

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

В.И. Отмахов, Е.В. Петрова, М.А. Киселева

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Учебное пособие

Томск
2010

УДК 543
ББК

Отмахов В. И., Петрова Е. В., Киселева М. А.

Спектроскопические методы анализа: Учебное пособие. – Томск: Томский государственный университет, 2010 – 149 с.

В пособии рассмотрены теоретические основы молекулярной абсорбционной спектроскопии, нефелометрии и турбидиметрии, атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии, эмиссионной фотометрии пламени, применяемая аппаратура и основные приемы количественных определений, проводимых с применением спектроскопических методов анализа. В практической части изложены техника и методика проведения лабораторных работ.

Для студентов химических факультетов вузов, а также аспирантов, работников научно-исследовательских и аналитических лабораторий.

УДК 543

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор *Г. А. Слепченко*;
кандидат химических наук, доцент *С. С. Кравцова*

© Томский государственный университет, 2010

Содержание

Введение	6
1. Классификация спектроскопических методов	8
2. Природа атомных и молекулярных спектров	10
2.1. Основы теории атомных спектров.....	10
2.1.1. Основные положения.....	10
2.1.2. Серийная структура линий атомных спектров.....	12
2.1.3. Многоэлектронные системы с одним или несколькими валентными электронами.....	13
2.1.4. Особенности атомных спектров.....	16
2.2. Основы теории молекулярных спектров.....	17
2.2.1. Вращательные и колебательные спектры молекул.....	18
2.2.2. Электронные спектры молекул.....	19
2.2.3. Влияние различных факторов на положение и интенсивность полос в электронном спектре.....	22
3. Основные способы количественных определений спектроскопическими методами	24
Контрольные вопросы.....	27
4. Методы атомной спектроскопии	28
4.1. Атомно-эмиссионная спектроскопия.....	29
4.1.1. Процессы возбуждения эмиссионного атомного спектра.....	30
4.1.2. Интенсивность излучения спектральных линий.....	31
4.1.3. Основы количественного спектрального анализа.....	34
4.1.4. Аппаратура.....	34
4.1.5. Практические работы.....	41
<i>Работа 1.</i> Построение дисперсионной кривой стилоскопа. Визуальный качественный анализ сталей и порошковых материалов.....	41
<i>Работа 2.</i> Изучение дугового спектра железа, установление качественного состава порошковых проб и сплавов спектрографическим методом.....	44
<i>Работа 3.</i> Количественное спектрографическое определение элементов (Si, Mn, Mg, Pb, Al, Ni и т.д.) в порошковых пробах и сплавах методом градуировочного графика (трех эталонов).....	52
<i>Работа 4.</i> Качественный атомно-эмиссионный анализ сплавов с использованием многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС),	

управляемого программой «Атом».....	58
Контрольные вопросы.....	63
4.2. Атомно-эмиссионная фотометрия пламени.....	64
4.2.1. Аппаратура.....	65
4.2.2. Пламенный источник атомизации и возбуждения.....	68
4.2.3. Факторы, влияющие на результаты пламенно- фотометрических определений.....	70
4.2.4. Порядок проведения анализа методом эмиссионной фотометрии пламени на спектрометре «SolAAr S2».....	71
4.2.5. Практические работы.....	74
<i>Работа 1.</i> Определение калия в водных растворах методом градуировочного графика.....	74
<i>Работа 2.</i> Определение натрия в природных водах методами ограничивающих растворов и градуировочного графика.....	76
<i>Работа 3.</i> Определение кальция в водных вытяжках почв методами градуировочного графика и добавок.....	78
Контрольные вопросы.....	80
4.3. Атомно-абсорбционная спектроскопия.....	81
4.3.1. Теоретические основы метода.....	81
4.3.2. Аппаратура.....	82
4.3.3. Основы количественного анализа.....	87
4.3.4. Практическое применение.....	88
4.3.5. Порядок проведения атомно-абсорбционного анализа на спектрометре «SolAAr S2».....	89
4.3.6. Практические работы.....	93
<i>Работа 1.</i> Определение меди в природной воде.....	93
<i>Работа 2.</i> Определение железа и меди при совместном присутствии.....	95
<i>Работа 3.</i> Определение свинца и никеля в медно-цинковых сплавах.....	98
Контрольные вопросы.....	100
5. Методы молекулярной спектроскопии.....	101
5.1. Молекулярная абсорбционная спектроскопия в УФ и видимой областях.....	102
5.1.1. Общая характеристика метода.....	102
5.1.2. Основной закон светопоглощения.....	103
5.1.3. Молярный коэффициент поглощения.....	105
5.1.4. Выбор оптимальных условий фотометрического определения.....	104

5.1.5. Аппаратура и техника фотометрических измерений.....	108
5.1.6. Практические работы.....	110
<i>Работа 1.</i> Сравнительная характеристика приборов, используемых для фотометрических измерений.....	111
<i>Работа 2.</i> Определение железа (III) в виде тиоцианатного комплекса.....	112
<i>Работа 3.</i> Определение состава комплексного соединения Cu ²⁺ с нитрозо-R-солью методом изомолярных серий.....	115
<i>Работа 4.</i> Определение константы кислотной диссоциации тимолового синего (тимолсульфоталеина).....	117
Контрольные вопросы.....	120
5.2. Нефелометрия и турбидиметрия.....	121
5.2.1. Сущность метода.....	121
5.2.2. Практические работы.....	123
<i>Работа 1.</i> Определение сульфатов в водных растворах.....	123
<i>Работа 2.</i> Определение хлорид-ионов в питьевой воде.....	124
Контрольные вопросы.....	125
6. Задачи по спектроскопическим методам анализа.....	126
6.1. Решение типовых задач.....	126
6.2. Задачи для самостоятельного решения.....	136
Литература.....	147

ВВЕДЕНИЕ

Пособие составлено в соответствии с Государственным образовательным стандартом и программой по аналитической химии для студентов химических факультетов классических университетов, включающей курс «Физические методы исследования», и посвящено спектроскопическим методам анализа.

В настоящее время известно большое число спектроскопических методов. Методы атомно-эмиссионной и молекулярной абсорбционной спектроскопии в их классическом варианте основаны на взаимодействии вещества с излучением в диапазоне длин волн от 200 до 800 нм. В современных спектроскопических методах используется излучение в более широком интервале энергий – от жесткого рентгеновского излучения до радиоволновой области спектра.

В неорганическом элементном анализе широко применяют метод рентгенофлуоресцентной спектрометрии. Методы инфракрасной, ядерной спектроскопии, а также электронного парамагнитного резонанса основаны на взаимодействии вещества с излучением в инфракрасной и радиоволновой областях спектра. Их используют для исследования органических соединений. Среди физических методов анализа неорганических веществ большое значение имеют активационные методы, использующие нейтронный поток или поток более тяжелых частиц для возбуждения. В главе 1 приведена классификация спектроскопических методов и даны краткие сведения о них.

Из всего многообразия спектроскопических методов в данном пособии рассмотрены методы молекулярной абсорбционной спектроскопии, нефелометрии и турбидиметрии, атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии, эмиссионной фотометрии пламени. Эти методы принадлежат к числу наиболее

распространенных в практике химического анализа самых разнообразных объектов. Благодаря универсальности, большой информативности и высокой экспрессности они нашли наиболее широкое применение в исследовательских и прикладных лабораториях, ориентированных на решение текущих химико-аналитических задач.

При описании каждого метода рассматриваются его теоретические основы, принципы и схемы аналитических приборов, методически согласующиеся самостоятельные практические работы. Ряд работ выполняются с применением современных приборов, совмещенных с компьютером. Компьютер используется для управления прибором и обработки информации, а микропроцессорный контроль за работой отдельных блоков позволяет оптимизировать и поддерживать работу прибора в оптимальных для данного анализа условиях.

Последняя глава пособия посвящена решению типовых задач и включает задачи для самостоятельного решения, направленные на стимулирование познавательного интереса студентов. После каждой главы приведены вопросы для самоподготовки.

Данное пособие предназначено для первого знакомства студентов со спектроскопическими методами анализа и содержит краткие теоретические сведения о них. Для более глубокого их освоения можно обратиться к учебникам и монографиям, перечень которых приводится в конце пособия.

Авторы признательны научному руководителю НИЛ микропримесей ГОУ ВПО ТПУ, профессору, доктору химических наук Г. Б. Слепченко и доценту кафедры органической химии ТГУ С. С. Кравцовой за рецензирование рукописи и с благодарностью примут все последующие критические замечания.

1. КЛАССИФИКАЦИЯ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Спектроскопические методы анализа основаны на способности атомов и молекул вещества испускать, поглощать или рассеивать электромагнитное излучение [1].

В зависимости от частиц, формирующих аналитический сигнал, различают методы *молекулярной и атомной спектроскопии*, а в зависимости от характера формирования аналитического сигнала – *эмиссионные, абсорбционные и люминесцентные* методы.

Электромагнитное излучение представляет собой вид энергии, распространяющейся в вакууме со скоростью около 300 000 км/с, которая может выступать в форме ультрафиолетового, видимого, инфракрасного излучения, микро- и радиоволн, гамма- и рентгеновских лучей (рис. 1.1).

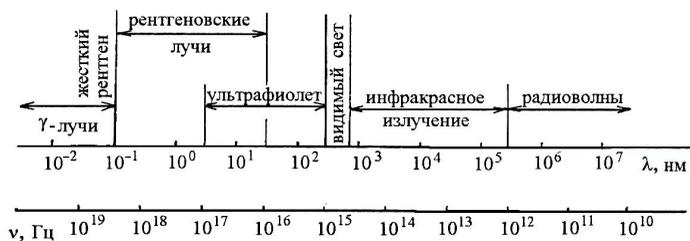


Рис. 1.1. Области электромагнитного спектра

Электромагнитное излучение имеет двойственную природу (волновую и квантовую), поэтому может быть охарактеризовано волновыми (длина волны – λ , частота колебаний – ν , волновое число – $\tilde{\nu}$) и квантовой (энергия кванта – E) характеристиками.

Длина волны λ – расстояние, которое проходит электромагнитная волна за время одного периода. В СИ измеряется в метрах (м) и его долях – сантиметрах (см), миллиметрах (мм), нанометрах (1 нм = 10⁻⁹ м). До введения СИ длину волны выражали в ангстремах (1 Å = 0,1 нм = 10⁻¹⁰ м).

Период T – время (с), в течение которого совершается полный цикл изменения напряженности электромагнитного поля.

Частота колебаний ν – число колебаний в секунду. Измеряется в герцах (Гц), килогерцах (1 кГц = 10^3 Гц), мегагерцах (1 мГц = 10^6 Гц) и т. д.

Длина волны и частота колебаний связаны между собой соотношением:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}, \quad (1.1)$$

где c — скорость света ($3 \cdot 10^{10}$ см/с).

Волновое число $\tilde{\nu}$ – величина, обратная длине волны. Обычно измеряется в обратных сантиметрах (см^{-1}).

Энергия E единичного кванта связана с длиной волны или частотой электромагнитного излучения *уравнением Планка*:

$$E = h \cdot \nu = \frac{c \cdot h}{\lambda}, \quad (1.2)$$

где: h – постоянная Планка ($6,62 \cdot 10^{-34}$, Дж · с).

Уравнение показывает: чем меньше длина волны излучения, тем больше энергия (E) единичного кванта.

Излучение называется **монохроматическим**, если его фотоны имеют одну и ту же энергию. **Полихроматическое** излучение состоит из фотонов различной энергии. Распределение интенсивности полихроматического излучения по длинам волн (энергиям, частотам) называется **спектром**.

Спектроскопические методы анализа позволяют получать и исследовать сигналы в различных областях спектра электромагнитных волн: от коротких рентгеновских до длинных радиоволн (рис.1.1). С отдельными областями электромагнитного спектра связаны различные методы анализа. В таблице 1.1 приведен обзор спектроскопических методов анализа [1–8], их связь с соответствующими областями электромагнитного спектра и характером процессов, протекающих при взаимодействии излучения с веществом.

В химическом анализе наиболее широко используется **оптический диапазон** электромагнитного спектра. Он состоит из трех областей: ультрафиолетовой (УФ) – 200–400 нм; видимой – 400–800 нм; инфракрасной (ИК) – 800–40 000 нм. Иногда методы анализа, основанные на взаимодействии вещества с электромагнитным излучением оптического диапазона длин волн, называют **оптическими**.

Классификация спектроскопических методов

Спектроскопические методы	Область электромагнитного спектра	Свою энергию изменяют
Ядерно-физические	0,005–1,4 Å	Ядра
Рентгеновские	0,1–100 Å	Внутренние электроны
Вакуумная УФ-спектроскопия	10–180 нм	Валентные электроны
УФ-спектроскопия	180–400 нм	Валентные электроны
Спектроскопия видимой области	400–780 нм	Валентные электроны
Ближняя ИК-спектроскопия	780–2500 нм	Молекулы (колебательная энергия)
ИК-спектроскопия	4000–400 см ⁻¹	Молекулы (колебательная, вращательная энергия)
Микроволновая спектроскопия	0,75–3,75 мм	Молекулы (вращательная энергия)
Электронный парамагнитный резонанс	~3 см	Неспаренные электроны в магнитном поле
Ядерный магнитный резонанс	0,6–10 м	Ядерные спины в магнитном поле

2. ПРИРОДА АТОМНЫХ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ СПЕКТРОВ

2.1. Основы теории атомных спектров

2.1.1. Основные положения

В основе современной спектроскопии [6–10] лежит квантовая теория, согласно которой атомы могут обладать только строго определенными *дискретными запасами внутренней энергии*: E_0 , E_1 , E_2 и т. д. Уровень с наименьшей энергией называют **основным** или **нормальным** состоянием (уровнем) – E_0 , а все другие – **возбужденными**. Испускание света атомами происходит за счет изменения их энергии.

Энергетическое состояние одноэлектронного атома водорода определяется энергетическим состоянием его единственного

электрона и может быть найдено с помощью **уравнения Шредингера**. При решении уравнения Шредингера получают набор трех квантовых чисел.

Главное квантовое число n является номером электронной оболочки и характеризует удаленность электрона от ядра. К-оболочке соответствует $n = 1$, L-оболочке – $n = 2$ и т. д.

Орбитальное квантовое число l (побочное) характеризует подоболочки, из которых состоят оболочки, орбитальный момент количества движения электрона и приближенно определяет форму электронного облака. Оно может принимать n значений: $0, 1, 2, \dots, (n-1)$. В спектроскопии побочное квантовое число принято обозначать символом:

Числовое значение l	0	1	2	3	и т. д.
Символ	s	p	d	f	и т. д.

Магнитное квантовое число m_l характеризует проекцию магнитного момента движущегося электрона на направление внешнего магнитного поля. В соответствии с правилами *пространственного квантования* проекция может принимать только целочисленные значения: $0, \pm 1, \dots, \pm l$, всего $(2l + 1)$ значений.

Спиновое квантовое число m_s характеризует собственный момент электрона. Оно не связано с уравнением Шредингера и принимает значения: $+1/2$ и $-1/2$.

Полный момент электрона j является геометрической суммой векторов l и s ($j = l + s$). Его также называют *внутренним квантовым числом*.

В одноэлектронном атоме водорода энергетическое состояние электрона полностью определяется главным квантовым числом n . Решая уравнение Шредингера для такой системы, получают следующее выражение для энергии электрона:

$$E = -\frac{2\pi^2 m^4}{n^2 h^2}, \quad (2.1)$$

где m_e – масса электрона ($9,10938 \cdot 10^{-31}$ г); h – постоянная Планка ($6,6262 \cdot 10^{-34}$ Дж·с = $4,1357 \cdot 10^{-15}$ эВ·с = $6,6262 \cdot 10^{-27}$ эрг·с); n – главное квантовое число.

