cdot 10^3$ л см⁻¹ моль⁻¹, $\epsilon_{580}^B=6,24 \cdot 10^2$ л см⁻¹ моль⁻¹.

Розв'язок

За законом адитивності оптичних густин:

$$A_{580} = \epsilon_{580}^A \cdot C_A \cdot l + \epsilon_{580}^B \cdot C_B \cdot l = l(\epsilon_{580}^A \cdot C_A + \epsilon_{580}^B \cdot C_B);$$

$$A_{580} = 1,0 \cdot (2,0 \cdot 10^3 \cdot 1,0 \cdot 10^{-4} + 624 \cdot 1,28 \cdot 10^{-5}) = 0,208.$$

Відповідь: 0,208.

2. Знайти концентрацію речовини А, якщо оптична густина розчину, що містить одночасно компоненти А і В, при $\lambda=580$ нм, виміряна в кюветі з $l=2,0$ см, становить 0,510, а $C_B=8,0 \cdot 10^{-6}$ М, $\epsilon_{580}^A=2,0 \cdot 10^3$ л см⁻¹ моль⁻¹, $\epsilon_{580}^B=6,24 \cdot 10^2$ л см⁻¹ моль⁻¹.

Розв'язок

За законом адитивності оптичних густин маємо:

$$A_{580} = \ell (\varepsilon_{580 \text{ нм}}^A \cdot C_A + \varepsilon_{580 \text{ нм}}^B \cdot C_B);$$

$$A_{580} = 2,0 \cdot (2,0 \cdot 10^{-3} C_A + 6,24 \cdot 10^2 \cdot 8,0 \cdot 10^{-6}) = 0,510$$

$$C_A = (0,510 / 2,0 - 6,24 \cdot 10^2 \cdot 8,0 \cdot 10^{-6}) / 2,0 \cdot 10^3 = 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л).}$$

$$\text{Відповідь: } 1,25 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

3. Розрахуйте та запишіть у таблицю дані, яких не вистачає.
 $h = 6.6262 \cdot 10^{-34}$ Джс; $c = 2.9979 \cdot 10^8$ м/с

λ , нм	ν , Гц	$\bar{\nu}$, см^{-1}	ΔE , Дж	Спектральний колір	Додатковий колір
400	?	?	?	?	?

Розв'язок

Необхідні формули: $\nu = \frac{c}{\lambda}$; $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ та рівняння Планка

$$\Delta E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \bar{\nu}$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^8}{400 \cdot 10^{-9}} = 6 \cdot 10^{14} \text{ (с}^{-1} \text{ або Гц)}; \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{400 \cdot 10^{-7}} = 2500 \text{ (см}^{-1}\text{)};$$

$$\Delta E = h \cdot \nu = 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 6 \cdot 10^{14} = 4 \cdot 10^{-19} \text{ (Дж).}$$

Спектральний колір – колір ЕМВ з довжиною хвилі 400 нм – фіолетовий, додатковий до нього колір – зелено-жовтий.

4. Оптична густина 0,001 моль/л розчину дихромату калію в кюветі з товщиною шару $\ell = 1,0$ см при $\lambda = 410$ нм дорівнює 1,150, при $\lambda = 675$ нм – 0,110. Оптичні густини 0,05 моль/л розчину сульфату купруму за тих самих умов дорівнюють відповідно 0,150 і 1,400. Наважку 19,9028 г суміші солей розчинили в колбі ємністю 500 мл, із 1,0 мл розчину після розбавлення до 100,0 мл отримали розчин, оптичні густини якого при $\lambda = 410$ та $\lambda = 675$ нм дорівнюють 0,240 та 0,065. Визначити вміст $K_2Cr_2O_7$ та $CuSO_4$ в суміші.

Розв'язок

Позначимо для зручності: $K_2Cr_2O_7$ – речовина А, $CuSO_4$ – речовина В.

$$\varepsilon_{410}^A = A_{440} / (C_A \cdot \ell) = 1,15 / 1 \cdot 0,001 = 1,15 \cdot 10^3 \text{ (л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}\text{)}$$

$$\varepsilon_{675}^A = A_{675} / (C_A \cdot \ell) = 0,11 / 1 \cdot 0,001 = 1,1 \cdot 10^2 \text{ (л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}\text{)}$$

$$\varepsilon_{410}^B = A_{440} / (C_B \cdot \ell) = 0,15 / 1 \cdot 0,05 = 3,0 \text{ (л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}\text{)}$$

$$\varepsilon_{675}^B = A_{675} / (C_B \cdot \ell) = 1,40 / 1 \cdot 0,05 = 28,0 \text{ (л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}\text{)}$$

За законом адитивності оптичних густин маємо систему рівнянь для кінцевого розчину:

$$A_{410} = \ell (\varepsilon_{410}^A \cdot C_A + \varepsilon_{410}^B \cdot C_B); \quad 0,240 = 1,0 \cdot (1,15 \cdot 10^3 C_A + 3 C_B);$$

$$A_{675} = \ell (\varepsilon_{675}^A \cdot C_A + \varepsilon_{675}^B \cdot C_B); \quad 0,065 = 1,0 \cdot (110 C_A + 28 C_B);$$

Внаслідок розв'язання системи рівнянь отримуємо:

$C_A = 2,04 \cdot 10^{-4}$ (моль/л); $C_B = 1,80 \cdot 10^{-3}$ (моль/л).

