

Лабораторна робота №9

Визначення барію та кальцію в суміші

Ульяницький Олександр

10 червня 2010 р.

Теоретичні відомості

В основу методики покладено реакцію утворення у розчині комплексних сполук кальцію та барію з арсеназо III при рН 6,0. Спектри поглинання утворених сполук дещо різняться між собою. Застосування методу похідної спектрофотометрії дозволяє проводити безпосереднє визначення Ca(II) та Ba(II) у суміші.

Мета роботи

Ознайомитись з особливостями методу похідної спектрофотометрії на прикладі визначення кальцію та барію в суміші з використанням арсеназо III.

Реагенти та розчини

1. Барію хлорид, $5,00 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Готують розведенням вихідного 0,05 моль/л розчину.
2. Кальцію хлорид або нітрат, $5,00 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Готують розведенням вихідного 0,05 моль/л розчину.
3. Арсеназо III, $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчин.
4. Буферний розчин з рН = 6,0 (51,00 мл 0,2 моль/л CH_3COOH і 49,00 мл 0,2 моль/л $NH_3 \cdot H_2O$ на кожні 100 мл буферного розчину).

Посуд

1. Мірні колби ємністю 25,0 мл (20 шт.).
2. Піпетки з поділками ємністю 1,00, 2,00, 5,00 мл та 10,00 мл.
3. Кювети кварцові з $l = 1,0$ (2 шт.).

Порядок виконання роботи

Для побудови градувальних графіків готують дві серії розчинів. Для цього в мірні колби відбирають по 0,50, 1,00, 1,50, 2,00 та 2,50 мл розчинів кальцію та барію, додають по 5,00 мл розчину арсеназо III, по 3,00 мл буферного розчину і розводять до риски водою. Через 10 хв. реєструють спектри поглинання розчинів у діапазоні довжин хвиль 560–700 нм. Розчин порівняння містить всі компоненти, окрім розчинів солей металів. Результати заносять до табл. 2.

Табл. 1: Теоретичні відомості

Назва і структурна формула реагенту	Оптимальні умови (рН, органічний реагент)	λ_{max}^{HR} , нм	λ_{max}^{MR} , нм	$\Delta\lambda$, нм	ε^{MR}	ε^{HR}
Арсеназо III (3,6-біс-[(2-арсонофеніл)азо]-4,5-дигідрокси-2,7-нафталіндисульфокислота)	рН 5,8–6,2	550	655	105	$5,0 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^4$

