

Определение меди (II) фотоэлектроколориметрически по окраске ее аммиачного комплекса

Сущность метода. Метод основан на измерении оптической плотности (А) синего раствора аммиаката меди (II), полученного в результате реакции



и использовании функциональной зависимости оптической плотности от концентрации Cu(II) согласно закону Бугера – Ламберта – Бера $A = \varepsilon lC$.

Цель работы. 1) Проверка применимости закона Бугера – Ламберта – Бера и выбор оптимальных условий измерений; 2) знакомство со способами нахождения концентраций компонента в растворе – методами градуировочного графика, сравнения и добавок; 3) оценка и сравнение погрешностей анализа при различных способах нахождения концентрации.

Реактивы и принадлежности.

1. Стандартный раствор №1, содержащий 10 мг Cu(II) в 1 мл (39,27 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ «хч» или «чда» помещают в мерную колбу емкостью 1 л, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, прибавляют 50 мл H_2SO_4 (1:3) и доводят водой до метки);
2. Стандартный раствор №2, содержащий 1 мг Cu(II) в 1 мл (100 мл стандартного раствора №1 помещают в мерную колбу емкостью 1 л, добавляют 50 мл H_2SO_4 (1:3) и доводят до метки дистиллированной водой);
3. Аммиак (1:1) водный раствор;
4. Мерные колбы емкостью 50 мл – 8 шт. (на 1 рабочее место);
5. Мерные колбы емкостью 250 мл – 2 шт. (на группу);
6. Градуированные пипетки емкостью 10 мл – 2 шт. (на рабочее место);
7. Бюретки на 25 мл с ценой деления 0,1 мл – 1 шт. (на группу) и на 5 мл с ценой деления 0,02 – 1 шт. (на рабочее место);
8. Мерные цилиндры емкостью 10 мл – 1 шт. (на группу), 50 мл – 2 шт. (на рабочее место).
9. Фотоэлектроколориметр – 1 шт. (на рабочее место).

Выполнение работы

1. Выбор длины волны измерения (построение спектральной характеристики аммиаката меди (II)).

В мерную колбу емкостью 250 мл поместите точно отмеренные 25 мл стандартного раствора №2 соли меди (II), содержащего 1 мг/мл Cu^{2+} , нейтрализуйте раствором аммиака по каплям до появления слабой мути (осадок основного сульфата меди(II)), после чего прибавьте 100 мл аммиака, доведите водой до метки и перемешайте. Раствор используется всеми студентами группы для построения спектральной характеристики аммиаката меди (II) для каждого фотоэлектроколориметра;

3. Проверка закона Бера и построение градуировочного графика.

В ряд мерных колб емкостью 50 мл поместите точно отмеренные 2,5; 5,0; 7,5; 10; 12,5; 15 см³ стандартного раствора №2, содержащего 1 мг/мл Cu⁺². Растворы в каждой колбе нейтрализуйте раствором аммиака до появления слабой мути и прибавьте по 10 мл избытка раствора аммиака, после чего растворы доведите водой до метки и тщательно перемешайте.

Измерьте оптические плотности полученных растворов в кюветах с толщиной слоя 2 см и $\lambda = 670$ нм относительно «нулевого» раствора, приготовленного в п. 1.2. Измерение каждой точки производите 2 – 3 раза.

Полученные данные представьте в форме таблицы и графика зависимости оптической плотности от концентрации меди (II), выполненного на миллиметровой бумаге в читаемом масштабе так, чтобы градуировочная прямая имела угол наклона $\approx 45^\circ$.