2.1.2. Серийная структура линий атомных спектров

Если к атому в невозбужденном (нормальном) состоянии с минимальной энергией E_1 подвести энергию (например, в результате столкновения с быстролетающими электронами, энергия которых достаточна для возбуждения), то атом возбуждается, т. е. переходит на более высокий *энергетический уровень*: E_2, E_3 и т. д. Через короткое время ($\sim 10^{-8}$ с) атом самопроизвольно возвращается в нормальное или какое-то более низкое возбужденное состояние. Освобождающаяся при этом энергия ΔE излучается в виде светового кванта $\Delta E = h\nu$. Каждому переходу соответствует *монохроматическая* спектральная линия, которая характеризуется частотой ν

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{E_2 - E_1}{h} = \frac{E_2}{h} - \frac{E_1}{h} \quad (2.2)$$

или волновым числом $\tilde{\nu}$

$$\tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{ch} = \frac{E_2 - E_1}{ch} = \frac{E_2}{ch} - \frac{E_1}{ch}, \quad (2.3)$$

где E_2 и E_1 – энергия атома в возбужденном и нормальном состояниях.

Совокупность спектральных линий, принадлежащих данной частице, составляет ее *спектр*.

Подставив уравнение (2.1) в соотношения (2.2) и (2.3), получим:

$$\nu = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = R' \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right); \quad (2.4)$$

$$\tilde{\nu} = \frac{2\pi^2 m e^4}{ch^3} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = R \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad (2.5)$$

где n_1 и n_2 – главное квантовое число электрона в основном и возбужденном состояниях атома; R – константа Ридберга, объединяющая фундаментальные физические постоянные ($R = 1,09678 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$).

Волновое число спектральной линии в соответствии с уравнением (2.5) может быть представлено разностью двух величин:

$$\tilde{\nu} = \left(\frac{R}{n_1^2} - \frac{R}{n_2^2} \right), \quad (2.6)$$

которые называются *спектральными термами T*:

$$T_1(n_1) = \left(\frac{R}{n_1^2} \right); \quad T_2(n_2) = \left(\frac{R}{n_2^2} \right).$$

Следовательно,
$$\tilde{\nu} = T_1(n_1) - T_2(n_2). \quad (2.7)$$

С учетом заряда ядра Z формула (2.6) принимает вид:

$$\tilde{\nu} = \left(\frac{Z^2 R}{n_1^2} - \frac{Z^2 R}{n_2^2} \right). \quad (2.8)$$

Группа линий с одинаковыми значениями n_1 составляет серию. При $n_1 = 1$, а $n_2 > 2$ получим *серию Лаймана* (для атома водорода далекая УФ-область), при $n_1 = 2$, а $n_2 > 3$ – *серию Бальмера* (видимая область); при $n_1 = 3$ и $n_2 > 4$ – *серию Пашена* (ИК-область) и т.д. Такими сериальными формулами полностью описывается спектр атомарного водорода, а при учете заряда ядра (2.8) также спектры водородоподобных ионов (He^+ , Li^{2+} , Be^{3+} и др.), отличающихся от атома водорода только зарядом ядра.

Спектр каждого элемента подобен спектру однократно ионизированного атома элемента, следующего за ним [6–10]. Эта закономерность распространяется и на многократно ионизированные атомы. Так, сходство атомных спектров можно наблюдать в рядах: Na , Mg^+ , Al^{2+} , Si^{3+} , ... или Al , Si^+ , P^{2+} , S^{3+} ,

Сходные закономерности в спектрах характерны и для других элементов, следующих друг за другом в Периодической системе.

2.1.3. Многоэлектронные системы с одним или несколькими валентными электронами

В многоэлектронных атомах и ионах взаимодействие частиц приводит к образованию общего энергетического состояния, характеризуемого *суммарным орбитальным моментом L* и *суммарным спином S* [6]. Геометрическую сумму ($L + S$) обозначают буквой J . Орбитальное квантовое число атома L обозначают символом:

Числовое значение L	0	1	2	3	и т. д.
Символ	S	P	D	F	и т. д.

Группа энергетических состояний, характеризуемая одними и теми же величинами L и S , имеет близкую энергию и *образует один терм*.

Мультиплетность $M = (2S + 1)$ показывает число близких по энергии состояний, которые образуют данный терм. Термы с $M = 1$ называют синглетными (одиночными), термы с $M = 2$ – дублетными и т. д.

При записи термина сначала указывают главное квантовое число n , затем – символ суммарного орбитального момента L , левым верхним индексом которого записывают мультиплетность, а правым нижним индексом – отдельные его компоненты: $L+S$, $L+S-1$, ..., $L-S$:

$$n^M L_J.$$

Например, если $S = 1$, а $L = 3$, то символ термина имеет вид: ${}^3F_{4,3,2}$. Это – триплет.

Волновое число любой спектральной линии, отражающей переход электрона с одного энергетического уровня на другой, может быть представлено как разность термов. Однако не любые комбинации термов возможны. Существуют **правила отбора**, основанные на квантово-механических представлениях, согласно которым в атоме могут осуществляться только **разрешенные** переходы, при которых:

- терм меняется на единицу: $\Delta n = 0, 1, 2, 3, \dots$ ($P-S$ или $D-P$ – переходы разрешены, а $P-P$ и $S-D$ – запрещены);
- внутреннее квантовое число J не меняется ($\Delta J=0$), либо меняется только на ± 1 (запрещены переходы, если $\Delta J = \pm 2$);
- мультиплетность не меняется, $\Delta L = \pm 1$.

Эти правила отбора должны выполняться как при поглощении, так и при испускании атомом энергии.

Линии в спектре, соответствующие переходам между первым возбужденным уровнем и основным, являются наиболее интенсивными и называются **резонансными**.

Схема энергетических уровней и разрешенные переходы (см. рисунок 2.1) приведены на примере атома натрия, имеющего электронную структуру $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ [15]. Первые две оболочки ($n = 1, n = 2$) в атоме натрия заполнены полностью, поэтому его термы будут определяться электроном, который в основном состоянии находится на уровне $3s$. Каждое энергетическое состояние этого электрона в атоме изображено на рисунке горизонтальной линией, обозначающей соответствующий энергетический уровень, и

характеризуется тремя квантовыми числами – n , l , j . Верхний уровень ($n = \infty$), обозначенный на рис. 2.1 штриховой линией соответствует уровню ионизации атома. Справа от уровней приведены общепринятые обозначения состояний атома, т.е. термы. Наименьшее главное квантовое число, соответствующее основному состоянию атома, равно номеру периода, в котором находится рассматриваемый элемент. Поэтому терм Na в основном состоянии будет $3^2S_{1/2}$ (мультиплетность $M = 2$ здесь формальна, так как все S -термы являются одиночными или синглетными).



Рис. 2.1. Схема энергетических уровней и разрешенные переходы для атома натрия

При возбуждении атома натрия электрон с уровня $3S$ будет переходить на уровни P , D и т. д. Термами атома в возбужденном состоянии будут $3^2P_{3/2,1/2}$, $3^2D_{5/2,3/2}$ и т.д. Возможен и обратный самопроизвольный переход электрона. На рис. 2.1 показаны некоторые из разрешенных переходов. Линии, соответствующие переходам P - S , двойные, так как комбинируют двойные и одиночные термы: например, $3^2P_{3/2}$ - $3^2S_{1/2}$ и $3^2P_{1/2}$ - $3^2S_{1/2}$. В первом из этих переходов $\Delta J = 1$, а во втором $\Delta J = 0$. Запрет по мультиплетности не нарушается, так как формальная мультиплетность термина S в данном случае остается равной 2.

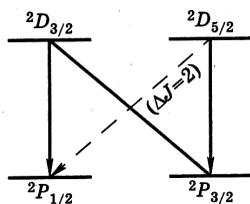


Рис. 2.2. Схема D - P переходов в атоме Na

Указанные переходы являются резонансными, им соответствуют линии с длиной волны 588,996 и 589,593 нм. Именно это излучение окрашивает пламя в желтый цвет при введении в него солей натрия.

Переходы D - P более сложные (рис. 2.2). Термы ${}^2D_{5/2}$ и ${}^2D_{3/2}$ очень близки; в спектре появляются дублеты, которые соответствуют переходам ${}^2D_{5/2,3/2}$ - ${}^2P_{3/2}$ и ${}^2D_{3/2}$ - ${}^2P_{1/2}$. Триплет можно обнаружить только приборами высокого разрешения, так как линии ${}^2D_{3/2}$ - ${}^2P_{3/2}$ и ${}^2D_{5/2}$ - ${}^2P_{3/2}$ сливаются. Переход ${}^2D_{5/2}$ - ${}^2P_{1/2}$ запрещен, так как $\Delta J=2$.

2.1.4. Особенности атомных спектров

Атомные спектры характеризуются *линейчатой структурой*. Они состоят из большого числа дискретных спектральных линий, объединенных в отдельные спектральные серии. Положение линий в пределах каждой серии подчиняется определенным закономерностям [5–8, 11–16].

Спектры элементов с большими порядковыми номерами вследствие сложности электронных уровней и дополнительных взаимодействий электронных состояний настолько богаты линиями, что распознать их серийную структуру практически невозможно. Например, для вольфрама известно около 8000 атомных спектральных линий.

Спектр атома элемента существенно отличается от спектра его иона в связи с изменением числа оптических электронов при ионизации. Поэтому в таблицах спектральных линий рядом с символом химического элемента приводят римскую цифру, показывающую кратность ионизации атома. Например, спектральная линия нейтрального атома магния – Mg(I), однократно ионизированного – Mg(II) и т. д.

Название «спектральная линия» возникло исторически. В случае визуального или фотографического способа регистрации при ширине порядка 10^{-3} нм она воспринималась как линия. Применение современных регистрирующих устройств на основе компьютеров позволяют трактовать ее как спектральную полосу,

имеющую вполне измеримую ширину и определенную форму (рис. 2.3).

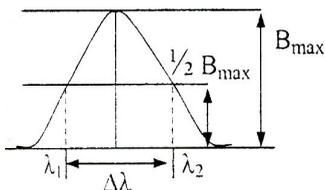


Рис. 2.3. Схема контура линии атомного спектра

Основными характеристиками спектральной линии являются:

1) частота (ν , с^{-1}), длина волны (λ , нм), волновое число ($\tilde{\nu}$, см^{-1}). Эти величины взаимосвязаны:

$$\nu\lambda = c; \tilde{\nu} = 1/\lambda.$$

2) интенсивность, I . В спектре испускания под интенсивностью понимают энергию, переносимую излучением в единицу времени. При

исследовании спектров поглощения понятие интенсивности спектральной линии связывают с количеством поглощенной энергии при длине волны спектральной линии. Мерой интенсивности спектральной линии может служить коэффициент поглощения k_ν ;

3) ширина спектральной линии – $\Delta\lambda$, нм или $\Delta\nu$, с^{-1} . Шириной спектральной линии называют ширину ее контура, измеренную на половине максимального значения интенсивности – B_{max} (рис. 2.3).

2.2. Основы теории молекулярных спектров

При воздействии электромагнитного излучения на систему входящие в ее состав молекулы избирательно поглощают только те кванты света, которые соответствуют их энергии возбуждения. В результате происходит увеличение внутренней энергии молекулы, которая складывается из энергии вращения частицы как целого, энергии колебания атомов и движения электронов:

$$E = E_{\text{вр}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{эл}}, \quad (2.9)$$

где $E_{\text{вр}}$ – вращательная; $E_{\text{кол}}$ – колебательная; $E_{\text{эл}}$ – электронная энергия. Причем $E_{\text{вр}} < E_{\text{кол}} < E_{\text{эл}}$. Их числовые значения относятся примерно как $1:10^2:10^3$.

Каждый вид внутренней энергии молекулы имеет квантовый характер и может быть охарактеризован определенным набором энергетических уровней или термов и соответствующих квантовых чисел [5–9, 20–23].

2.2.1. Вращательные и колебательные спектры молекул

При поглощении молекулой микроволнового и дальнего инфракрасного (ИК) излучения ($\lambda > 10^2$ мкм, $E \leq 1,2$ кДж/моль) происходит возбуждение **вращательных уровней энергии**. Процессы периодического изменения ориентации дипольных моментов молекул изучает **вращательная спектроскопия**. Этим методом можно исследовать лишь молекулы, обладающие постоянным дипольным моментом (HCl). неполярные молекулы (H₂) исследовать нельзя. В настоящее время вращательные спектры практически не используются в аналитических целях. Они применяются в основном для исследования строения молекул, определения межъядерных расстояний и т. д.

При поглощении молекулой ИК-излучения в области спектра от 200–300 до 4000–5000 см⁻¹ ($E = 3 \div 60$ кДж/моль) происходит возбуждение **колебательных уровней энергии**.

Колебательная энергия молекул, как и вращательная, квантуется. Возможные значения энергии колебательных уровней дает решение уравнения Шредингера:

$$E_{\text{кол}} = (V + 1/2)h\nu_{\text{кол}}, \quad (2.10)$$

где V – колебательное квантовое число, которое принимает значения 0, 1, 2, 3,

Из уравнения (2.10) следует, что колебания молекул происходят всегда. Даже при $V = 0$ колебательная энергия не равна нулю. Она составляет $h\nu_{\text{кол}}/2$. Значит, при обычных температурах энергетическое состояние молекул характеризуется основным колебательным уровнем.

Согласно правилам отбора в таких системах разрешены переходы, отвечающие условию:

$$\Delta V = \pm 1. \quad (2.11)$$

Из уравнений (2.10, 2.11) следует, что расстояние между двумя колебательными уровнями простейшей системы постоянно и равно $h\nu_0$. Значит, при всех разрешенных переходах система будет поглощать (излучать) только кванты энергии $h\nu_0$, и в колебательном спектре системы будет наблюдаться одна полоса с частотой ν_0 .

В действительности же в колебательном спектре может наблюдаться несколько спектральных линий. Причина в том, что поведение реальной молекулы описывается уравнением 2.10 лишь приближенно. В ходе колебаний межатомное расстояние не может

беспредельно уменьшаться (возрастают силы отталкивания) или увеличиваться (молекула распадается). Энергия реальной молекулы зависит еще и от энергии ее диссоциации D :

$$E_{\text{кол}} = (V + 1/2)h\nu_0 - \frac{h^2\nu_0^2}{4D}(V + 1/2)^2. \quad (2.12)$$

Энергетические уровни в реальной системе с увеличением квантового числа сближаются. Разрешенными являются переходы между любыми уровнями. Но наиболее интенсивной в спектре является первая полоса, возникающая при переходе с $V = 0$ на $V = 1$. Этой полосе соответствует основная (фундаментальная) частота. Остальные полосы менее интенсивны и называются обертоны.

В двухатомных молекулах колебания происходят только вдоль линии, соединяющей ядра. Этим обусловлена сравнительная простота колебательных и колебательно-вращательных спектров. Колебательными ИК-спектрами обладают только молекулы, у которых при колебании происходит изменение электрического дипольного момента (HCl , HBr и т. д.).

В многоатомной молекуле происходят колебания всех атомов. Различают **валентные** (с изменением длины связи) и **невалентные** или **деформационные** (с изменением углов между связями) колебания. Колебательные спектры многоатомных молекул интерпретируют на основе учения о **симметрии молекул** и **теории групп**. Они дают ценную информацию для определения молекулярных констант, изучения строения молекул, проведения качественного анализа по ИК-спектрам [1–8], но находят сравнительно малое применение для решения химико-аналитических задач.