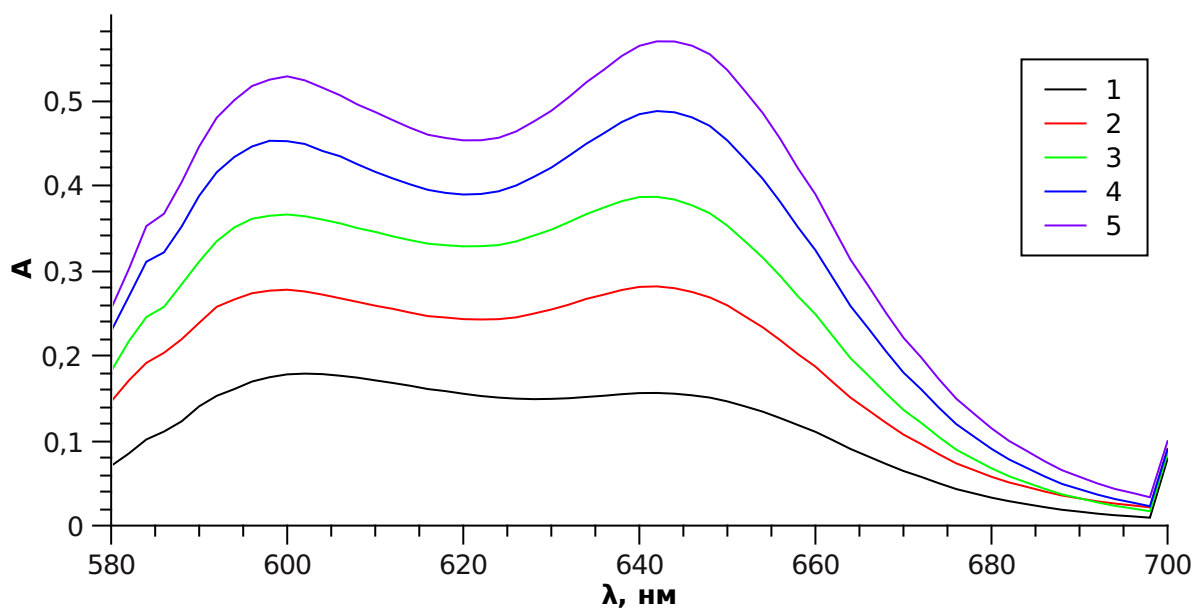


Рис. 1: Спекри поглинання Ва

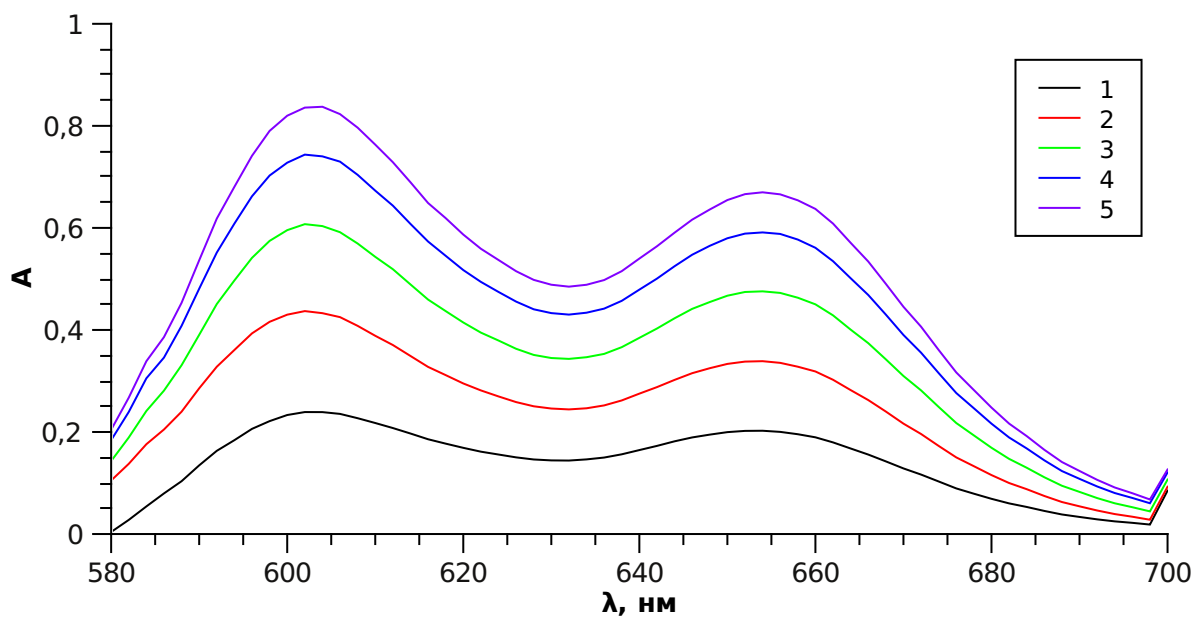


Рис. 2: Спекри поглинання Са

Табл. 2: Поглинання розчинів арсеназо ІІІ при різних концентраціях барію та кальцію. рН 6,0, $l = 1,0$ см.