Концентрації речовин А та В в початковому розчині розраховуємо таким чином:

$$C_A^{\text{поч}} = C_A \cdot (V_{\text{зар}}/V_{\text{ал}}) = 2,04 \cdot 10^{-4} \cdot (100,0/1,0) = 2,04 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л);}$$

$$C_B^{\text{поч}} = C_B \cdot (V_{\text{зар}}/V_{\text{ал}}) = 1,80 \cdot 10^{-3} \cdot (100,0/1,0) = 1,80 \cdot 10^{-1} \text{ (моль/л).}$$

$$m_A = C_A^{\text{поч}} \cdot V \cdot Mr(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 2,04 \cdot 10^{-2} \cdot 0,500 \cdot 294,2 = 3,0008 \text{ (г)}$$

$$m_B = C_B^{\text{поч}} \cdot V \cdot Mr(\text{CuSO}_4) = 1,80 \cdot 10^{-1} \cdot 0,500 \cdot 159,65 = 14,3685 \text{ (г)}$$

$$\omega(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7), \% = 100 \cdot m_A / m_{\text{солей}} = 100 \cdot 3,0008 / 19,9028 = 15,08 \approx 15 \text{ (\%)}$$

$$\omega(\text{CuSO}_4), \% = 100 \cdot m_B / m_{\text{солей}} = 100 \cdot 14,3685 / 19,9028 = 72,19 \approx 72 \text{ (\%)}$$

Відповідь: 15 % $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ та 72 % CuSO_4

5. Розрахуйте відносну похибку визначення концентрації речовини фотометричним методом при $A=0,400$ та $A=1,200$, якщо абсолютна похибка вимірювання пропускання ΔT становить 5%; коефіцієнт поглинання вимірюваний з відотною похибкою 1,5 %, а поглинання вимірюють в кюветках з $l=10,00 \pm 0,01$ мм.

Розв'язок

Відносну похибку визначення концентрації речовини фотометричним методом визначають за формулою:

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta k}{k} + \frac{\Delta l}{l}, \text{ де } \Delta C, \Delta A, \Delta k, \Delta l - \text{ похибки визначення концентрації,}$$

оптичної густини, коефіцієнта поглинання та довжини кювети відповідно.

У випадку методу прямої спектрофотометрії похибку вимірювання оптичної густини розчинів визначають за формулою Туаймена-Лотіана:

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{0,434 \cdot \Delta T}{A \cdot 10^{-A}}, \text{ де } \Delta T - \text{ абсолютна похибка вимірювання}$$

світлопропускання розчину.

Розраховуємо для

$$A=0,400: \frac{\Delta A}{A} = \frac{0,434 \cdot \Delta T}{A \cdot 10^{-A}} = \frac{0,434 \cdot 0,05}{0,400 \cdot 10^{-0,400}} = 0,14,$$

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta k}{k} + \frac{\Delta l}{l} = 0,14 + 0,015 + 0,001 = 0,16 \approx 0,2 \text{ чи } 20 \text{ \%};$$

$$A=1,200: \frac{\Delta A}{A} = \frac{0,434 \cdot \Delta T}{A \cdot 10^{-A}} = \frac{0,434 \cdot 0,05}{1,200 \cdot 10^{-1,200}} = 0,29$$

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta A}{A} + \frac{\Delta k}{k} + \frac{\Delta l}{l} = 0,29 + 0,015 + 0,001 = 0,31 \approx 0,3 \text{ чи } 30 \text{ \%}.$$

Видно, що при вимірюванні оптичної густини вище одиниці похибка спектрофотометричного визначення речовини перевищує 30%.

Відповідь: 20 %; 30 %.

6. Як зміниться відносна похибка фотометричних вимірювань при фотометруванні розчину з $A=2,400$, якщо звичайний спосіб замінити диферен-

ційним і вимірювати поглинання проти розчину порівняння з $A=1,950$? Абсолютну похибку вимірювання світлопропускання прийняти рівною 0,5 %.