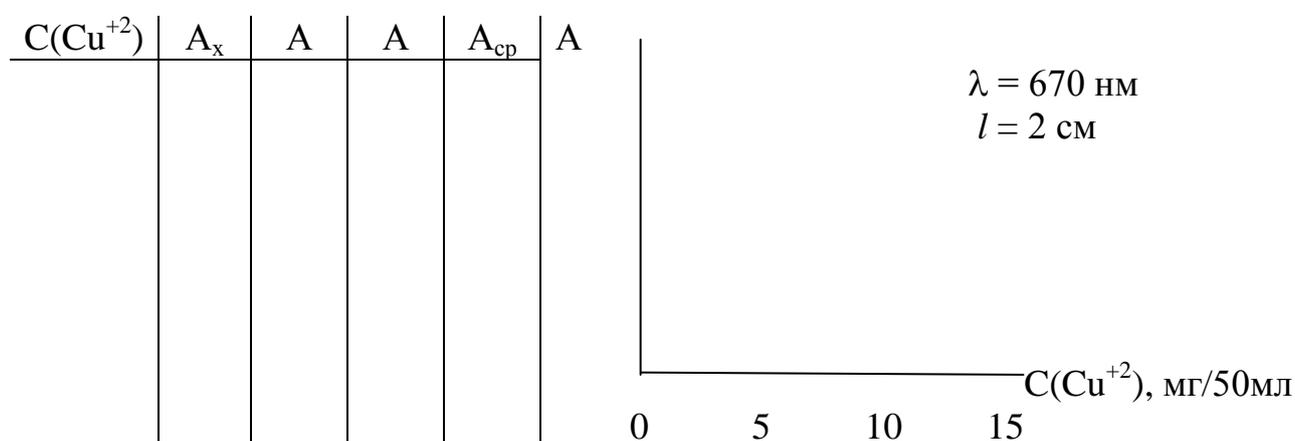


Рис. 3. Зависимость оптической плотности раствора аммиаката меди (II) от концентрации меди (II).

4. Определение содержания меди (II) в исследуемом растворе (задаче) методом градуировочного графика.

Получите у лаборанта Ваш вариант исследуемого раствора соли меди (II) неизвестной концентрации в мерной колбе емкостью 50 мл. доведите этот раствор дистиллированной водой до метки и тщательно перемешайте. Раствор сохраните для второго занятия.

Для приготовления окрашенного аммиаката меди (II) 5 мл исследуемого раствора (задачи) поместите в мерную колбу емкостью 50 мл, нейтрализуйте раствором аммиака до появления слабой мути и прилейте еще 10 мл аммиака, доведите водой до метки и тщательно перемешайте.

Измерьте оптическую плотность аммиачного исследуемого раствора в кювете с толщиной поглощающего слоя 2 см и $\lambda = 670$ нм относи-

тельно «нулевого» раствора, приготовленного в п. 1.2. Измерение произведите 2 – 3 раза.

Используя градуировочный график найдите концентрацию меди (II) C_x , соответствующую измеренной оптической плотности A_x . Проверьте результат у лаборанта (в мг/50 мл Cu^{+2}) и рассчитайте относительную погрешность определения для метода градуировочного графика.

5. Определение содержания меди (II) в исследуемом растворе (задаче) методом добавок.

В две мерные колбы емкостью 50 мл поместите по 5 мл исследуемого раствора (задачи). В одну из колб добавьте 1 мл стандартного раствора №2 соли меди (II), содержащего 1 мг/мл Cu^{+2} . В обе колбы прилейте по 10 мл раствора NH_4OH (1:1), доведите водой до метки, тщательно перемешайте и измерьте оптическую плотность в кюветах с толщиной поглощающего слоя 2 см при $\lambda = 670$ нм относительно «нулевого» раствора, приготовленного в п. 1.2. Каждое измерение повторите 2 – 3 раза. Полученные данные представьте в указанной форме.

C_x	A_x				Среднее значение A_x
$C_{x+доб.}$	$A_{x+доб.}$				Среднее значение $A_{x+доб.}$

Расчет содержания $Cu(II)$ осуществите как по формуле, так и графическим путем.

а) Расчетная формула:

$$C_{(Cu^{+2} \text{ в исслед. р-ре})} = n \cdot C_{ст} \cdot A_x / (A_{x+доб} - A_x),$$

где $C_{ст}$ – концентрация стандартного раствора №2, 1 мг/50 мл;

A_x – оптическая плотность разбавленного исследуемого раствора;

$A_{x+доб.}$ – оптическая плотность разбавленного исследуемого раствора с добавкой стандартного раствора меди (II);

n – разбавление исходного исследуемого раствора в результате приготовления окрашенного аммиачного комплекса меди (II).

$$n = V_{(разб. окраш. исслед. р-ра)} / V_{(аликвота исходн. исслед. р-ра)}$$

в данном случае $n = 50/5 = 10$ раз.

Рассчитайте относительную погрешность метода добавок выполненного расчетным методом.

б) Для нахождения концентрации Cu^{+2} графически в методе добавок постройте на миллиметровой бумаге график зависимости оптической плотности от концентрации, где по оси X вместо нулевой точки отложите C_x , а масштаб задайте, откладывая вправо по оси X концентрацию добавки (рис. 4).