$C_M \cdot 10^5$, моль/л	$\lambda = 654$ нм		$\lambda = 642$ нм	
	A_{Ba}	$dA_{Ba}/d\lambda$	A_{Ca}	$dA_{Ca}/d\lambda$
1	0,149790	-0,003450	0,172737	0,004294
2	0,259880	-0,006990	0,287938	0,006732
3	0,356965	-0,010200	0,402760	0,009588
4	0,434840	-0,012600	0,500596	0,011475
5	0,503889	-0,014000	0,563983	0,012690

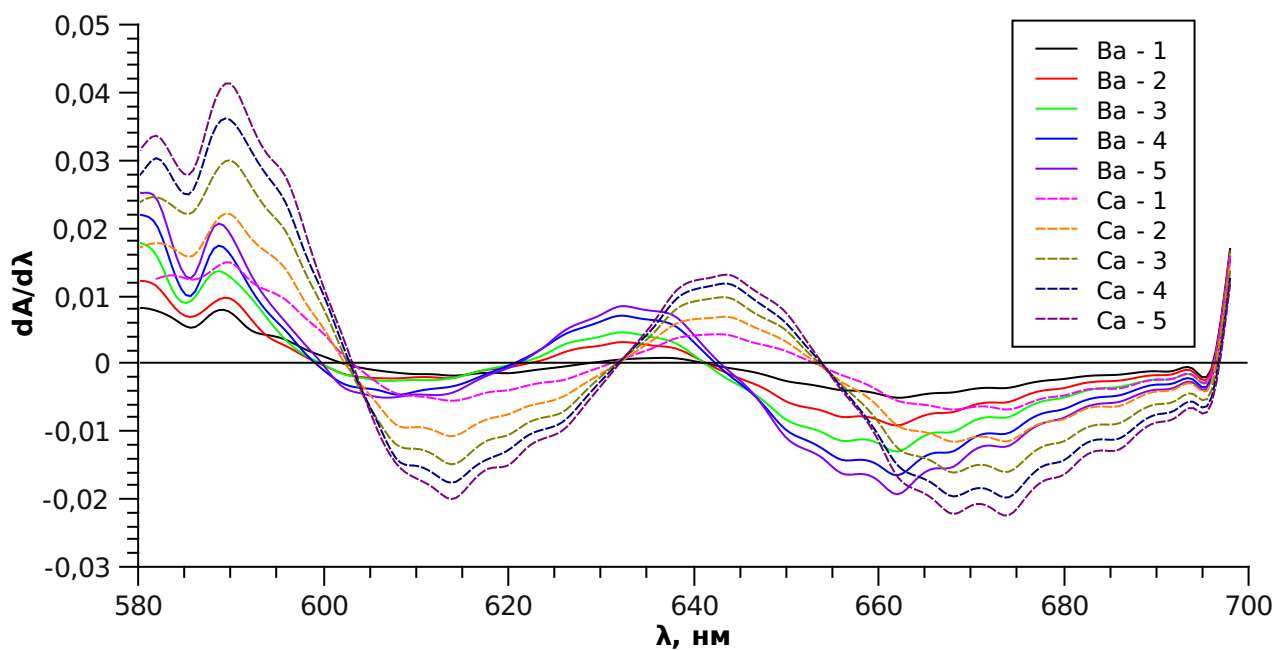


Рис. 3: Перша похідна ($dA/d\lambda$) спектрів поглинання розчинів арсеназо III у присутності Ca(II) та Ba(II) . $C_{\text{АрсIII}} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\text{pH} = 6,0$. $C_M, 10^{-5}$ моль/л:

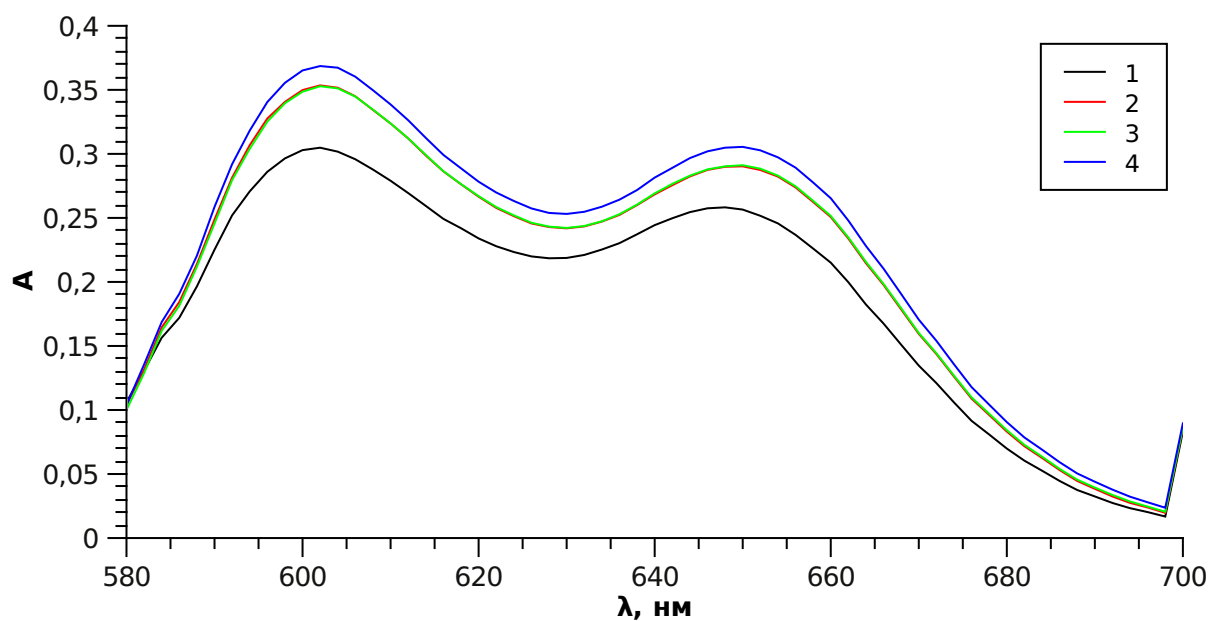


Рис. 4: Спекри поглинання розчинів задачі

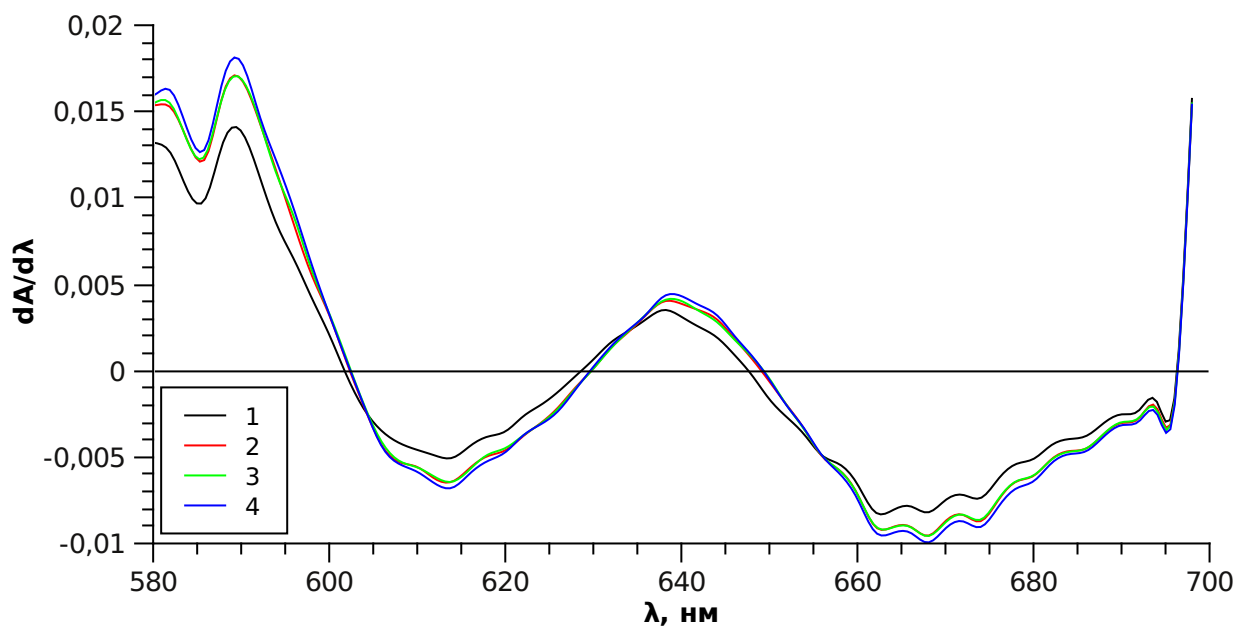


Рис. 5: Криві похідної для розчинів задачі

Табл. 3: Статистична обробка результатів визначення концентрації Ва у задачі. $n = 4$; $P = 0,95$; $t_{P=0,95,n=4} = 3,182$

x	S_x	S_r	S^2	S	Δx	\bar{x}
0,227	0,154	0,391	0,10	0,308	0,490	0,788
0,748						
0,855						
1,322						