Розв'язок

У випадку диференційного способу вимірювання оптичної густини розчину формула Туаймена-Лотіана дещо змінюється:

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{0,434 \cdot \Delta T}{(A_0 + A_{\text{відн}}) \cdot 10^{-A_{\text{відн}}}} = \frac{0,434 \cdot \Delta T}{(k \cdot l \cdot C_0 + A_{\text{відн}}) \cdot 10^{-A_{\text{відн}}}},$$

де $A_{\text{відн}} = A_x - A_0 = k \cdot l \cdot (C_x - C_0)$, а A_x та A_0 – величини, виміряні абсолютним способом.

Для розчину з $A=2,400$ (абсолютний спосіб):

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{0,434 \cdot \Delta T}{A \cdot 10^{-A}} = \frac{0,434 \cdot 0,005}{2,400 \cdot 10^{-2,400}} = 0,23 \text{ або } 23 \%;$$

Для розчину з $A=2,400$ проти розчину з $A=0,950$ (диференційний спосіб):

$$\frac{\Delta A}{A} = \frac{0,434 \cdot \Delta T}{(A_0 + A_{\text{відн}}) \cdot 10^{-A_{\text{відн}}}} = \frac{0,434 \cdot 0,005}{2400 \cdot 10^{-(2,400-1,950)}} = \frac{0,434 \cdot 0,005}{2400 \cdot 10^{-0,45}} = 0,0026 \text{ або } 0,26 \%.$$

Отже, зміна способу вимірювання з абсолютного на диференційний дозволяє суттєво поліпшити точність аналізу: похибка визначення концентрації зменшиться від 23 % до 0,26 %.

Відповідь: Зменшиться з 23 % до 0,26 %.

7. Вміст антрацену в розчині визначали за його поглинанням при $\lambda=253$ нм. Відносна оптична густина стандартного розчину, що містить 35,0 мг/л антрацену, $A_{\text{ст}}=0,412$, а A_x досліджуваного розчину дорівнює 0,396. В кюветі порівняння знаходиться розчин з вмістом антрацену $C_0=30,0$ мг/л. Знайти C_x , мг/л. ($C_x = 34,8$ мг/л).

Розв'язок

За законом Бугера-Ламберта-Бера: $A_{\text{ст}} = k \cdot l \cdot (C_{\text{ст}} - C_0)$; $A_x = k \cdot l \cdot (C_x - C_0)$;

$$\frac{A_{\text{ст}}}{A_x} = \frac{k \cdot l \cdot (C_{\text{ст}} - C_0)}{k \cdot l \cdot (C_x - C_0)}; \Rightarrow A_{\text{ст}} \cdot C_x - A_{\text{ст}} \cdot C_0 = (C_{\text{ст}} - C_0) \cdot A_x$$

$$C_x = \frac{(C_{\text{ст}} - C_0) \cdot A_x}{A_{\text{ст}}} + C_0 = F \cdot A_x + C_0, \text{ де } F = \frac{(C_{\text{ст}} - C_0)}{A_{\text{ст}}} - \text{фактор перерахунку.}$$

$$C_x = \frac{35,0 - 30,0}{0,412} \cdot 0,396 + 30,0 = 34,8 \text{ (мг/л)}$$

Відповідь: 34,8 мг/л.

Теми лабораторних робіт:

1. Протолітичні та оптичні властивості фотометричних реагентів

Лабораторна робота 1. Визначення константи дисоціації органічного барвника

Лабораторна робота 2. Визначення спектрофотометричних характеристик фотометричного реагенту та оптимальної для фотометрування довжини хвилі

2. Визначення металів у формі комплексів з органічними та неорганічними реагентами

Лабораторна робота 3. Визначення металів у формі оксоаніонів, аквакомплексів та комплексів з неорганічними реагентами

Лабораторна робота 4. Визначення металів у формі комплексних сполук з органічними реагентами

3. Визначення аніонів

Лабораторна робота 5. Визначення елементів у формі гетерополісполук

Лабораторна робота 6. Визначення аніонів методом знебарвлення

4. Метод диференційної спектрофотометрії

Лабораторна робота 7. Визначення великих кількостей речовин методом диференційної спектрофотометрії

5. Аналіз двокомпонентних систем

Лабораторна робота 8. Визначення компонентів суміші методом двохвильової спектрофотометрії

Лабораторна робота 9. Визначення компонентів суміші методом похідної спектрофотометрії

6. Тест-методи аналізу

Лабораторна робота 10. Визначення мікрокількостей речовин візуальним тест-методом

7. Люмінесцентні методи аналізу

Лабораторна робота 11. Визначення АПАР сорбційно-люмінесцентним методом

Теми для самостійного вивчення:

Фотометричні методи визначення елементів: Ag, Au, Al, As, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, F, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, N, P, Pb, Ti, W, Zn, Zr.