2.2.2. Электронные спектры молекул

Поглощение молекулой квантов УФ-видимой области электромагнитного излучения приводит к возбуждению валентных электронов, находящихся в различных состояниях (n -, σ -, π -электронов в органических соединениях и d -, f -электронов в ионах металлов), а также к электронным переходам с переносом заряда (в комплексных соединениях) [5–9].

В соответствии с методом молекулярных орбиталей (МО), основанном на квантово-механических представлениях, электроны

в молекуле находятся на **связывающих, несвязывающих и разрыхляющих орбиталях.**

Для молекулярных электронных переходов так же, как и для атомных, справедливы определенные правила отбора. Они связаны с изменением спинового состояния, симметрии молекулярных орбиталей, колебательных квантовых чисел и других факторов.

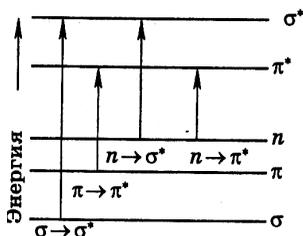


Рис. 2.4. Схема электронных уровней и переходы в молекуле с участием n -, σ - и π - электронов

Расположение энергетических уровней, которые соответствуют разным МО, а также возможные переходы n -, σ - и π - электронов изображены на рис. 2.4.

Наибольшей энергии требуют $\sigma \rightarrow \sigma^*$ переходы, связанные с возбуждением внутренних электронов. Они соответствуют поглощению в далеком (вакуумном) ультрафиолете ($\lambda < 200$ нм, $E > 600$ кДж/моль). Такие переходы характерны для насыщенных углеводородов (метан, этан). Для

аналитической практики они представляют незначительный интерес, так как измерения в этой области возможны только с применением вакуумных спектрометров.

Переходы $n \rightarrow \sigma^*$ связаны с меньшими затратами энергии. Соответствующие им полосы расположены в обычном (невакуумном) ультрафиолете ($\lambda = 200\text{--}300$ нм).

Переходы $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ находятся в более длинноволновой области, имеют большую интенсивность по сравнению с другими переходами и поэтому очень важны для аналитической химии.

Наибольшей интенсивностью в спектрах поглощения обладают **полосы переноса заряда.** Они обычно находятся в ближней УФ-области и возникают в результате переноса электрона между МО, локализованными у двух разных атомов – донора и акцептора электронов. Чаще всего перенос электрона происходит с p -орбитали лиганда на d -орбиталь центрального иона и наоборот. К ним относятся многие $\pi \rightarrow \pi^*$ переходы. Переносом заряда объясняется интенсивная окраска ионов MnO_4^- , CrO_4^{2-} , окраска тиоцианатных, сульфосалицилатных, фенантролиновых комплексов железа (например, ион Fe^{2+} – акцептор электронов, 1,10-фенантролин – донор электронов). Комплексы с переносом заряда часто используют для фотометрического определения многих металлов.

В видимой и ближней УФ-областях можно наблюдать полосы поглощения, обусловленные внутриатомными $d \rightarrow d$ или $f \rightarrow f$ **переходами электронов**. Они характерны для ионов переходных металлов с неполностью заполненными d - или f -оболочками. С точки зрения квантово-механических представлений такие переходы запрещены ($\Delta L = 0$). Снятие запрета с $d \rightarrow d$ переходов в комплексах чаще всего объясняют «частичным смешиванием» d - и p -орбиталей и переходом электрона с уже смешанных d -, p -орбиталей на d -орбитали, что не запрещено. Успешно интерпретирует спектры d - и f -элементов теория кристаллического поля, которая объясняет возможность подобных переходов в результате расщепления d -уровней в поле лигандов.

В спектре комплекса могут присутствовать полосы внутривиандных, внутриатомных электронных переходов и полосы переноса заряда.

Электронные переходы являются наиболее сложными в связи с наложением колебательных, а при определенных условиях и вращательных переходов. Наложение большого числа колебательных переходов, структура которых не всегда разрешается, приводит к существенному уширению полос электронных спектров (рис. 2.5).



Рис. 2.5. Схема относительного расположения вращательных (j), колебательных (V) и электронных уровней в молекуле:
 j - вращательные квантовые числа; V - колебательные квантовые числа

2.2.3. Влияние различных факторов на положение и интенсивность полос в электронном спектре

Положение и интенсивность полос могут изменяться при введении в молекулу заместителей или при изменении ее окружения [20–24].

Окраска органической молекулы обусловлена наличием в ней **хромофорных групп** (рис. 2.6), которые содержат легковозбудимые π -электроны. Наиболее важными группами, поглощающими в видимой области, являются азогруппа ($-\text{N}=\text{N}-$) и n -хиноидная система.

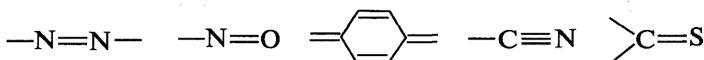


Рис. 2.6. Примеры хромофорных групп

В таких системах изменение состояний электронов вследствие поглощения квантов света обуславливает наличие характеристических полос в спектрах поглощения. Чем легче возбуждаются валентные электроны в молекуле, тем больше интенсивность окраски соединения. Положение и интенсивность полосы поглощения зависят от расположения хромофорных групп в молекуле. В изолированных системах, где кратные связи разделены по меньшей мере двумя простыми, спектры содержат характеристические полосы поглощения индивидуальных хромофоров. Если двойные связи находятся в сопряжении, полоса смещается в длинноволновую область, а ее интенсивность возрастает.

Спектр поглощения изменяется при введении в молекулу так называемых **ауксохромных групп** (например, $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$). Причина состоит в том, что свободные электронные пары гетероатомов ауксохромных групп (например, на атоме азота в $-\text{NH}_2$) взаимодействуют с π -электронами хромофорных групп, вступая с ними в сопряжение, в результате чего в спектре появляются новые полосы.

Влияние заместителя или растворителя может привести к сдвигу полосы поглощения в область более длинных (**батохромный эффект**) или менее длинных (**гипсохромный эффект**) волн.

Возрастание или уменьшение интенсивности полосы поглощения называется *гиперхромным* и *гипохромным эффектом*.

Форма спектра и интенсивность полос зависят от геометрии молекулы и пространственного расположения в ней заместителей. Как правило, более высокие интенсивности полос и большие длины волн характерны для пара-изомеров, для которых в силу пространственных причин степень сопряжения π -электронов выше.

На положение и интенсивность полосы поглощения может влиять природа растворителя. Причинами влияния растворителя могут быть электростатические, дипольные и специфические взаимодействия, приводящие, например, к образованию водородных связей или комплексов с переносом заряда.

При изменении pH многие спектрофотометрические реагенты ионизируются. При этом их электронная структура изменяется, а полосы поглощения обычно претерпевают bathochromный сдвиг. К bathochromному сдвигу, как правило, приводит и образование хелатных комплексов.

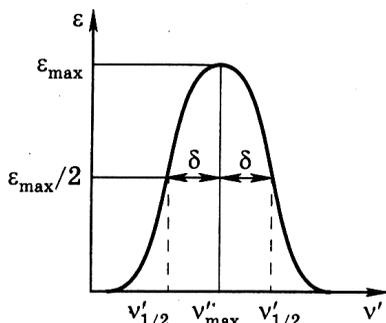


Рис. 2.7. Электронный спектр поглощения

Электронные спектры поглощения представляют зависимость молярного коэффициента поглощения (ϵ_v), оптической плотности (A) или пропускания (T) от длины волны (частоты) поглощаемого света (рис. 2.7). Для аналитической характеристики соединений имеет значение не столько интегральное поглощение, сколько поглощение при определенной длине волны. Важными аналитическими характеристиками являются

молярный коэффициент поглощения в точке максимума ϵ_{\max} и полуширина полосы поглощения $\delta = \Delta\nu'_{1/2}$.

Очевидно, чем выше молярный коэффициент поглощения и меньше ширина полосы, тем более ценными химико-аналитическими свойствами обладает соединение, так как эти характеристики полосы определяют такие важные показатели, как предел обнаружения и селективность.

3. ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Количественные определения с применением спектроскопических методов проводят, используя метод *прямых измерений*, в основе которого лежит зависимость аналитического сигнала от природы анализируемого вещества и его концентрации. Связь интенсивности аналитического сигнала I с концентрацией вещества имеет различный характер. Часто эта зависимость выражается простым линейным соотношением:

$$I = a \cdot c, \quad (3.1)$$

где a – константа, зависящая от условий эксперимента; c – концентрация.

В спектроскопических методах свойством, зависящим от природы вещества, является длина волны (частота) спектральной линии (максимума полосы поглощения), а количественной характеристикой – ее интенсивность (оптическая плотность).

В практике спектрального анализа наибольшее распространение получили следующие методы прямого количественного определения: 1) градуировочного графика; 2) молярного свойства; 3) сравнения; 4) добавок. Все они основаны на использовании стандартных образцов или стандартных растворов [2, 4, 5, 9].

Метод градуировочного графика основан на измерении интенсивности аналитического сигнала нескольких стандартных образцов или нескольких стандартных растворов и построении градуировочного графика в координатах $I = f(c)$. Концентрацию определяемого вещества (c) находят по градуировочному графику, измерив предварительно в тех же условиях интенсивность сигнала анализируемой пробы. Интервал концентраций на градуировочном графике должен охватывать предполагаемую область анализируемых концентраций, а состав стандартного образца или раствора должен быть близок к составу анализируемого.

Метод молярного свойства. Этот метод используют в том случае, если в области анализируемых концентраций строго соблюдается соотношение (3.1).

Измеряют интенсивность аналитического сигнала нескольких стандартных образцов или растворов и рассчитывают молярное свойство $M = I/c_{ст}$, которое представляет собой интенсивность

аналитического сигнала, пропорциональную 1 моль вещества. Затем в тех же условиях измеряют интенсивность сигнала анализируемой пробы. По соотношению $c_x = I/M$ рассчитывают концентрацию анализируемого компонента.

Метод сравнения. Его применение, как и в предыдущем способе, возможно при соблюдении соотношения (3.1).

Измеряют интенсивность аналитического сигнала стандартного образца ($I_{ст} = a_{ст} \cdot c_{ст}$) и анализируемого ($I_x = a_x \cdot c_x$). Так как $a_{ст} = a_x$, то

$$\frac{I_{ст}}{I_x} = \frac{c_{ст}}{c_x}, \text{ откуда } c_x = c_{ст} \cdot \frac{I_x}{I_{ст}}. \quad (3.2)$$

Если в пробе содержатся примеси, отсутствующие в стандартном образце и завышающие (или занижающие) аналитический сигнал I_x , то простейшая формула (3.2) неприменима, ее использование приводит к систематическим погрешностям. Кроме того, расчет по формуле (3.2) очень чувствителен к случайным погрешностям измерений.

Метод сравнения с использованием двух стандартных образцов точнее по сравнению с предыдущим способом, но также не лишен неконтролируемого влияния примесей пробы.

При градуировке по двум стандартным образцам их подбирают так, чтобы один имел меньшую, а другой – большую концентрацию, чем исследуемая проба, т. е. $c_1 < c_x < c_2$. В узком интервале концентраций ($c_1 \approx c_2$) любую градуировочную функцию можно считать линейной, это не приведет к большим погрешностям расчета. В этом случае

$$c_x = c_1 + \frac{I_x - I_1}{I_2 - I_1} (c_2 - c_1). \quad (3.3)$$

Метод добавок. В этом методе сначала измеряют интенсивность аналитического сигнала пробы, затем в пробу вводят известный объем стандартного раствора ($c_{доб}$) и снова измеряют интенсивность сигнала. Если интенсивность аналитического сигнала пробы I_x , а интенсивность сигнала после первой добавки стандартного раствора $I_{x+доб}$, то

$$I_x = a \cdot c_{доб} \quad \text{и} \quad I_{x+доб} = a \cdot (c_x + c_{доб}), \quad (3.4)$$

откуда

$$c_x = c_{\text{доб}} \frac{I_x}{I_{x+\text{доб}} - I_x}. \quad (3.5)$$

Для метода с двумя добавками, если вторая добавка в два раза больше первой, справедливо выражение:

$$c_x = \frac{c_{\text{доб}} \cdot (I_{x+2\text{доб}} - I_{x+\text{доб}})}{I_{x+\text{доб}} - I_x} \cdot \frac{I_x}{I_{x+\text{доб}} - I_x}. \quad (3.6)$$

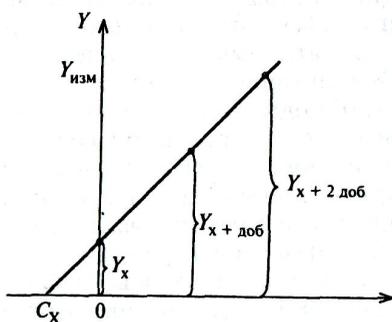


Рис. 3.1. Графический вариант метода добавок

Неизвестную концентрацию определяемого компонента в пробе c_x можно установить также графическим путем (рис. 3.1). Для этого строят график зависимости аналитического сигнала (Y) от концентрации добавки ($c_{\text{доб}}$) и продолжают прямую до пересечения с осью абсцисс в области ее отрицательных значений. Метод добавок также предполагает необходимость соблюдения соотношения:

$$I = a c.$$

Если другие компоненты пробы в данных условиях не создают собственных сигналов, а только усиливают или ослабляют сигнал I_x , это влияние будет приблизительно одинаковым для пробы с добавкой и для пробы без добавки. В таком случае применение метода добавок уменьшает или совсем исключает систематическую погрешность анализа. Метод добавок очень удобен для единичных анализов, надо только правильно выбрать величину добавки (так, чтобы сигнал в присутствии добавки усиливался в 1,5–2 раза). Определяемое вещество в добавке должно находиться в той же форме, что и в исходной пробе.

Существуют и другие, более сложные варианты метода добавок, которые обеспечивают большую точность за счет использования нескольких добавок разной величины, а также такие, которые

применимы при нелинейной зависимости аналитического сигнала от концентрации [8].

Контрольные вопросы

1. Поясните термины: энергетические уровни, стационарное состояние, основное (нормальное) состояние, возбужденное состояние, поглощение, испускание, фотон, длина волны, частота, волновое число, спектральная линия, интенсивность спектральной линии, заселенность энергетических уровней, спектр поглощения, спектр испускания.
2. Объясните происхождение спектров испускания (эмиссионные) и поглощения (абсорбционные) атомов, молекул, ионов с позиций квантовой теории.
3. Какой интервал длин волн отвечает оптическому спектральному диапазону?
4. Какие энергетические уровни и переходы изучают в а) атомной спектроскопии, б) молекулярной спектроскопии?
5. Для каких систем характерно появление а) линейчатых спектров, б) полосатых спектров?
6. Объясните линейчатый характер атомных спектров.
7. Перечислите квантовые числа, описывающие состояние электрона в атоме. Что они характеризуют?
8. Какие электронные переходы называют разрешенными, запрещенными, резонансными?
9. Какими величинами характеризуются линии или полосы, наблюдаемые в спектрах испускания или поглощения?
10. Какие из указанных частиц имеют в спектре линии, а какие – полосы: K^+ , Na, CO, N_2 , $Ba(OH)_2$, CH_3 ?
11. Какова природа светопоглощения в ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном участках спектра?
12. Назовите основные приемы анализа, используемые в качестве прямых методов количественного определения вещества методами спектроскопии?
13. Сущность метода градуировочного графика.
14. Достоинства и недостатки метода добавок.