Диференціювання спектрів здійснюють математично методом різниць (при $\Delta\lambda = 5$ нм), або графічними методами (програма Origin версії 5.0 і вище). Для побудови градієнтних графіків обирають такі довжини хвиль (λ_1 та λ_2), при яких внесок першої похідної іншого елемента є нульовим або не залежить від його концентрації (рис. 3).

Із застосуванням комп'ютерної програми Origin 5.0 (і вище) будують градієнтні графіки в координатах $dA/d\lambda = f(C_M, \text{моль/л})$, де λ_1 та λ_2 — обрані довжини хвиль (рис. 6 та 7). Лінеаризують отриману залежність (з використанням наступних опцій у зазначеній програмі: Analysis: Fit Polynomial: Order=1), отримують рівняння ГГ вигляду:

$$dA/d\lambda(\lambda_1) = (a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b)C_C, \text{моль/л}, (R^2 = \dots), \quad (1)$$

$$dA/d\lambda(\lambda_2) = (a \pm \Delta a) + (b \pm \Delta b)C_{Ba}, \text{моль/л}, (R^2 = \dots), \quad (2)$$

де Δa та Δb - похибки розрахунку вільного члена та тангенса кута нахилу прямої.

Рівняння ГГ для Ва та Са:

$$dA/d\lambda(642) = (2,495 \cdot 10^{-3} \pm 6,032 \cdot 10^{-4}) + (2,495 \cdot 10^{-8} \pm 6,032 \cdot 10^{-9}) \cdot C_{Ca}, \text{моль/л}, (R^2 = 0,958), \quad (3)$$

$$dA/d\lambda(654) = (-1,435 \cdot 10^{-3} \pm 8,339 \cdot 10^{-4}) + (-2,671 \cdot 10^{-8} \pm 2,514 \cdot 10^{-9}) \cdot C_{Ba}, \text{моль/л}, (R^2 = 0,974), \quad (4)$$

Визначення кальцію та барію у суміші

Задачу отримують у мірній колбі ємністю 25,0 мл, розбавляють до риски водою та ретельно перемішують. Аліквотну частину розчину (5,00 мл) відбирають у мірну колбу, додають 5,00 мл розчину арсеназо ІІІ, 3,00 мл буферного розчину і доводять до риски водою. Через 10 хв. реєструють спектр поглинання розчину у діапазоні довжин хвиль 560–700 нм. Розчин порівняння містить всі компоненти, окрім розчинів солей металів. Диференціюють спектр, як описано вище. Знаходять $dA/d\lambda$ при обраних довжинах хвиль.

За значенням $dA/d\lambda(\lambda_1)$ та $dA/d\lambda(\lambda_2)$ з рівнянь (3) та (4) розраховують відповідно концентрації кальцію (C_{Ca} , моль/л) та барію (C_{Ba} , моль/л) у розчині, що фотометрують. Отримані дані перераховують на вміст елементів у розчині задачі (m , мг) за формулою:

$$m(Ca), \text{мг} = C_{Ca} \cdot 25,0 \cdot M(Ca),$$

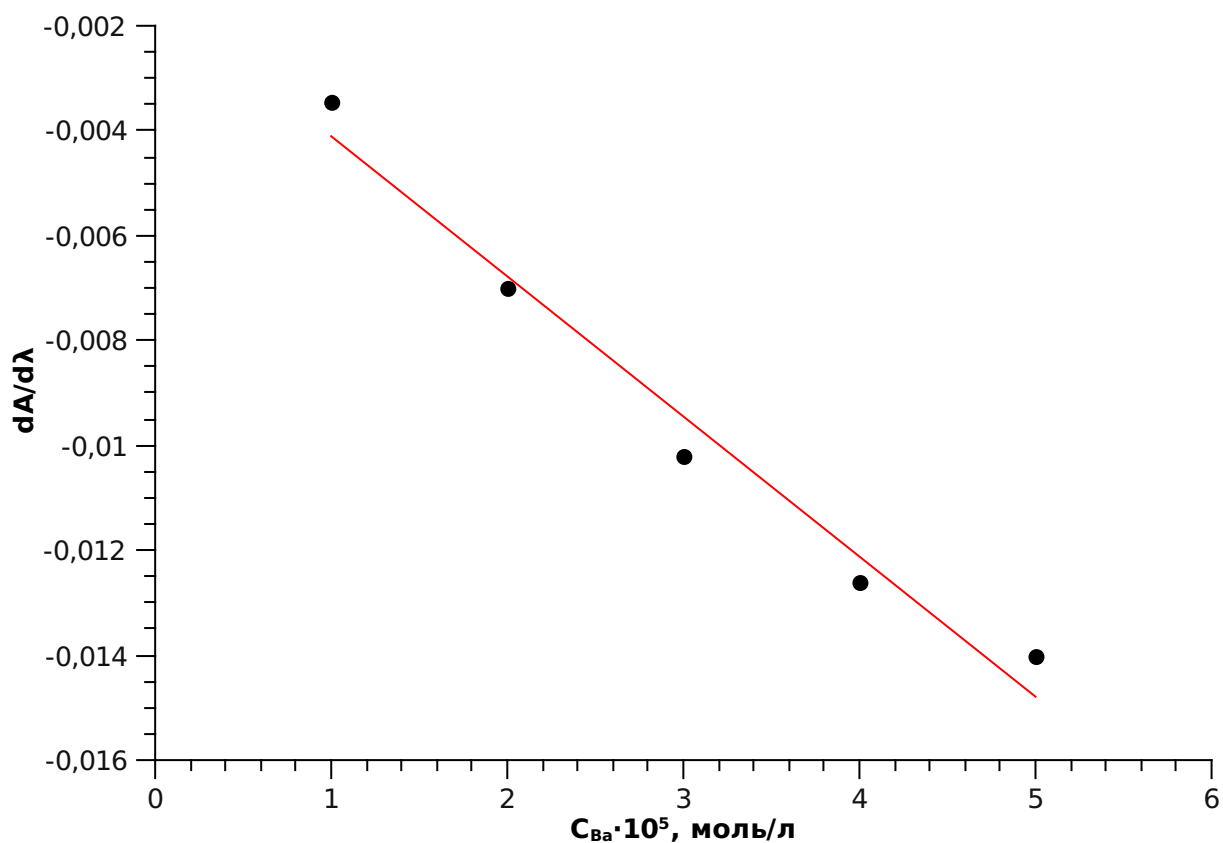


Рис. 6: Градувальний графік для визначення Ва(II) в суміші методом похідної спектrophотометрії. $\lambda = 654$ нм. $dA/d\lambda(654) = (-1,435 \cdot 10^{-3} \pm 8,339 \cdot 10^{-4}) + (-2,671 \cdot 10^{-8} \pm 2,514 \cdot 10^{-9}) \cdot C_{Ba}$, моль/л, ($R^2 = 0,974$)