Перелік рекомендованої літератури

Молекулярний абсорбційний аналіз

Основна:

1. *Бабко А.К., Пилипенко А.Т.* Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. – М., 1968.
2. *Бабко А.К., Пилипенко А.Т.* Фотометрический анализ. Определение неметаллов. – М., 1972.
3. *Блюм И.А.* Экстракционно-фотометрические методы с применением основных красителей. – М., 1978.
4. *Булатов М.И., Калинин И.П.* Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л., 1986.
5. Вибрані розділи спецкурсу «Методи молекулярної спектроскопії в аналізі» (Оптичні методи аналізу) для студентів хімічного факультету / *О.А.Запорожець.* - К., 2003. – 60 с.
6. *Иванов В.М.* Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М., 1982.
7. *Иванчев Г.* Дитизон и его применение. – М., 1961.
8. *Коренман Н.М.* Методы определения органических соединений.-М., 1970.
9. *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. – М., 1971. - с. 9 - 35.
10. Методичні вказівки для виконання лабораторних робіт з оптичних методів аналізу для студентів хімічного факультету. – К., 2002.
11. Основы аналитической химии В 2-х книгах / Под ред. акад. Ю.А.Золотова, -М., 2000. - т.1, с.31-32, т.2 с. 198-282.
12. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / Под. ред. акад. Золотова Ю.А. -М., 2002.
13. *Саввин С.Б.* Органические реагенты группы арсеназо-III. – М., 1971.
14. *Сендел Е.* Колориметрические методы определения следов металлов. -М., 1964.
15. *Скуг Д., Узст Д.* Основы аналитической химии / Пер.с англ. под ред. акад. Золотова Ю.А. – М., 1979.
16. Запорожець О.А., Зінько Л.С. Практикум зі спецкурсів „Методи молекулярної спектроскопії” та „Фотометричні й люмінесцентні методи аналізу”. Ірпінь: Видавництво та друкарня НАДПС України, 2007. – 108 с.

Додаткова:

1. *Брыкина Г.Д., Марченко Д.Ю., Шпигун О.А.* Твердофазная спектрофотометрия // Журн. аналит. хим. - 1995. - Т.50, №5. - С.484-491.
2. *Карякин А.В., Грибовская И.Ф.* Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод.-М., 1987.-304 с.
3. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. -М.,1989.

4. Рунов В.К., Тропина В.В. Оптические сорбционно-молекулярно-спектроскопические методы анализа. Методические вопросы количественных измерений в спектроскопии диффузного отражения // Журн. аналит. хим. -1996. - Т.51, №1. - С.71-77.
5. Серия «Аналитическая химия элементов».
6. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии: теория и практика применения / Пер. с нем. - М.,1975.

Люмінесцентний аналіз

Основна:

1. Бенуэлл К. Основы молекулярной спектроскопии. -М., 1985
2. Божевольнов Е.А. Люминесцентный анализ неорганических веществ. - М., 1966.
3. Запорожец О.А., Зинченко Н.М., Сухан В.В. Тушение люминесценции в неорганическом анализе // Укр. хим. журн. - 1998. -Т. 64, №3-4. -С.102-117.
4. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. -М.,1986.
5. Основы аналитической химии. В 2-х книгах. Кн.2. Методы химического анализа / Под.ред. акад.Золотова Ю.А. -М., 1996.
6. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы / Под.ред. акад. Золотова Ю.А. -М., 2002.
7. Столяров К.П., Григорьев Н.Н. Введение в люминесцентный анализ неорганических веществ. - Л., 1967.
8. Турро Н. Молекулярная фотохимия. - М., 1967.

Додаткова:

1. Рунов В.К., Тропина В.В. Оптические сорбционно-молекулярно-спектроскопические методы анализа. Методические вопросы количественных измерений в спектроскопии диффузного отражения // Журн. аналит. хим. -1996. - Т.51, №1. - С.71-77.
2. Юинг Г. Инструментальные методы анализа. - М., 1989.

Зміст

Вступ	3
ТЕМА 1.	
Природа світла, взаємодія речовин з ЕМВ	4
Задачі	4
Тема 2.	
Кількісні закони методів молекулярної спектроскопії	66
Задачі	6
Тема 3.	
Хромофорні властивості металів та лігандів.....	14
Тема 4. Типи реакцій, що лежать в основі визначення сполук різної природи	20
Тема 5. Метрологічні характеристики фотометричного методу аналізу та способи їх поліпшення	24
Тема 6. Методи вимірювання світлопоглинання розчинів та твердих зразків	29
Тема 7. Люмінесцентні методи аналізу	31
Приклади розв'язків типових задач.....	43
Теми лабораторних робіт	40
Теми для самостійного вивчення.....	40
Перелік рекомендованої літератури	41