4. МЕТОДЫ АТОМНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

История атомного спектрального анализа началась с опытов Исаака Ньютона (1666 г) по разложению света в спектр. Первые атомные спектры наблюдали в начале XIX века в ходе астрономических исследований. Но возникновение спектрального анализа как метода определения химического состава вещества относят к 1859 г., когда немецкие ученые Г. Кирхгоф и Р. Бунзен, исследуя поведение паров солей в пламени, наблюдали появление линий в спектрах, характеристичных для определенного элемента. Дальнейшее развитие методов атомной спектроскопии определялось запросами практики и возможностями приборостроения. В таблице 4.1 приведена классификация основных методов атомной спектроскопии [6–10].

Таблица 4.1

Классификация основных методов атомной спектроскопии

Метод анализа	Диапазон спектра	Процесс	Способ	
			атомизации	возбуждения
Атомно-эмиссионный (АЭС)	Оптический	Эмиссия фотонов	Высокотемпературный	Высокотемпературный
Атомно-флуоресцентный (АФС)	Оптический	Эмиссия фотонов	Высокотемпературный	УФ-видимое излучение
Атомно-абсорбционный (ААС)	Оптический	Абсорбция фотонов	Высокотемпературный	Не требуется
Рентгено-эмиссионный (РЭА)	Рентгеновский	Эмиссия фотонов	Не требуется	Поток электронов
Рентгено-флуоресцентный (РФЛА)	Рентгеновский	Эмиссия фотонов	Не требуется	Рентгеновское излучение
Рентгено-абсорбционный (РАА)	Рентгеновский	Абсорбция фотонов	Не требуется	Не требуется
Рентгеновский фотоэлектронный (РФЭС)	Регистрация электронного спектра с кинетической энергией электронов до 1500 эВ	Эмиссия электронов	Не требуется	Электромагнитное излучение (рентгеновское)
Оже-электронный (ОЭС)		Эмиссия электронов	Не требуется	Поток электронов

Их можно разделить на две группы. К первой группе относятся методы оптической атомной спектроскопии (АЭС, ААС, АФС). Они основаны на изменении энергии валентных электронов свободных атомов. Эти процессы протекают при высокой температуре (в пламени, плазме и т. д.). Методы другой группы основаны на возбуждении электронов внутренних оболочек под воздействием излучения более высокой энергии, которое находится в рентгеновской области спектра.

Некоторые из методов, приведенных в табл. 4.1 (атомно-эмиссионный и неорганический рентгенофлуоресцентный) дают возможность одновременно идентифицировать несколько десятков элементов. Такие групповые «обзорные» методы часто используют как вариант обзорного качественного (скрининг) анализа.

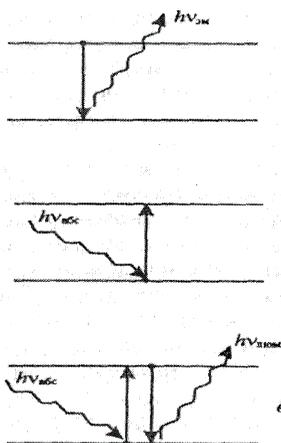


Рис. 4.1. Схемы процессов, лежащих в основе методов оптической атомной спектроскопии

В настоящее время основными методами, используемыми в практической аналитической химии остаются методы **атомной спектроскопии в оптическом диапазоне**. Они основаны на процессах (рис. 4.1): а) **эмиссии** (испускание); б) **абсорбции** (поглощение); в) **флуоресценции** (быстрое излучательное гашение возбужденных частиц) оптического излучения свободными атомами определяемых элементов.

В связи с этим различают методы **атомно-эмиссионной (АЭС), атомно-абсорбционной (ААС) и атомно-флуоресцентной (АФС) спектроскопии**. Каждый из видов спектрального анализа имеет свою специфику и особенности.

4.1. Атомно-эмиссионная спектроскопия

Метод АЭС широко применяется для определения главных, сопутствующих компонентов и следов в разнообразных природных и искусственных материалах [11–16]. Особенно важна его роль в анализе минерального сырья, продуктов металлургического

производства, полупроводниковых материалов, объектов окружающей среды и т.д. Многоэлементность, достаточно низкие пределы обнаружения элементов в сочетании с простотой выполнения ставят атомно-эмиссионный анализ в разряд крайне необходимых для любой аналитической лаборатории.

В истории атомно-эмиссионного анализа можно выделить три этапа: визуальная спектроскопия, спектроскопический анализ с фотографической регистрацией спектра и современная спектроскопия с индуктивной или емкостной связанной плазмой, фотоэлектрической регистрацией спектра, компьютерной поддержкой анализа и обработкой результатов.

4.1.1. Процессы возбуждения эмиссионного атомного спектра

Спектр, обусловленный переходами частиц из состояния с большей энергией в состояние с меньшей энергией, называют *спектром испускания*. Спектры, испускаемые термически возбужденными частицами, называют *эмиссионными*.

Эмиссионный спектр – это распределение интенсивностей испускания термически возбужденных частиц по длинам волн.

Спектры индивидуальных атомов можно наблюдать только в газовой фазе при относительно небольших давлениях. Устройства, в которых вещество переводится в атомарное состояние в газовой фазе, называют атомизаторами.

В плазме источника света наиболее вероятны *неупругие соударения атомов* с быстрыми частицами (электронами, атомами, ионами), имеющими достаточную кинетическую энергию, называемые *ударами первого рода*. При этом часть этой кинетической энергии, равная по величине энергии возбуждения, передается атому, который переходит в возбужденное состояние.

Атомы А, находящиеся в основном состоянии, могут также перейти в возбужденное состояние при соударении с уже возбужденными атомами М*, называемыми *ударами второго рода*. При этом происходит безизлучательный переход частицы М* из возбужденного состояния в основное:



Близость энергий возбуждения частиц увеличивает вероятность их взаимодействия.

В этих двух случаях переход возбужденного атома в состояние с более низкой энергией сопровождается излучением спектральных

линий. Отличительной особенностью атомных спектров является их *линейчатая структура*. Спектры атомов состоят из большого числа дискретных спектральных линий, объединенных в отдельные спектральные серии. Положение линий в пределах каждой серии подчиняется определенным закономерностям (параграф 2.1).

Но наряду с излучением линейчатого спектра в плазме любого источника света происходит возбуждение и излучение полосатого и непрерывного спектров.

Полосатые спектры типичны для молекул, находящихся при высокой температуре CN , N_2^+ , CH , C_2 , SrOH . Возбуждение электронных состояний молекул происходит аналогично возбуждению атомов и связано с изменением их электронной, колебательной и вращательной энергии (параграф 2.2).

Непрерывные спектры испускания не являются характеристичными для отдельных элементов и зависят от условий термического возбуждения. Например, электрон, попав в зону электрического поля положительного иона, может изменить траекторию, скорость движения, а значит и кинетическую энергию. Этот процесс сопровождается эмиссией фотона, называемой тормозным излучением. Фотон может быть эмитирован и в случае рекомбинации двух заряженных частиц (электрона и положительного иона). Поскольку величина кинетической энергии электрона может иметь произвольное значение, то в обоих случаях частота излучения может принимать различные неквантованные значения.

Для атомно-эмиссионного спектрального анализа *непрерывный спектр является фоном, на котором расположены излучаемые атомами спектральные линии определяемых элементов*. Их положение в спектре содержит информацию о присутствии, а интенсивность – о концентрации элементов в пробе.

4.1.2. Интенсивность излучения спектральных линий

Рассмотрим два электронных уровня с энергиями E_n (нижний) и E_m (верхний). Переход $m \rightarrow n$ ведет к испусканию (эмиссии) электромагнитного излучения с частотой

$$\nu_{mn} = (E_m - E_n) / h.$$

Пусть концентрация атомов (число атомов в единице объема) в состоянии E_n равна N_n , а в состоянии E_m – N_m . Тогда число

спонтанных s переходов в единице объема в единицу времени определяется выражением:

$$s = N_m \cdot A_{mn}.$$

Коэффициент, равный отношению числа фотонов s , спонтанно (самопроизвольно) испущенных за единицу времени, к числу частиц, находящихся в возбужденном состоянии N_m , называют **вероятностью спонтанного излучения**, или коэффициентом Эйнштейна (A_{mn}) для спонтанного испускания. Интенсивность спектральной линии I_{mn} , соответствующей спонтанному переходу с уровня m на уровень n , равна:

$$I_{mn} = h\nu_{mn} \cdot A_{mn} \cdot N_m, \quad (4.1)$$

где $h\nu_{mn}$ – энергия кванта;

A_{mn} – коэффициент Эйнштейна;

N_m – концентрация атомов в возбужденном состоянии.

В атомизаторе при высокой температуре происходит плавление, испарение вещества, диссоциация молекул на атомы и возбуждение последних в результате соударений с высокотемпературными частицами.

В большинстве источников света эмиссионного спектрального анализа, работающих при атмосферном давлении, плазма находится в состоянии локального термодинамического равновесия (ЛТР). Это значит, что при большой плотности паров частота упругих столкновений всех частиц плазмы (атомы, молекулы, ионы, электроны) между собой так велика, что между ними происходит полный и беспрепятственный обмен кинетической энергией. В результате плазму можно характеризовать одним значением температуры T . При термодинамическом равновесии заселенность возбужденных уровней описывается **уравнением Больцмана**:

$$N_m = N_o \cdot \frac{q_m}{q_n} \cdot e^{-E_m/kT}. \quad (4.2)$$

Выражение (4.1) для интенсивности линии при спонтанном переходе с уровня m на уровень n с учетом (4.2) приобретает следующий вид:

$$I_{mn} = A_{mn} \cdot N_o \cdot \frac{q_m}{q_n} \cdot e^{-(E_m - E_n)/kT} \cdot h\nu_{mn}. \quad (4.3)$$

где I_{mn} – интенсивность линии при переходе электрона с уровня m на уровень n ;

N_0 и N_m – концентрация атомов в основном и возбужденном состояниях;

q_m , q_n – статистические веса, характеризующие степень вырождения соответствующих уровней;

E_m и E_n – энергии уровней m и n ;

A_{mn} – вероятность спонтанного испускания при переходе с уровня m на уровень n ;

$h\nu_{mn}$ – энергия кванта;

T – равновесная температура, К;

k – постоянная Больцмана $1,3807 \cdot 10^{-23}$ Дж К⁻¹.

Из уравнения (4.3) в предположении постоянства T , казалось бы, вытекает прямо пропорциональная зависимость интенсивности линии I от количества атомов N_m , которое непосредственно связано с концентрацией элемента в пробе. Однако на величину I влияют процессы ионизации атомов и самопоглощения, искажающие эту зависимость.

Ионизация атомов ($M \leftrightarrow M^+ + e^-$) приводит к уменьшению числа излучающих частиц (возбужденных атомов). Равновесие реакции ионизации смещается вправо при снижении концентрации вещества в газовой фазе, а также при повышении температуры. Поэтому с повышением температуры интенсивность спектральной линии сначала возрастает в соответствии с (4.3), а затем уменьшается. С учетом ионизации интенсивность спектральной линии определяется по уравнению

$$I_{mn} = A_{mn} \cdot (1 - X) \cdot N_0 \cdot \frac{q_m}{q_n} \cdot e^{-(E_m - E_n)/kT} \cdot h\nu_{mn}, \quad (4.4)$$

где X – степень ионизации, которая количественно выражается отношением числа ионов (N^+) к общему числу частиц, заполняющих дуговой разряд

$$X = \frac{N^+}{N_0 + N^+}. \quad (4.5)$$

Уравнение (4.4) включает практически все параметры, от которых зависит интенсивность спектральной линии. Оно лежит в основе всех вариантов метода АЭС: пламенной спектроскопии (фотометрии пламени), спектрографического и спектрометрического методов.

4.1.3. Основы количественного спектрального анализа

В состоянии стационарного состояния число атомов элемента в плазме пропорционально концентрации этого элемента в пробе:

$$N_o = a \cdot c. \quad (4.6)$$

С учетом этого уравнение (4.3) примет вид:

$$I_{mn} = a \cdot c \cdot A_{mn} \cdot \frac{g_m}{g_n} \cdot e^{-(E_m - E_n)/kT} \cdot h\nu_{mn}. \quad (4.7)$$

При постоянстве температуры и других условий возбуждения уравнение (4.7) принимает вид:

$$I_{mn} = a' \cdot c. \quad (4.8)$$

Коэффициент a' зависит от параметров разряда, условий поступления вещества в плазму и констант, характеризующих возбуждение и последующие переходы.

Однако не все кванты, испускаемые возбужденными частицами, достигают приемника света. Часть квантов света может быть поглощена невозбужденными атомами. Этот процесс называется *самопоглощение*. С увеличением концентрации вещества самопоглощение возрастает. Это учитывается в уравнении *Ломакина-Шайбе*, которое хорошо описывает концентрационную зависимость интенсивности спектральной линии:

$$I_{mn} = a' \cdot c^b, \quad (4.9)$$

где b – коэффициент самопоглощения, учитывающий поглощение квантов света невозбужденными атомами.

При логарифмировании уравнения (4.9) получаем

$$\lg I = \lg a' + b \lg c. \quad (4.10)$$

Если содержание элемента колеблется в пределах 2–3-х порядков, то зависимость $\lg I$ от $\lg c$ имеет линейный вид. Уравнение (4.10) является основой количественного спектрального анализа.

4.1.4. Аппаратура

Блок-схема установки для спектрального анализа (см рисунок 4.2) состоит из следующих основных узлов: 1 – источник света; 2 – атомизатор; 3 – монохроматор; 4 – приемник излучения; 5 – регистрирующее устройство [11–16].

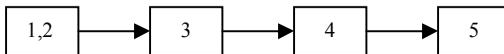


Рис. 4.2. Принципиальная схема оптического спектрометра

Особенностью метода АЭС является отсутствие отдельного внешнего источника излучения как такового. Сама проба служит источником излучения. Атомизация и возбуждение атомов происходят в атомизаторе одновременно.

Источники света

Свойства индивидуальных атомов проявляются более отчетливо в газовой фазе при небольших давлениях. Перевод веществ в газообразную фазу осуществляют нагреванием до высоких температур (порядка нескольких тысяч градусов) в устройствах, называемых атомизаторами или источниками света. При этом происходит плавление первоначально твердых веществ, их испарение, атомизация и возбуждение атомов в результате передачи высокой кинетической энергии при столкновении с другими частицами. Таким образом, источник света в методе АЭС является генератором аналитических сигналов – спектральных линий элементов.

В простейшем случае атомизатором может служить *пламя*. Температура, достигаемая в нем, не превышает 3000 К. Поэтому в пламени возбуждаются лишь атомы наиболее легко возбудимых щелочных и щелочноземельных элементов. Пламена с более высокими температурами обладают значительным собственным излучением и для аналитических целей не используются.

Высоких температур, достаточных для возбуждения атомов большинства элементов, можно достичь с помощью дугового разряда. Разряд возникает в промежутке между электродами. На

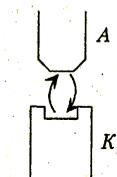


Рис. 4.3. Схема дугового разряда

нижний электрод помещается проба (либо проба сама служит электродом, например, при анализе металлов). Верхним электродом служит заточенный стержень из спектрально чистого углерода.

Дуговой разряд (рис. 4.3) представляет собой стационарный электрический газовый разряд между электродами и обусловлен переносом ионов и электронов в плазме.