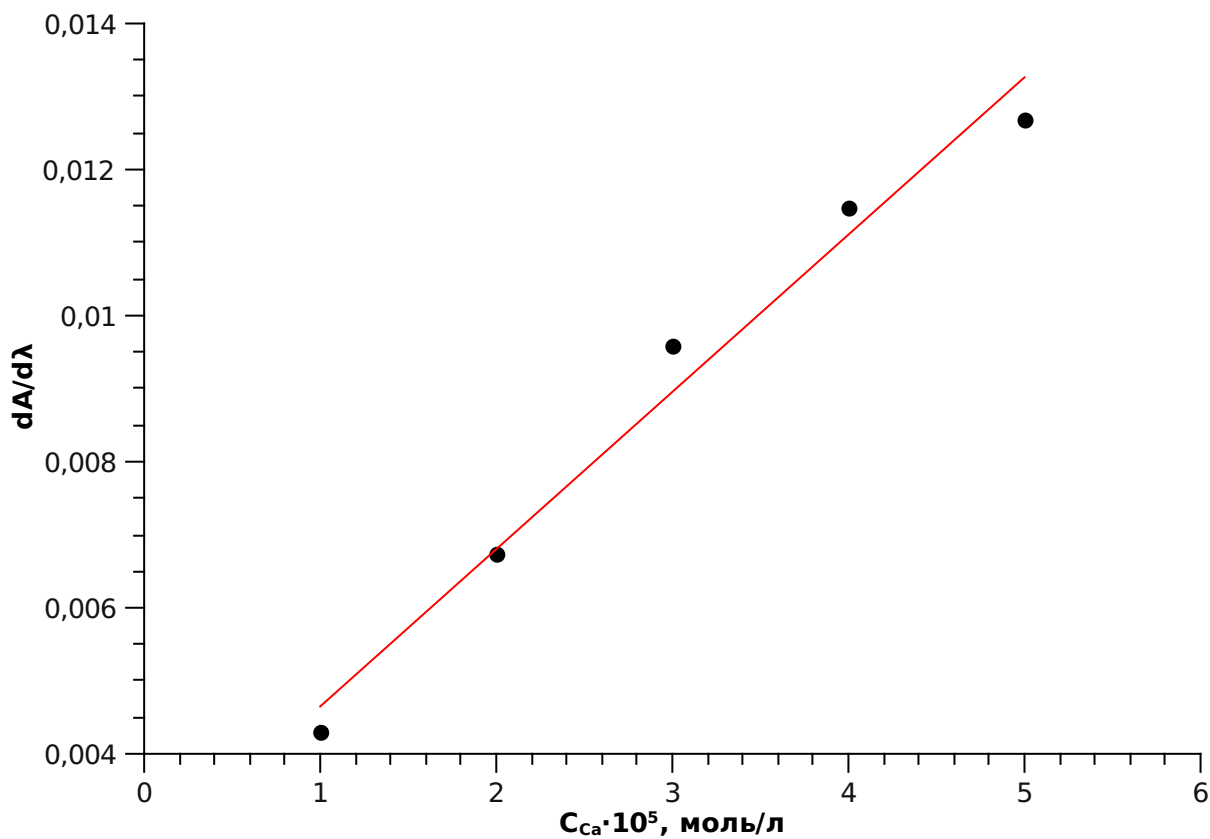


Рис. 7: Градувальний графік для визначення Са(II) в суміші методом похідної спектrophотометрії. $\lambda = 642$ нм. $dA/d\lambda(642) = (2,495 \cdot 10^{-3} \pm 6,032 \cdot 10^{-4}) + (2,495 \cdot 10^{-8} \pm 6,032 \cdot 10^{-9}) \cdot C_{Ca}$, моль/л, ($R^2 = 0,958$)

Табл. 4: Статистична обробка результатів визначення концентрації Са у задачі. $n = 4; P = 0,95; t_{P=0,95,n=4} = 3,182$

x	S_x	S_r	S^2	S	Δx	\bar{x}
0,020	0,064	0,332	0,02	0,128	0,204	0,386
0,449						
0,468						
0,609						

$$m(Ba), \text{мг} = C_{Ba} \cdot 25,0 \cdot M(Ba),$$

де $M(Ca)$ та $M(Ba)$ — молярні маси елементів.

Висновки

$$m(Ca), \text{мг} = 0,386 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \cdot 25,0 \cdot 40,078 = 0,0193 \text{ мг},$$

$$m(Ba), \text{мг} = 0,788 \cdot 10^{-5} \cdot 5 \cdot 25,0 \cdot 137,327 = 0,135 \text{ мг},$$