Нулевую точку на оси X найдите на пересечении оси X и линии, соединяющей точки, соответствующие $A_x = kC_x$ и $A_{x + \text{доб.}} = kC_{x + \text{доб.}}$. Значение C_x по графику найдите, исходя из заданного масштаба. Учитывая разбавление исследуемого раствора (n) в процессе приготовления аммиачного комплекса, $C_{\text{иссл. р-ра}} = C_x \cdot n$.

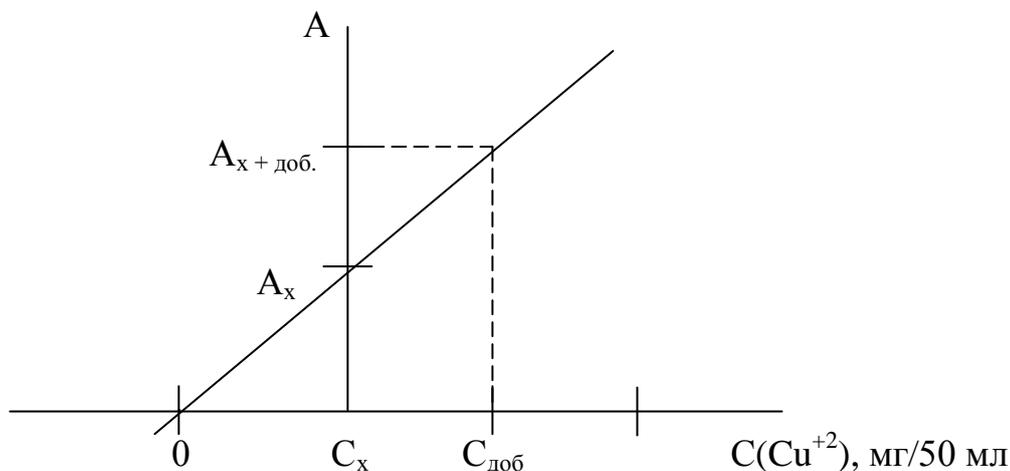


Рис. 4. Зависимость оптической плотности исследуемого раствора аммиаката меди (II) от концентрации добавки стандартного раствора Cu^{+2} (метод добавок)

Рассчитайте концентрацию меди (II) в исследуемом растворе и найдите относительную погрешность определения при использовании графического варианта метода добавок.

6. Расчет концентрации меди (II) в исследуемом растворе методом сравнения.

В основе метода сравнения лежит закон Бера и для расчетов используется отношение

$$A_x/C_x = A_{\text{ст}}/C_{\text{ст}}$$

При этом, чем ближе будут значения A_x и $A_{\text{ст}}$, тем меньше будет погрешность определения.

Для изучения влияния разницы концентраций A_x и $A_{\text{ст}}$ на величину погрешности в методе сравнения по результатам экспериментальных данных, полученных при построении градуировочного графика (п.3) сделайте соответствующие расчеты, составьте таблицу 1 по нижеприведенной форме и постройте график зависимости относительной погрешности анализа от разности концентраций $|C_x - C_{\text{ст}}|$.

Сделайте вывод об оптимальной разнице концентраций стандартного и исследуемого растворов в методе сравнения.

Пример расчета: Согласно экспериментальным данным к градуировочному графику (п.3), $C_{\text{ст}(1)}$ равной 2,5 мг/50мл Cu^{+2} соответствует оптическая плотность $A_{\text{ст}(1)} = 0,05$. Оптическая плотность исследуемого раствора $A_x = 0,25$. рассчитываем C_x по закону Бера относительно первого стандартного раствора

$$C_x(1) = A_x \cdot C_{ст(1)} / A_{ст(1)} = 0,25 \cdot 2,5 / 0,05 = 12,5 \text{ мг/50мл Cu}^{+2}$$

Далее рассматриваем C_x относительно второго ($C_{x(2)}$), третьего ($C_{x(3)}$) и т.д. стандартных растворов и вносим данные в табл. 1

Зависимость относительной погрешности определения концентрации меди (II) методом сравнения от разницы концентраций исследуемого и стандартного растворов.

Таблица 1

$C_{ст(1,2,3...)},$ мг/50 мл	$C_{x(1,2,3...)},$ мг/50 мл	$ C_x - C_{ст} $	%отн. $\frac{ C_{ст} - C_{иссл.} }{C_{иссл.}} \cdot 100$
2,5			
5,0			
и так далее			

где C_x – концентрация исследуемого раствора, рассчитанная согласно закону Бера по значениям A_x , $A_{ст(1)}$, $A_{ст(2)}$, $A_{ст(3)}$ и т.д. (п.3); $C_{иссл}$ – данные лаборанта.