Выбиваемые из катода электроны под действием электрического поля движутся к аноду. Приобретая значительную кинетическую энергию, они сталкиваются с атомами и молекулами пара, заполняющего дуговой промежуток, и интенсивно его ионизируют. Ионы совершают обратный дрейф к катоду. Ускоряясь вблизи катода, они бомбардируют его, поддерживая этим эмиссию электронов. Высокие скорость испарения пробы и температура плазмы дугового разряда (4000–6000 К) позволяют использовать его для анализа тугоплавких соединений, непроводящих электрический ток порошковых проб, а также для определения малых примесей в самых разнообразных объектах. Дуговые спектры состоят в основном из атомных линий. Доля ионных линий незначительна. Пределы обнаружения многих элементов достаточно низки. Поэтому для *качественного (обзорного) анализа* используют в основном дуговой разряд.

Увеличить температуру плазмы без повышения средней мощности источника света можно, если от непрерывного горения перейти к отдельным кратковременным разрядам. Такой тип источника называется *искровой конденсированный разряд* (рис. 4.4). Он характеризуется особым процессом атомизации пробы, получившим название электроискровой эрозии.

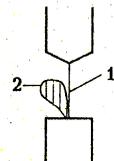


Рис. 4.4. Схема искрового разряда

Первой стадией искрового разряда является пробой межэлектродного пространства. В результате формируется канал (1) в виде ломаной линии, похожей на грозовой разряд. Благодаря высокой плотности тока (до 10^5 А/см²) газовая температура плазмы пробойного канала достигает 50000 К. Материал электродов в этот момент еще не поступает в межэлектродное пространство, поэтому излучение искры в стадии пробоя состоит только из спектральных линий и молекулярных полос атмосферных газов.

В следующий момент небольшой участок поверхности электрода, на который опирается разряд, быстро нагревается. Тепло не успевает распространиться на соседние участки, и в точке разогрева происходит взрывоподобный выброс вещества в виде факела (2). Возбуждение и излучение спектральных линий пробы происходит при пересечении факела с пробойным каналом, температура которого к моменту образования факела соответствует 10000–12000 К. Ввиду такой высокой температуры в искровом

спектре ионные линии преобладают над атомными. Искровой разряд применяют для *количественного анализа* монокристаллических образцов (стали, чугуны, сплавы).

Индуктивно связанная плазма (ИСП) – современный источник атомизации и возбуждения. Плазменная горелка (рис. 4.5) состоит из трех concentric кварцевых трубок. По центральной трубке 2 газом-носителем (аргоном) вводится мелкодисперсный аэрозоль анализируемого раствора. По внешней трубке 4 аргон подается в качестве охладителя, термически изолируя плазму, а средняя трубка 3 предназначена для промежуточного плазменного потока. Горелка помещается внутри медной индукционной катушки 1, подсоединенной к радиочастотному генератору. При определенных газовом потоке и уровне мощности генератора формируется самоудерживающаяся аргоновая плазма. Она характеризуется высокой температурой (6000–9000 К), воспроизводимостью условий

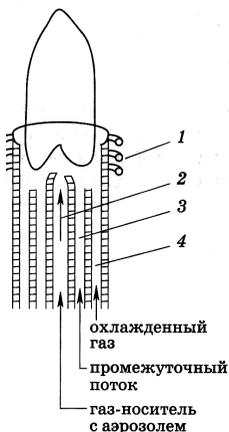


Рис. 4.5. Индуктивно связанная плазма

возбуждения, долговременной стабильностью, длительностью пребывания в реакционной зоне. В ней возбуждаются многие тугоплавкие элементы (бор, цирконий, вольфрам и др.). Относительно малое число возбужденных частиц в периферийной области сводит к нулю процессы самопоглощения. Метод АЭС с ИСП характеризуется низкими пределами обнаружения элементов.

Монохроматор

Монохроматор (диспергирующий элемент) разлагает излучение в спектр. Он определяет основные характеристики спектрального прибора: линейную дисперсию и разрешающую способность.

Линейное расстояние в фокальной плоскости прибора (Δl) между двумя лучами с близкими длинами волн (λ_1 и λ_2), отнесенное к их разности, называется **линейной дисперсией**:

$$D_l = \frac{\Delta l}{\Delta \lambda}. \quad (4.11)$$

В практике часто используют величину, обратную линейной дисперсии: ($D = 1/D_l$). Она обычно находится в пределах от 0,1 до 10,0 нм/мм. Линейная дисперсия прибора зависит от **угловой дисперсии** монохроматора, которую определяют как угловое расстояние $\Delta\varphi$ между лучами с близкими длинами волн (λ_1 и λ_2), отнесенное к интервалу $\Delta\lambda$:

$$D_{\varphi} = \frac{\Delta\varphi}{\Delta\lambda}. \quad (4.12)$$

Разрешающей способностью спектрального прибора называют его способность давать раздельное изображение двух спектральных линий с близкими длинами волн. Количественной характеристикой разрешающей способности прибора является отношение $R = \lambda/\Delta\lambda$, где $\Delta\lambda = (\lambda_1 - \lambda_2)$ – интервал, в котором линии λ_1 и λ_2 наблюдаются раздельно, а $\lambda = (\lambda_1 + \lambda_2)/2$ – средняя длина волны. Разрешающая способность обычных спектральных приборов лежит в интервале от 5000 до 50 000.

В качестве диспергирующего элемента используют **призмы, дифракционные решетки и интерференционные устройства**. Большое распространение в аналитической практике получили призмные спектральные приборы и приборы с дифракционной решеткой. В монохроматоре любой конструкции световой поток попадает сначала на входную щель. Затем с помощью системы линз (в призмных монохроматорах) или вогнутых зеркал (в решеточных) он превращается в параллельный. После выхода из диспергирующего устройства лучи различных длин волн фокусируют в фокальной плоскости с помощью линз или зеркал. Выходная щель, находящаяся в фокальной плоскости, вырезает световой поток малой спектральной ширины, длина волны которого определяется положением диспергирующего элемента. На рис. 4.6 приведена оптическая схема призмного спектрального прибора.

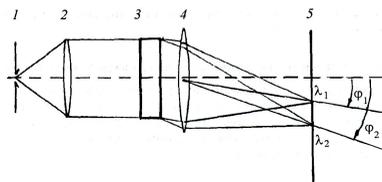


Рис. 4.6. Схема спектрального прибора
1 – входная щель; 2 – коллиматорный объектив; 3 – монохроматор;
4 – камерный объектив; 5 – фокальная плоскость камерного объектива

Дифракционные решетки по сравнению с призмами имеют существенные достоинства: а) дисперсия света в дифракционной решетке не зависит от длины волны и разрешающая способность

решетки значительно выше, чем призмы. Спектральный интервал, доступный для исследования, достаточно широк (от 200 до 1000 нм).

Приемники излучения

Приемниками излучения являются устройства, в которых происходят изменения под действием излучения. Они характеризуются ***спектральной чувствительностью*** – способностью воспринимать излучение различной длины волны.

В ***визуальном методе*** приемником излучения является глаз человека, который чувствителен к свету в видимой области спектра ~ 400 – 760 нм. Чувствительность глаза максимальна к желто-зеленому свету (550 нм) и убывает от него в обе стороны. Этот метод чрезвычайно субъективен, так как глаз наблюдателя может только приблизительно оценить разность или отношение интенсивностей световых потоков.

Более универсальными для регистрации электромагнитного излучения являются фотографические и фотоэлектрические методы.

В ***фотографическом методе*** приемником излучения является фотографическая эмульсия (взвесь монокристаллов бромида серебра в желатине), нанесенная на подложку (пластинка, пленка). Под действием света в эмульсии формируется «скрытое» изображение, которое после обработки (проявление и закрепление) визуализирует в виде темных линий за счет выделения металлического серебра в местах, подвергшихся облучению. Почернение спектральных линий становится мерой количества излучения, попавшего первоначально на фотоэмульсию. Сконструированы приборы (микрофотометры), способные очень точно определять величины почернений. Обычные фотоматериалы чувствительны в диапазоне 230 – 500 нм. Спектральная область может быть значительно расширена (от короткого ультрафиолета до 1000 нм) путем их сенсibilизации. Достоинствами фотографического метода являются документальность, чувствительность к широкому спектральному диапазону излучения, коммутативность (суммирование количества излучения во времени), что позволяет регистрировать слабые световые потоки, увеличивая экспозицию (время воздействия излучения). Основные недостатки метода – неравномерность эмульсии фотопластинок, приводящая к увеличению погрешности анализа, а также необходимость химической обработки фотоматериалов.

Фотоэлектрические методы основаны на преобразовании световой энергии в электрический сигнал с помощью фотоэлементов, действие которых основано на использовании внешнего или внутреннего фотоэффекта.

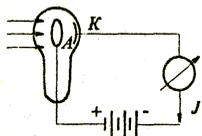
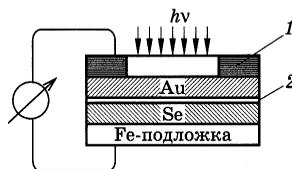


Рис. 4.7. Фотоэлемент с внешним фотоэффектом

Фотоэлемент с внешним фотоэффектом состоит из фотокатода и анода, помещенных в стеклянную колбу (рис.4.7). При попадании на фотокатод (кислородно-цезиевый или сурьмяно-цезиевый) квантов света из него вырываются электроны, которые устремляются к положительно заряженному аноду. Цепь замыкается. Гальванометр показывает наличие тока, сила которого пропорциональна числу падающих квантов света в единицу времени, т. е. мощности излучения.

Работа фотоэлемента с внутренним фотоэффектом основана на *вентильном эффекте* запирающего слоя, который образуется на границе между двумя полупроводниками или полупроводником и металлом и пропускает электроны только в одном направлении. В селеновом фотоэлементе (рис. 4.8) электроны селенового слоя под действием света возбуждаются и через запирающий слой проходят в покрывной электрод (пленка золота). Покрывной электрод заряжается отрицательно, а селеновый слой – положительно. При замыкании такой системы во внешней цепи возникает ток без участия внешнего источника напряжения. Аналогично устроен и кремниевый фотодиод.

Рис. 4.8. Фотоэлемент с внутренним фотоэффектом:
1 – контактное кольцо
2 – запирающий слой



В настоящее время производятся кремниевые фотодиоды, чувствительные к излучению в отдельных спектральных областях. Для одновременного измерения интенсивностей во всей области спектра от 190 до 1100 нм служат многоканальные детекторы (массивы фотодиодов, диодные линейки).

Эмиссионный спектр пробы, возбуждаемый в источнике света, в зависимости от метода (визуальный, спектрографический,

спектрометрический) регистрируют с помощью спектроскопа, спектрографа или спектрометра.

4.1.5. Практические работы

Работа 1. Построение дисперсионной кривой стилоскопа. Визуальный качественный анализ сталей и порошковых материалов

Визуальный спектральный анализ [12, 13] отличается простотой, экспрессностью проведения определений и низкой стоимостью. Он широко используется для контроля содержания легирующих примесей в сплавах в процессе производства или с целью их сортировки и для анализа диэлектрических порошковых проб.

Для визуальной регистрации спектра используют призмные

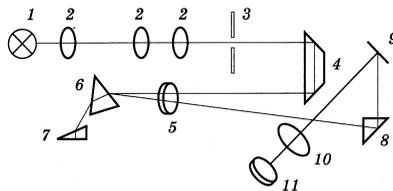


Рис. 4.9. Оптическая схема стилоскопа

приборы, называемые спектроскопами, которые подразделяются на два типа: стилоскопы и стилометры. На рис. 4.9 приведена схема стилоскопа

СЛ-11, предназначенного для работы в спектральной области 390–700 нм. Свет от дугового источника 1 с помощью линз 2

падает на щель 3 и поворотной призмой 4 через объектив 5 направляется на систему из двух стеклянных призм (6, 7). Покрытый серебром катет призмы 7 отражает лучи, которые вновь проходят диспергирующую систему (6, 7) и через объектив 5 и поворотную призму 8 попадают на зеркало 9 и далее в окуляр 11. Вращение призмы 7, осуществляемое барабаном стилоскопа, приводит к перемещению спектра в поле зрения.

Стилометры, в отличие от стилоскопов, снабжены фотометрическим устройством (10), позволяющим производить измерение относительных интенсивностей спектральных линий.

При горении дуги между электродами в окуляре стилоскопа можно наблюдать спектр. В нем легко выделить несколько областей с различным цветом линий.

В таблице 4.2. указаны примерные границы длин волн (нм) для семи общеизвестных цветов, которые помогают ориентироваться в спектре и выбрать необходимые его участки.

Таблица 4.2

Границы длин волн для основных цветов видимой области спектра

Цвет	λ , нм
Красный	640–720
Оранжевый	595–640
Желтый	565–595
Зеленый	495–565
Голубой	455–495
Синий	425–455
Фиолетовый	395–425

Задачей качественного анализа является обнаружение элементов, входящих в состав проб, по самым интенсивным линиям. Его проводят с помощью дисперсионной кривой, устанавливающей связь между длинами волн спектральных линий и делениями шкалы барабана стилоскопа. Кривую строят для конкретного прибора по линиям нескольких элементов, лежащих в различных областях видимой части спектра.

Работа по анализу порошковых проб и сплавов на основе железа с помощью стилоскопа состоит из следующих стадий: построение дисперсионной кривой стилоскопа, обнаружение элементов порошковой пробы и легирующих добавок в стали.

Приборы, материалы и реактивы

Стилоскоп СЛ-11, графитовые электроды (обычные и с кратером), таблицы спектральных линий, планшеты масштабной бумаги, набор оксидов металлов (натрий, кальций, цинк, барий) или их солей, порошковые пробы неизвестного состава и образцы сталей.

Выполнение работы

Построение дисперсионной кривой стилоскопа

Дисперсионной кривой стилоскопа называют графическую зависимость длины волны – λ от деления шкалы барабана – d . Ее строят по спектральным линиям натрия, кальция, цинка и бария в

диапазоне $\lambda = 400 \div 700$ нм. Для этого в кратер графитового электрода поочередно помещают оксиды или соли (хлориды, нитраты) натрия, кальция, бария, цинка и устанавливают его вертикально в держатель нижнего электрода. В качестве верхнего электрода используют спектрально чистый угольный стержень, который располагают горизонтально на предметном столике так, чтобы расстояние между электродами не превышало 2–3 мм. Закрыв зону возбуждения защитным колпаком, включают дугу и наблюдают спектры в окуляре. Установив барабан прибора в положение 130–140 делений, изучают спектры от больших длин волн к меньшим, начиная с натрия. Его линии имеют дублетный характер и появляются во всех областях спектра. Выбор наиболее интенсивных спектральных линий и определение значений их длин волн проводят с помощью атласов или таблиц спектральных линий [17]. Найденные спектральные линии совмещают с реперной линией окуляра барабаном, регистрируя значения делений шкалы. Результаты измерений записывают в виде таблицы:

Элемент	Длина волны, нм	Интенсивность в дуге	Цвет	Значение шкалы барабана

На основании полученных данных на планшетах масштабной бумаги строят дисперсионную кривую прибора, отмечая на оси абсцисс значения длин волн (нм) в масштабе 1 см : 5 нм, а на оси ординат – соответствующие деления шкалы барабана, начиная с наименьшего значения, в масштабе 1:1.

Качественный анализ порошковых проб и легированных сталей с помощью дисперсионной кривой стилоскопа

Пользуясь атласами и таблицами [17], устанавливают наиболее интенсивные спектральные линии контролируемых элементов в дуговом режиме и их длины волн. С помощью дисперсионной кривой стилоскопа методом интерполяции λ на ось d определяют соответствующие им значения делений шкалы барабана.

С целью качественной идентификации какого-либо элемента в пробе помещают его соль, оксид либо металлическую стружку в кратер нижнего электрода. Барабан устанавливают на делении, найденном с помощью дисперсионной кривой для самой интенсивной линии этого элемента. Включив дуговой разряд,

наблюдают в окуляре стилоскопа спектральную линию характерного цвета в непосредственной близости от реперной линии. Небольшое смещение допустимо, так как точность установления линии барабаном составляет ± 1 нм. Затем, не меняя положения барабана, вводят в дугу порошковую пробу или стружку анализируемой стали. Если образец изготовлен в виде кокеля, его закрепляют вместо нижнего электрода. При наблюдении в окуляре стилоскопа линии, аналогичной наблюдаемой ранее, делают вывод о присутствии данного элемента в пробе.

Подобным образом проверяют наличие щелочных и щелочноземельных элементов в порошковых пробах и Mn, Cr, Ni, W, Mo – в сталях. Результаты записывают в таблицу:

Элемент	Длина волны, нм	Значение шкалы барабана	Вывод

Работа 2. Изучение дугового спектра железа, установление качественного состава порошковых проб и сплавов спектрографическим методом

Спектрографический метод предполагает регистрацию атомного спектра излучения пробы на фотографическую пластинку [15, 16]. Для работы в ультрафиолетовой области спектра, в которой находится большинство наиболее ярких спектральных линий элементов, используют спектрографы с кварцевой оптикой (ИСП-30, ДФС-452).

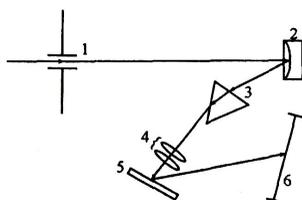


Рис. 4.10. Оптическая схема спектрографа ИСП-30

Оптическая схема прибора приведена на примере кварцевого спектрографа средней дисперсии ИСП-30 (рис. 4.10). Полихроматическое излучение плазмы, проходя через щель (1), попадает на зеркальный коллиматорный объектив (2), который поворачивает лучи и обеспечивает равномерное освещение призмы (3). Разложенный в пространстве по длинам волн свет собирается камерным объективом (4)

в его фокальной плоскости, отражается зеркалом (5) и попадает на фотографическую пластинку (6). Одинаковое почернение спектральной линии по высоте является необходимым условием количественных измерений и получается только при равномерном освещении щели спектрографа источником излучения. Наиболее совершенна в этом отношении трехлинзовая осветительная система (рис. 4.11).

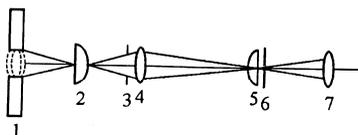


Рис. 4.11. Трехлинзовая система освещения щели спектрографа:
 1 – источник света; 2, 4, 5 – конденсоры;
 3 – промежуточная диафрагма; 6 – щель; 7 – коллиматорный объектив

Линза 2 дает увеличенное изображение источника света на промежуточной диафрагме 3, которая позволяет вырезать различные зоны свечения источника эмиссии, а также экранировать раскаленные концы электродов и менять интенсивность светового потока. Конденсор 4, расположенный за диафрагмой, проецирует изображение линзы 2 на щель спектрографа в виде равномерно освещенного круга. Линза 5 дает увеличенное изображение выреза диафрагмы 3 на объективе коллиматора. Таким образом, конденсоры 2, 4 и 5 играют роль вторичных полихроматических источников света.

В дифракционных спектрографах диспергирующим элементом является не призма (4), а плоская решетка с числом штрихов 600 и 1200 штрих/мм и рабочей областью от 200 до 1000 нм.

Для получения надежных результатов при фотографической регистрации важен правильный **выбор типа фотографических пластинок** и способа их обработки.

Светочувствительным элементом любого фотографического материала является фотографическая эмульсия, которую наносят на разные подложки:

- ровные и чистые стеклянные пластинки;
- триацетатные или синтетические полимерные основы.

Фотографическая эмульсия представляет собой водный раствор желатина, содержащий во взвешенном состоянии мелкие кристаллы галогенидов серебра: хлоридов, бромидов или иодидов (наибольшей чувствительностью обладают бромиды). Размеры кристаллов галогенида серебра в эмульсии определяют ее тип и колеблются от

сотых долей до 2–3 мкм. С увеличением размера кристалла галогенида светочувствительность фотоэмульсии возрастает.

В качественном анализе спектр изучают и расшифровывают с помощью спектропроектора. На его экране получают резкое изображение снятых на фотопластинке спектров, которое изучают с использованием атласа спектральных линий.

Целью работы является приобретение навыков и умений в подготовке прибора к работе, ознакомление с техникой фотографирования и обработки фотопластинки, изучение характерных групп линий железа в УФ-области спектра, овладение основными приемами расшифровки спектрограммы.

Приборы, материалы и реактивы

Спектрограф ИСП-30, генератор дуги переменного тока ИВС-28, спектропроектор СП-18, фотопластинки ПФС-01, электроды (графитовые, железный стержень, стержни из бронзы, латуни или стали), подставка для электродов, пинцет, проявитель и закрепитель, сплав или порошковая проба неизвестного состава, атлас и таблицы спектральных линий.

Выполнение работы

Порядок и способ фотографирования спектров зависит от решаемой задачи, однако в любом случае, прежде всего, необходима *подготовка спектральной установки к работе*. Для этого необходимо:

- проверить надежность заземления источника возбуждения;
- включить вентиляцию и подключить установку к электросети;
- проверить правильность установки трехлинзовой системы;
- установить указанные на приборе значения ширины щели и резкости;
- диафрагмой Гартмана установить требуемую высоту щели;
- установить межэлектродный промежуток, не превышающий 2–2,5 мм, а силу тока 5–6 А;
- установить кассетную часть прибора в положение 10;
- поместить фотопластинку в кассету спектрографа (в фотокомнате при красном свете) эмульсией внутрь спектрографа;
- установить кассету на рамке кассетной части прибора, прижав ее плотно винтами;
- открыть шторку кассеты.

Фотографирование спектров

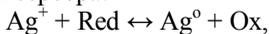
В держатели штатива устанавливают электроды: верхний – графитовый стержень, усеченный на конус с площадкой 1 мм, и нижний – графитовый стержень, выполненный в виде кратера, в который насыпают анализируемую пробу. В качестве нижнего электрода может быть установлен монолитный стержень, выполненный из чистого железа (для получения спектров железа), либо из сплава (бронзы, латуни, стали), качественный состав которого необходимо установить. Закрывают дверку штатива, включают подсветку и проецируют электроды на промежуточную диафрагму. Устанавливают экспозицию (время продолжительности дугового разряда) для железа – 15 с, порошковых проб – 60 с, бронзы, латуни и сталей – 25 с. Включают ток и регистрируют спектры в такой последовательности, чтобы в начале и между анализируемыми пробами было по одному спектру железа, а в самом конце – два.

По окончании фотографирования спектров всех подготовленных проб отключают генератор и спектрограф от электрической сети, закрывают шторку кассеты, вынимают ее из кассетной части, выключают вентиляцию и убирают рабочее место.

Химическая обработка фотопластинок

При действии света на фотопластинку в светочувствительном слое возникает устойчивое в течение длительного времени скрытое изображение как результат фотолиза бромида серебра под действием кванта света: $AgBr + h\nu = Ag + Br$. На освещенных местах фотопластинок появляются кристаллы металлического серебра. Скрытое изображение проявляют путем обработки фотопластинок специальным проявителем, который завершает процесс восстановления серебра на освещенных участках и позволяет получить видимое изображение.

Сущность проявления светочувствительного слоя заключается в довосстановлении ионов серебра:



где Red и Ox – восстановленная и окисленная формы проявляющего вещества, в качестве которого часто применяют гидрохинон $C_6H_4(OH)_2$.

Действие проявляющего вещества на светочувствительный слой имеет селективный характер, то есть галогенид серебра в фотоэмульсии, подвергшейся действию света, гораздо быстрее

восстанавливается до металла, чем в местах, не затронутых светом. В последнем случае проявляется так называемая фотографическая вуаль. Ее величина зависит от свойств фотографической эмульсии и срока хранения фотопластинок.

Полученное изображение закрепляют (фиксируют) с помощью раствора тиосульфата натрия (закрепитель или фиксаж), который растворяет кристаллы бромида серебра, не подвергшиеся действию света: $\text{AgBr} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + \text{Br}^-$. После такой обработки на фотопластинке остается изображение спектра в виде спектральных линий.

Порядок обработки фотопластинки:

– В фотокомнате при красном свете вынимают экспонированную фотопластинку из кассеты и погружают в кювету с проявителем эмульсионным слоем вверх. Уровень проявляющего раствора должен быть выше поверхности фотопластинки на 1–3 см. Проявление проводят при равномерном перемешивании, которое легко осуществить путем ручного покачивания кюветы в обе стороны. Время проявления указано на упаковке фотопластинок. Как правило, оно не превышает 3–4 мин.

– Проявленную пластинку промывают тщательно проточной водой и переносят в кювету с фиксирующим раствором для растворения оставшегося в желатине бромида серебра. Фиксирование продолжают до тех пор, пока с фотопластинки не исчезнут следы матового слоя, наблюдаемого при красном свете.

– Зафиксированную пластинку снова промывают проточной водой и сушат при комнатной температуре, либо в потоке теплого воздуха (30–40 °С).

Изучение дугового спектра железа

Спектр железа в видимой и УФ областях имеет большое число близко расположенных друг к другу линий (около 4700). Они хорошо изучены и играют роль опорных (реперных) при определении положения неизвестных линий элементов исследуемых проб.

Спектрограмму изучают с помощью спектропроектора путем сопоставления спектра образца со стандартным спектром железа, используя атласы спектральных линий [17].

Атласы спектральных линий различны для разных спектрографов (ИСП-30, ДФС-452), отличающихся друг от друга линейной дисперсией. Состоит атлас из некоторого числа

отдельных планшетов (~ 20 штук), на которых изображены 20-кратно увеличенные фотографии отдельных областей спектра железа. Эти планшеты пронумерованы так, что отдельные области спектра, изображенные на планшетах с последовательными номерами, стыкуются друг с другом по длинам волн. На каждом планшете под спектром железа нанесена шкала длин волн.

Помещая фотопластинку в спектропроектор, на его экране – столе получают 20-кратно увеличенное изображение спектра. Поскольку изображение спектра на планшетах атласов также имеет 20-кратное увеличение, то спектр железа на пластинке можно совместить со спектром железа на соответствующем планшете, помещенном на экране – столе.

Характерные группы линий в дуговом и искровом спектрах железа, которые рекомендуется использовать, приведены в табл. 4.3.

Т а б л и ц а 4.3

Некоторые характерные группы линий в спектре железа

Длины волн линий в спектре Fe, нм	Описание линий
240,44 – 241,33	Группа из семи линий
259,84 – 259,94	Две интенсивные наиболее чувствительные линии
285,18 – 285,83	Группа из пяти линий, четыре правые линии расположены близко друг к другу
294,44 – 295,39	Группа из пяти линий, вторая и пятая линии – дублеты, вторая и третья линии близко расположены и сливаются в одну
301,59 – 302,11	Группа из четырех линий, расположенных на одинаковом расстоянии, четвертая – более интенсивная, состоит из трех близко расположенных линий
321,05 – 322,77	Группа из восьми линий, первая, вторая и третья расположены на одинаковом расстоянии (третья и четвертая линии сливаются в одну), правее две более слабые линии, далее – еще две линии (седьмая и восьмая), восьмая – более интенсивная
329,79 – 330,72	Группа из четырех линий: вторая, третья и четвертая сливаются в одну интенсивную линию, в целом группа выглядит состоящей из двух линий

Изучение спектра железа начинают от меньших длин волн (230 нм) – к большим. Для этого соответствующий планшет атласа накладывают на экран спектропроектора так, чтобы линии железа в проекции спектра совпадали с линиями атласа.

Изучают полученный спектр железа и зарисовывают наиболее характерные и легко запоминающиеся группы близко расположенных спектральных линий (реперные), учитывая их взаимное расположение и относительную интенсивность. Реперные группы линий железа позволяют легко ориентироваться в его спектре без миллиметровой шкалы, что после некоторого навыка позволяет быстро выполнять качественный анализ.

Установление качественного состава анализируемых образцов

Задача качественного спектрального анализа сводится к отысканию линий определяемого элемента в спектре пробы. Принадлежность линии данному элементу устанавливают по длине волны и интенсивности линии.

Общее число линий в спектре многих элементов очень велико (например, спектр тория насчитывает свыше 2500 линий). Поэтому нет необходимости определять длины волн всех спектральных линий. В первую очередь находят наиболее интенсивные линии элементов, обусловленные излучением нейтральных атомов вследствие перехода электронов из первого возбужденного состояния в основное. Такие линии называются «последними», так как при уменьшении концентрации элемента (или последовательном ослаблении излучения с помощью ступенчатого ослабителя) они исчезают в последнюю очередь.

Последние линии хорошо изучены, их длины волн и характеристики интенсивности находят в специальных таблицах и атласах спектральных линий. Это чаще всего (но не всегда) резонансные линии. В таблицах их отмечают индексами U_1 , U_2 и т. д. Индекс U_1 показывает, что при возбуждении спектра в дуге эта линия исчезает последней, линия с индексом U_2 исчезает предпоследней и т. д. Однако эта последовательность зависит от условий возбуждения и состава пробы и может несколько изменяться.

Спектр порошковой пробы или сплава расшифровывают при помощи спектропроектора. Для этого проводят следующие операции:

1. По таблицам спектральных линий [17] находят длину волны наиболее чувствительной спектральной линии искомого элемента и планшет атласа, где она присутствует.

2. Помещают фотопластинку на столик спектропроектора и фокусировкой объектива добиваются резкого изображения линий спектра на экране.
3. Совмещают спектральные линии железа на планшете, выбранном из атласа, с линиями спектра железа фотопластинки. Полное совмещение можно наблюдать только в центральной части экрана длиной примерно 6 см.
4. Устанавливают присутствие спектральной линии искомого элемента в спектре анализируемого образца. Она должна совпадать с указательным штрихом, нанесенным на планшете выше спектра железа.
5. Отсутствие последней линии определяемого элемента в спектре гарантирует отсутствие других линий этого элемента. Однако наличие линии с длиной волны, характерной для последней линии какого-либо элемента, еще не означает, что линия действительно принадлежит именно этому элементу. Основной причиной ошибок является так называемое наложение спектральных линий, связанное с недостаточной дисперсией рядовых спектральных приборов.
6. При обнаружении основной линии элемента для окончательного заключения о присутствии его в пробе необходимо проверить появляются ли в спектре другие его линии, и убедиться в отсутствии мешающих элементов. Для этого в соответствии с п.п. 3,4 идентифицируют другие спектральные линии найденного элемента. Присутствие элемента в пробе считается доказанным, если найдены 2–3 его интенсивные линии.
7. Результаты качественного анализа стали записывают в виде таблицы:

Объект анализа	Элемент	Длина волны, нм	Примечание	Вывод

8. В примечании указывают примерную интенсивность последних спектральных линий, используя качественные характеристики (очень интенсивная, интенсивная, средняя, слабая, очень слабая).

Следует отметить, что отсутствие линии какого-либо элемента в спектре означает лишь, что его концентрация в пробе меньше предела обнаружения. В связи с низким пределом обнаружения

методами спектрального анализа нередко «переоткрывают» те или иные элементы, попавшие в пробу в результате случайных загрязнений.

Работа 3. Количественное спектрографическое определение элементов (Si, Mn, Mg, Pb, Al, Ni и т. д.) в порошковых пробах и сплавах методом градуировочного графика (трех эталонов)

Характеристическая кривая фотопластины

Если I и I_0 – интенсивность света, прошедшего через почерненный и прозрачный участок фотопластины соответственно (рис. 4.12), то почернение (или плотность почернения) S определится как $S = \lg(I_0 / I)$.