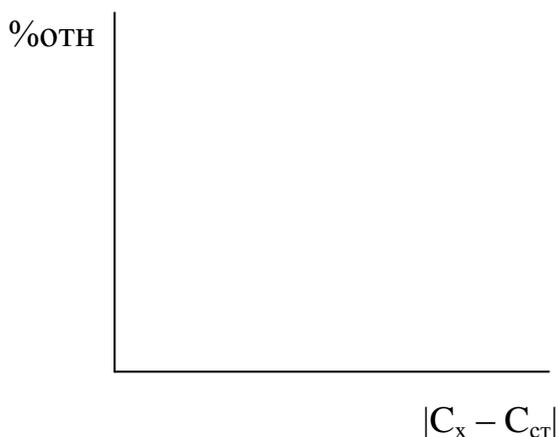


Рис. 5. Зависимость величины погрешности определения по методу сравнения от разницы концентраций стандартного и исследуемого растворов.

7. Определение содержания меди (II) методом визуального колориметрического титрования (метод дублирования).

Визуальное колориметрическое титрование основано на уравнивании интенсивности окрасок исследуемого раствора и раствора сравнения. Последний содержит все реактивы в таких же количествах, что и исследуемый раствор и титруется стандартным раствором определяемого компонента до уравнивания окрасок обоих растворов. При равенстве окрасок в одинаковых объемах содержатся одинаковые количества окрашенного вещества. Зная количество добавленного стандартного раствора с известной концентрацией определяемого вещества, можно рассчитать концентрацию исследуемого раствора с неизвестной концентрацией этого вещества.

Выполнение определения

В два одинаковых цилиндра емкостью 50 мл поместите по 10 мл раствора аммиака (1:1). Затем в один цилиндр внесите аликвоту 10 мл исследуемого раствора (задача), а в другой – 10 мл дистиллированной воды. Во второй цилиндр добавляйте (титруйте) из бюретки на 2 мл и ценой деления 0,02 мл стандартный раствор соли меди №1, содержащий 10 мг/мл Cu^{+2} до тех пор, пока окраска во втором цилиндре почти сравняется с окраской в первом цилиндре. Конечные объемы растворов (50 мл) в обоих цилиндрах выравняйте, добавляя в первый цилиндр столько воды, сколько во второй было добавлено из бюретки стандартного раствора. Затем, если окраска во втором цилиндре слабее, дотитруйте окончательно до полного уравнивания окрасок в обоих цилиндрах.

Концентрацию исследуемого раствора рассчитайте по формуле:

$$C_x = C_{\text{ст}} \cdot V_{\text{ст}}, \text{ мг/50 мл.}$$

Способ применим для реакций, в которых окраска возникает сразу и образование ее не связано с дополнительными химическими процессами. Пределы концентраций, в которых применим данный метод, достаточно широки и определяются способностью глаза улавливать различия в окраске. Определение может быть проведено быстро и не требует сложной аппаратуры.

В заключение определения рассчитайте относительную погрешность проведенного анализа.

8. Определение меди (II) в исследуемом растворе расчетным методом по закону Бугера – Ламберта – Бера.

Молярный коэффициент поглощения аммиаката меди при длине волны 620 нм равен 120. Используя для расчетов закон Бугера – Ламберта – Бера $A_x = \epsilon C_x$ рассчитайте концентрацию меди в моль/л, подставляя толщину слоя l в см. Для пересчета C_x в мг/50 мл воспользуйтесь формулой:

$$C_x(\text{мг/50 мл}) = C_x(\text{моль/л}) \cdot 50 \cdot M(\text{Cu}^{+2})$$

или $C_x = A_x \cdot 50 \cdot M(\text{Cu}^{+2})/\epsilon \cdot l$.

Для расчета воспользуйтесь величиной A_x , полученной при определении меди методами градуировочного графика или добавок.

Рассчитайте погрешность определения меди расчетным путем с использованием молярного коэффициента поглощения.

В заключение работы составьте сводную таблицу погрешностей определения меди (II) различными способами.

Способ нахож- де- ния C_x	Метод градуировоч- ного графика	Метод доба- вок	Метод сравне- ния	Метод колориметриче- ского титрования	Расчет- ный ме- тод
По- греш- ность % отн					

Сделайте вывод о преимуществах и недостатках использованных приемов нахождения концентрации в фотоэлектроколориметрии.