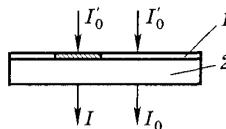


Рис. 4.12. Фотопластина
1 – эмульсия;
2 – подложка

Если обозначить величину световой энергии, падающей на фотопластинку, через E , а время освещения – через t , то $H = E \cdot t$ называется количеством освещения или экспозицией. Зависимость оптической плотности (S) от количества освещения (H) представляют графически в виде характеристической кривой фотопластины, которая имеет S-образную форму почти для всех типов эмульсий (рис. 4.13). Участок AB называют областью недодержек, CD – областью передержек. На участке BC , называемом областью нормальных почернений, величина почернения линейно зависит от логарифма экспозиции. Рис. 4.13 показывает, что

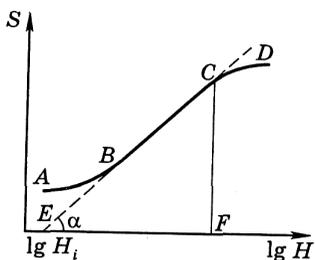


Рис. 4.13. Характеристическая кривая фотопластины

$$\gamma = \operatorname{tg} \alpha = \frac{CF}{EF} = \frac{S}{\lg H - \lg H_i}, \quad (4.13)$$

где γ – фактор контрастности.

Продолжение прямолинейного участка характеристической кривой пересекает ось абсцисс в точке $\lg H_i$, которая определяет инерцию фотопластины – j . Проекция прямолинейного участка BC на ось

абсцисс называется *фотографической шириной*. Из уравнения 4.13 можно выразить S :

$$S = \gamma(\lg H - j). \quad (4.14)$$

Это основное уравнение фотопластинки.

По характеристической кривой можно оценить чувствительность фотопластинок. Имеется несколько критериев оценки:

- по порогу чувствительности (точка A);
- по инерции фотопластинки (j);
- по фотографической широте.

В эмиссионной спектроскопии используют контрастные фотопластинки, так как чем выше фактор контрастности γ , тем большее почернение будет вызывать одно и то же количество освещения.

Характеристическую кривую используемых фотопластинок полезно знать, так как по ней можно определить не только начало области нормальных почернений, но и перейти от измеренной величины плотности почернения (S) к логарифму интенсивности ($\lg I$).

Основы количественного спектрографического анализа

Интенсивность спектральных линий зависит от ряда неконтролируемых факторов (колебания напряжения в сети, изменения расстояния между электродами, изменения условий испарения пробы и т. д.). В связи с этим, в основе большинства современных методов количественного анализа лежит измерение относительной интенсивности спектральных линий определяемого элемента и элемента сравнения, находящегося в той же пробе в постоянной концентрации. Обозначив интенсивности линий определяемого элемента и элемента сравнения I_1 и I_2 , соответственно, найдем их отношение с учетом уравнения Ломакина-Шайбе (4.6)

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{a_1 \cdot c_1^{b_1}}{a_2 \cdot c_2^{b_2}}. \quad (4.15)$$

При условии $a_1 = a_2$, $b_1 = b_2$ и $c = \text{const}$ (это необходимое требование при использовании элемента сравнения) соотношение (4.15) принимает вид:

$$\frac{I_1}{I_2} = a' \cdot c^b \quad \text{или} \quad \lg \frac{I_1}{I_2} = b \lg c + \lg a', \quad (4.16)$$

где
$$a' = \frac{a_1}{a_2 \cdot c_2^b}.$$

При фотографической регистрации спектров оптические плотности линий определяемого элемента и элемента сравнения в соответствии с (4.14) равны

$$S_1 = \gamma_1(\lg I_1 - j_1) \text{ или } S_2 = \gamma_2(\lg I_2 - j_2).$$

Для близко расположенной аналитической пары линий и в случае, когда в качестве внутреннего стандарта используют фон вблизи от линии, $\gamma_1 = \gamma_2$ и $j_1 = j_2$. Тогда

$$\Delta S = S_1 - S_2 = \gamma(\lg I_1 - \lg I_2) = \lg \frac{I_1}{I_2}.$$

С учетом (4.16) получаем основное уравнение количественного анализа:

$$\Delta S = \gamma(\lg a - b \lg c). \quad (4.17)$$

Спектральные линии определяемого элемента и элемента сравнения в этом случае должны быть *гомологичными*, то есть с близкими потенциалами ионизации. Относительная интенсивность гомологичных линий мало зависит от условий возбуждения спектра и свойств фотопластинки.

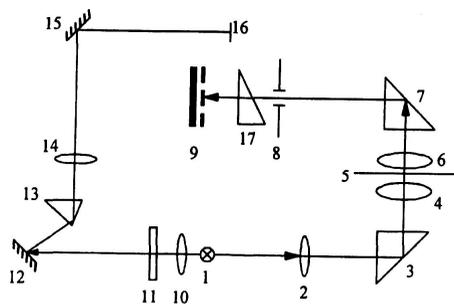
Измерение оптической плотности

Количественный анализ проводят, измеряя плотность почернений спектральных линий с помощью микрофотометров, например типа МФ-2. Они снабжены линейной (миллиметровой) и логарифмической шкалами. Линейная шкала имеет диапазон делений от нуля до 1000. Логарифмическая шкала получается путем пересчета показаний линейной шкалы в величины $100S$, она имеет диапазон значений от нуля до бесконечности.

Рассмотрим оптическую схему микрофотометра МФ-2 (см. рисунок 4.14). Свет от лампы в микрофотометре 1 разделяется на два световых потока. Правый проходит через зачерненный участок на фотопластинке 5 , преобразуется фотоэлементом 9 в ток, который вызывает поворот зеркала гальванометра 12 . Левый световой поток, отражаясь от этого зеркала, дает возможность измерить отклонение зеркала от нулевого положения на шкале.

Рис. 4.14. Оптическая схема микрофотометра МФ-2:

- 1 – осветительная лампа;
- 2, 10 – конденсоры;
- 3, 7, 13 – поворотные призмы;
- 4, 6 – объективы;
- 5 – фотопластинка; 8 – щель;
- 9 – фотоэлемент;
- 11 – микрошкала;
- 12 – гальванометр с зеркалом;
- 15 – зеркало; 16 – матовый экран;
- 17 – фотометрический клин



Метод трех эталонов

Основным методом количественного спектрографического анализа является *метод трех эталонов*. Он основан на использовании зависимости между относительным почернением аналитической пары линий ΔS и логарифмом концентрации (4.17).

Для построения градуировочного графика используют не менее трех стандартных (эталонных) образцов, близких по химическому составу и физическим свойствам к пробе. Спектры стандартных образцов и проб должны быть получены на одной фотопластинке. Число стандартных образцов определяется интервалом определяемых концентраций и требуемой точностью результатов анализа.

Для анализа монолитных проб (сталей, чугунов, сплавов цветных металлов) лаборатории стандартных образцов выпускают образцы сравнения в специальных условиях, обеспечивающих их высокую однородность. К комплексу образцов прилагается свидетельство, в котором указывается их химический состав по определяемым компонентам, инструкция по применению данного комплекта с указанием условий проведения анализа и рекомендаций длин волн аналитических пар линий.

Для анализа порошковых проб выпускают стандартные образцы на основе графитового порошка. Лучший результат дает применение таких образцов сравнения, элементы которых находятся в той же форме, что и в анализируемых пробах.

Приборы, материалы и реактивы

Спектрограф ИСП-30, генератор дуги переменного тока ИВС-28, спектропроектор СП-18, микрофотометр МФ-4, фотопластинки

ПФС-01, электроды (графитовые, железный стержень, стержни из бронзы, латуни или стали), подставка для электродов, пинцет, проявитель и закрепитель, сплав или порошковая проба неизвестного состава, комплекты стандартных образцов сплава, комплект стандартных образцов на основе графитового порошка, атлас и таблицы спектральных линий.

Выполнение работы

1. На одной фотопластинке регистрируют спектры стандартных образцов (не менее трех различных концентраций) и анализируемых проб на спектрографе ИСП-30 с дуговым источником возбуждения. Условия регистрации: щель спектрографа – 0,01 мм, высота спектра по диафрагме Гартмана – 0,08 мм, сила дуги переменного тока 5–6 А, межэлектродный промежуток 2 мм, верхний электрод – графитовый стержень, усеченный на конус с площадкой 1 мм, нижний электрод – монолитный стержень (чистое железо, стандартный образец, анализируемый сплав) либо графитовый стержень с углублением для порошковой пробы, время экспозиции: для железа – 10 с, для порошковой пробы – 45 с, для сплава – 20 с предварительным обжигом в течение 10 с. Порядок фотографирования спектров: один спектр железа, стандартные образцы в порядке возрастания концентрации элементов (не менее 3-х параллельных для каждого образца), анализируемая проба (не менее трех спектров), два спектра железа.
2. Экспонированную фотопластинку проявляют, фиксируют и сушат. На полученных спектрограммах при помощи спектропроектора и таблиц спектральных линий находят линию контролируемого элемента и отмечают ее.
3. При фотометрировании спектрограмму с отмеченными для этого спектральными линиями помещают на столик микрофотометра строго горизонтально фотоэмульсией вверх. Изображение всех спектров на экране микрофотометра должно быть максимально резким. Измеряют плотность почернения фона ($\Delta S_{\text{ф}}$) в непосредственной близости от линии.
4. При измерениях оптической плотности линии с фоном ($\Delta S_{\text{ф+л}}$) при помощи микрометрического винта медленно перемещают столик с фотопластинкой так, чтобы изображение исследуемой спектральной линии полностью прошло через щель. При этом

показания почернений на шкале проходят через максимум, который соответствует почернению спектральной линии. Затем перемещают изображение линии через щель в обратном направлении и снова отмечают максимум. Измерения проводят не менее трех раз, при этом расхождения результатов измерений не должны превышать 0,01 по логарифмической шкале.

5. Результаты измерений записывают в таблицу:

Элемент	№ образца	c, % мас.	lg c	S _{л+ф}	S _ф	$\Delta S = \frac{\sum_3 (S_{л+ф} - S_a)}{3}$

6. По данным таблицы строят градуировочный график, откладывая значения ΔS и $\lg c$ в одинаковом масштабе. Если градуировочный график имеет искривление, то в этой области число экспериментальных точек должно быть увеличено. Измерив ΔS_i для той же линии контролируемого компонента в каждом спектре анализируемой пробы, находят соответствующее ей значение $\lg c_i$, затем c_i , стандартное отклонение (S) и доверительный интервал результата:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (c_i - \bar{c})^2}{n-1}}; \quad \Delta c = \frac{t_\alpha \cdot S}{\sqrt{n}}$$

7. Результаты анализа представляют в виде таблицы:

c_i	$(c_i - \bar{c})$	$\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2$	$S = \sqrt{\frac{\sum (c_i - \bar{c})^2}{n-1}}$	$\Delta c = \frac{t_\alpha \cdot S}{\sqrt{n}}$	$\delta = \frac{\Delta c}{c} 100$

Преимуществом метода трех эталонов является его простота и достаточная точность результатов, недостатком – большой расход эталонных образцов, длительность и трудоемкость определений, особенно при анализе единичных проб.

Работа 4. Качественный атомно-эмиссионный анализ сплавов с использованием многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС), управляемого программой «Атом»

Открытие явления внутреннего фотоэффекта (подпараграф 4.1.4) привело к созданию нового регистрирующего устройства – многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС). Он представляет собой кремниевую пластину, на поверхности которой расположены в виде матрицы или линейки массивы фотодиодов (диодная линейка). Аналоговый сигнал от каждого фотодиода, чувствительного к излучению в отдельных областях спектра, после оцифровки поступает в компьютер для дальнейшей обработки [5 – 8].

Управление работой источника возбуждения и регистрирующего устройства, обработка спектральной информации осуществляется программным обеспечением «Атом». Программа «Атом» работает в среде MS Windows 2000/XP. Она визуализирует спектры, обеспечивает идентификацию в них спектральных линий, проводит построение градуировочных графиков, устанавливает содержание контролируемого элемента, проводит всестороннюю статистическую обработку градуировочных графиков и результатов анализа с отбраковкой грубых промахов по заданным статистическим критериям.

Целью работы является знакомство с новым способом регистрации спектров, включающим компьютерную обработку аналитических сигналов, освоение программы «Атом» и методики проведения *частного* и *общего* качественного анализа. В первом случае решается задача установления наличия в пробе одного или нескольких элементов, во втором случае – установления полного перечня всех элементов, входящих в состав пробы.

Приборы, материалы и реактивы

Комплекс атомно-эмиссионного спектрального анализа совмещенный с анализатором МАЭС, в составе комплекса спектрометр многоканальный «Гранд», универсальный спектроаналитический генератор с электронным управлением «Везувий-3», графитовые электроды, заточенные на конус, стержни из бронзы, латуни, стали, подставка для электродов, пинцет.

Выполнение работы

Запуск программы «Атом» сопровождается появлением на экране трех окон: спектра, градуировочного графика и результатов анализа. Все основные и наиболее часто выполняемые действия, относящиеся к указанным окнам, производят с помощью кнопок, расположенных непосредственно над ними.

Работа с программой начинается через *Главное меню*, выведенное в верхней строке программного окна:



Ниже главного меню расположено *Меню быстрого выбора*, которое содержит пиктограммы (кнопки с картинками) наиболее часто используемых директив, окно выбора текущего элемента и текущей аналитической линии, имя текущего файла данных (рис. 4.15).

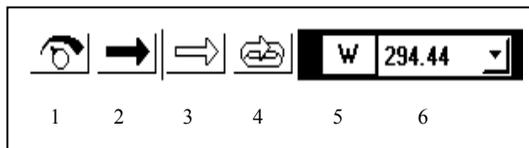


Рис. 4.15. Меню быстрого выбора: 1 – установка параметров МАЭС; 2 – измерение темного сигнала; 3 – выполнение измерения; 4 – непрерывные измерения; 5 – определяемый элемент; 6 – длина волны, нм

Кнопка 1 (рис. 4.15) открывает окно *Параметры МАЭС*. Параметрами регистрации спектра являются:

обжиг – интервал в секундах между стартом измерения (включением генератора) и началом регистрации спектров;

экспозиция – время (в миллисекундах), в течение которого каждый из фотодиодов интегрирует попадающий на него свет. По окончании времени экспозиции электрический сигнал, снимается с каждого диода, оцифровывается и передается в компьютер;

количество накоплений в цикле – число, определяющее количество считываний с каждого фотодиода, сигнал с которых суммируется в цифровом виде и делится на количество накоплений. В памяти компьютера остается величина сигнала, пропорциональная усредненной экспозиции за все накопления в

цикле. При необходимости в программе можно установить *количество циклов*.

Для того чтобы начать обработку информации в программе, необходимо предварительно получить спектры образцов и занести их в компьютер.

Регистрация спектров

1. Включите в сеть блоки питания генератора, спектрометра и компьютера. После 15-минутного прогрева комплекс готов к работе.
2. В камере разряда в качестве нижнего электрода установите исследуемый образец, а в качестве верхнего – графитовый электрод, заточенный на конус с межэлектродным расстоянием 3 мм.
3. Установите параметры регистрации спектра:

Обжиг	5 с
Экспозиция	1000 мс
Накоплений в цикле	15
Количество циклов	1

4. Проведите измерение темнового сигнала. При отсутствии светового сигнала на входной щели полихроматора на фотодиодах копится сигнал, зависящий от температуры и материала фотодиода – *темновой сигнал*, который вычитается из спектрального сигнала. Измерение темнового сигнала производится кнопкой 2 (см. рисунок 4.15). На экране возникает рабочая таблица с предложением прочитать темновой сигнал. При утвердительном ответе стрелка становится серой. Начинается экспозиция, пропорционально которой стрелка окрашивается в синий цвет. По окончании экспозиции в компьютере сохраняется усредненный темновой сигнал.
5. Дважды проведите регистрацию спектров каждого из образцов. Включением кнопки 3 (см. рисунок 4.15) начинается процесс накопления сигнала. Площадь закрасненной стрелки показывает, какая часть заданной экспозиции закончена. По окончании экспозиции в окне спектров появляется контур снятого спектра и дополнительное окно с предложением записи спектра в таблицу.

6. В окне *Записать спектр* введите название “Образец-1” после регистрации первого образца и “Образец-2” – после регистрации второго. При повторной регистрации одного и того же образца спектр запишите под тем же названием.

Расшифровка спектрограммы

Программный пакет «Атом» включает в себя базу данных спектрально-аналитической информации, которая помогает идентифицировать элементы в спектрограмме.

Кнопкой 5 в меню быстрого набора (см. рисунок 4.15) откройте Периодическую таблицу Д.И. Менделеева и выберете контролируемый элемент.

Кнопкой 6 в меню быстрого набора (см. рисунок 4.15) откройте окно выбора текущей линии и выберете длину волны. В соответствующем месте на спектрограмме появится курсор в виде синей пунктирной линии.

Проведение частного качественного анализа образца сплава

В задачу частного качественного анализа входит идентификация нескольких элементов без расшифровки всего спектра.

– Чтобы исключить вероятность ошибки, прежде всего, рекомендуется вывести на экран линии элемента основы.

– Для идентификации контролируемого элемента проведите проверку наличия в спектре его последних линий. Для этого в таблице спектральных линий найдите их перечень, а затем, поочередно отмечая эти линии в *меню быстрого выбора*, проверьте, имеются ли в данных местах спектра соответствующие пики. Отсутствие пика свидетельствует об отсутствии данного элемента и в образце.

– При наличии пика проверьте, нет ли поблизости мешающих линий, интенсивность которых сравнима с интенсивностью проверяемого элемента. Возможно, найденный пик является линией другого элемента.

– Спектральные наложения можно учесть, открыв в программе «Атом» дополнительное окно *Мешающие линии*. Диапазон мешающих линий в нанометрах, который нужно указать в окне, определяет количество выводимых в нем линий. Этот диапазон зависит от дисперсии прибора: чем выше разрешение прибора, тем меньше линий мешающих элементов, способных повлиять на результат анализа.

- Для получения надежных результатов убедитесь в наличии нескольких характерных линий, принадлежащих элементу, желательно находящимся в различных областях спектра.
- Убедившись в наличии определяемого элемента в пробе, добавьте его в таблицу выбора элементов и продолжите анализ.
- Иногда возможна ситуация когда выбранная аналитическая линия не попадает в область снятого спектра, в данном случае следует выбрать другую линию и продолжить анализ.

Проведение полного качественного анализа образца сплава

При проведении полного качественного анализа отождествлению подвергают все спектральные линии, принадлежащие спектру образца. Расшифровку спектра по данной методике проводят последовательным подбором каждому неизвестному пику в спектре взаимнооднозначной аналитической линии.

– Расшифровку, как и в первом случае, начинайте с вывода линий основы.

– При анализе в первую очередь рекомендуется проверить элементы, которые предположительно находятся в исследуемом образце, например свинец, олово в бронзе. Проверку осуществляют, поочередно выбирая эти элементы в таблице, при этом все их аналитические линии будут высвечиваться в спектре (синие линии). После вывода линий проводят анализ на совпадение их с пиками в спектре. Если они совпадают, то в таблице выбирают следующий предполагаемый элемент и т. д.

– Отождествление неизвестных пиков проводят в следующем порядке: курсор спектра устанавливают на неизвестный пик, затем в режиме *Параметры спектра* устанавливают точку в колонке *элементы* напротив слова «Все», при этом на экран будут выведены все аналитические линии всех элементов. Из выведенных под анализируемым пиком элементов выберете наиболее вероятный и, используя таблицу последних линий, проверьте его наличие в пробе. Иногда проверка с использованием последних линий не требуется, так как поблизости находятся только линии элементов, присутствие которых в пробе маловероятно. При однозначном определении элемента следует таким же образом рассмотреть остальные неизвестные пики.

Сводные данные по результатам качественного анализа сплавов представляют в виде таблицы:

№ спектра	Fe	Mn	Mg	Al
1	Осн	+	–	+
2	+	+	+	Осн

где: Осн – предполагаемая основа сплава;
 + присутствие «последних» линий;
 – отсутствие «последних» линий.

Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте разновидности атомных спектров испускания элементов. Чем определяется число линий в атомных спектрах испускания элементов?
2. Каковы достоинства и недостатки средств возбуждения: а) электрической дуги; б) конденсированной искры; в) индуктивно-связанной плазмы?
3. Расскажите о способах введения проб в плазму. Как проводится пробоподготовка в спектральном анализе?
4. Какие приемники спектра используют в эмиссионной спектроскопии?
5. Приведите классификацию методов атомно-эмиссионного спектрального анализа в зависимости от источников излучения и способа регистрации спектра. Назовите области применения этих методов, их преимущества и недостатки.
6. Каковы достоинства и недостатки фотопластинки как приемника излучения?
7. Как выполняется качественный спектральный анализ?
8. Что называют «последними» линиями? Для чего они служат?
9. Что такое термодинамически равновесная плазма? Охарактеризуйте все виды процессов, протекающих в плазме, и факторы, влияющие на интенсивность спектральных линий.
10. На чем основаны методы количественного спектрального анализа?
11. Как зависит интенсивность спектральных линий от условий возбуждения?
12. Какие требования предъявляются к гомологической паре линий?
13. Какие величины входят в уравнение Ломакина—Шайбе?
14. В чем сущность метода трех эталонов?

4.2. Атомно-эмиссионная фотометрия пламени

Метод фотометрии пламени – вид эмиссионного спектрального анализа. Он основан на фотоэлектрической регистрации излучения элементов, возбуждаемых в различных пламенах [11-16, 18]. Так же как в дуговых и искровых источниках в пламени происходит термическое возбуждение атомов, которые затем переходят в основное состояние с испусканием квантов света определенной частоты, удовлетворяющей условию $\Delta E = h\nu$.

Излучение света в пламени описывается известным выражением, вытекающим из уравнения Больцмана (подпараграф 4.1.2):

$$I_{mn} = A_{mn} \cdot N_o \cdot \frac{q_m}{q_n} \cdot e^{-(E_m - E_n)/kT} \cdot h\nu_{mn}.$$

Из этого уравнения следует, что при постоянной температуре пламени интенсивность излучения определяемого элемента пропорциональна его концентрации в растворе:

$$I = a \cdot c^b. \quad (4.18)$$

Эмпирическая зависимость (4.18) была предложена Ломакиным-Шайбе. Экспериментально установлено, что она аппроксимируется прямой линией в узком интервале концентраций. Этот интервал зависит от природы элемента, условий его определения, состава пробы, технических особенностей прибора и определяется экспериментально с помощью градуировочных растворов.

Вследствие невысокой температуры в пламенах излучают в основном элементы с низкими и средними потенциалами возбуждения. Поэтому наиболее часто фотометрию пламени применяют для определения щелочных и щелочноземельных элементов.

Метод фотометрии пламени обладает низкими пределами обнаружения элементов: $0,01 \div 0,1$ мг/дм³, характеризуется большей по сравнению с фотографическим атомно-эмиссионным анализом экспрессностью. При постоянстве состава и скорости выхода горючей смеси пламя имеет четко выраженную стабильную структуру. Это объясняется тем, что скорость выхода горючей смеси из горелки уравнивается скоростью движения фронта пламени, перемещающегося навстречу. Получаемая устойчивая плазма обуславливает хорошую воспроизводимость результатов

пламенно-фотометрических определений, при этом относительная погрешность анализа (δ) обычно составляет 2–4 % отн.

4.2.1. Аппаратура

По аппаратурному оформлению и условиям технической эксплуатации метод пламенной фотометрии прост и в основном использует два класса приборов: пламенные фотометры и пламенные спектрофотометры. Независимо от конструктивных особенностей в любом приборе (рис. 4.16) имеются три основных узла а) возбуждения (горелка, распылительная система); б)

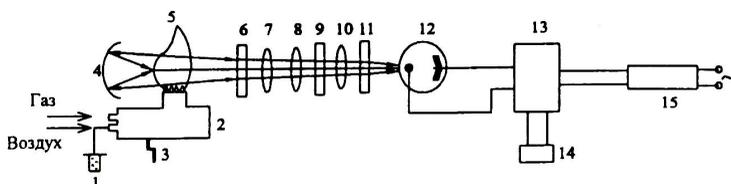


Рис. 4.16. Принципиальная схема пламенного фотометра:

- 1 – анализируемый раствор; 2 – распылитель; 3 – слив; 4 – рефлектор;
- 5 – горелка; 6 – диафрагма; 7, 8 – конденсоры; 9 – интерференционный светофильтр; 10 – линза; 11 – защитное стекло; 12 – фотоэлемент;
- 13 – усилитель

выделения (монохроматор) в) детектирования и регистрации сигнала (фотоэлементы, фотоумножители, электрические приборы для получения сигнала или непосредственной записи измерений).

Принцип метода эмиссионной фотометрии пламени заключается в следующем: анализируемый раствор *1* в виде аэрозоля вводят посредством распылителя *2* в пламя горелки *5*. Возникающее в пламени излучение определяемого элемента, отделенное посредством светофильтров или монохроматора *9* от излучения других элементов, попадая на фотоэлемент *12*, вызывает в нем ток, который измеряется микроамперметром *14*. При определенных условиях отсчеты по шкале гальванометра пропорциональны концентрации определяемого элемента.

Спектры испускания в пламенах состоят из небольшого числа спектральных линий, главным образом резонансных, что позволяет выделять характеристическое излучение элементов при помощи светофильтров и использовать простые спектральные приборы –

пламенные фотометры. Они компактны и удобны для работы. Их применяют для определения небольшого количества элементов (калий, натрий, кальций и литий), имеющих достаточно чувствительные линии в видимой области спектра и низкие потенциалы возбуждения.

Светофильтры выделяют из спектра пламени излучение определяемого элемента и поглощают излучение посторонних элементов. Их изготавливают из цветных стекол, окрашенных пленок, растворов окрашенных веществ. Сравнительно большими возможностями обладают *интерференционные светофильтры*, которые получают нанесением на стекло с последующим испарением в вакууме двух полупрозрачных слоев серебра, разделенных слоем диэлектрика.

В фотометрах со светофильтрами преобразование светового потока в электрический сигнал осуществляют с помощью электрических приемников, действие которых основано в большинстве случаев на фотоэффекте. Чаще всего ими являются *электровакуумные фотоэлементы*, в которых используется способность некоторых металлов испускать электроны под действием света (подпараграф. 4.1.4).

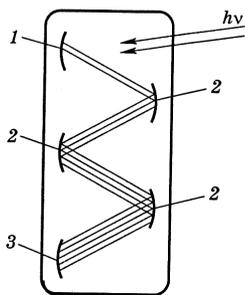


Рис. 4.17. Фотомножитель:
1 – катод; 2 – эмиттер;
3 – анод

Пламенные спектрофотометры имеют большую чувствительность и специфичность. Они дают возможность определять широкий ряд элементов и учитывать влияние посторонних примесей. Для выделения излучения нужной длины волны в этих типах приборов используют *монохроматоры* – стеклянные или кварцевые *призмы*, *дифракционные решетки*. Количество света, выходящее из монохроматора, значительно меньше, чем в фотометрах со светофильтрами. Поэтому ток перед измерением усиливают в $10^5 - 10^6$ раз.

Для этой цели применяют специальные ламповые усилители – фотомножители (рис. 4.17). Их действие основано на внешнем фотоэффекте и *вторичной электронной эмиссии*. Расположение электродов и фокусирующее поле выбирают так, что первичный электронный поток, попадая на первый эмиттер,

вызывает вторичную электронную эмиссию, электроны вторичной эмиссии направляются на следующий эмиттер и так далее.

Пламенные спектрофотометры более сложны, чем фотометры со светофильтрами. Но они дают возможность анализировать более сложные объекты, определять следы веществ и работать в УФ-области спектра.

Известны разнообразные пламенные фотометры и спектрофотометры: одноканальные и многоканальные, с компенсацией излучения посторонних элементов и работающие по методу внутреннего стандарта. Из отечественных приборов можно назвать пламенные анализаторы жидкости ПАЖ, пламенные фотометры ФПЛ, многофильтровые пламенные фотометры ПМФ, имеющие в своем комплекте 11 интерференционных светофильтров, спектрофотометры на основе СФ-4. Атомно-абсорбционные спектрофотометры могут также работать в эмиссионном варианте.

Широкое применение находят спектрофотометры, снабженные компьютерами, что позволяет ускорить и автоматизировать выполнение анализа.

Анализируемый раствор вводят в пламя с помощью **пневматического распылителя**, действующего по принципу пульверизатора (рис. 4.18). Анализируемый раствор подается в тонкий капилляр 1, перпендикулярно которому поступает газ – окислитель 2. Увлекая струи раствора, он вытягивает их в тонкие нити.

Последние, распадаясь, образуют сферические капли 4. Диаметр выходной щели распылителя больше диаметра капилляра, поэтому у выхода создается разрежение, которое способствует засасыванию раствора в капилляр. У выхода щели распылителя иногда помещают импактор 3, который представляет собой стеклянный шарик, разбивающий крупные аэрозольные частицы на более мелкие. Для увеличения степени дисперсности аэрозоля служат и лопатки маленьких турбин 5, которые располагаются в распылительной камере 6. Высокдисперсный аэрозоль подается потоком окислителя в горелку 7 с боковым отверстием 8, через которое поступает

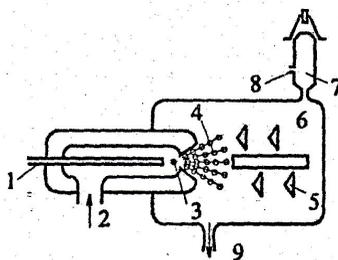


Рис. 4.18. Схема устройства пневматического распылителя

горючий газ. По выходе из горелки смесь паров, сгорая, образует пламя, в которое поступает анализируемая проба в виде аэрозоля.

4.2.2. Пламенный источник атомизации и возбуждения

Наиболее старым источником получения спектров индивидуальных атомов является пламя [18, 19]. По сравнению с другими атомизаторами его отличают простота обращения, доступность, низкая стоимость и хорошие метрологические характеристики. Пламя представляет собой низкотемпературную плазму, в которой протекают химические реакции, поддерживающие температурный баланс.

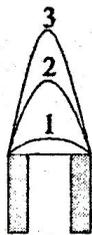


Рис. 4.19. Структура пламени:

- 1 – внутренний конус;
- 2 – промежуточная зона;
- 3 – внешний конус.

Пламя – это одна из разновидностей низкотемпературной плазмы. Различают внутренний конус 1, промежуточную зону 2 и внешний конус 3 (рис. 4.19). Внутренняя зона имеет низкую температуру (1300 – 1900 K). В ней происходит неполное сгорание смеси, термическое равновесие не достигается. Эту зону не используют в аналитических

целях, поскольку атомизация и возбуждение в ней незначительны, а собственное поглощение и шумы достаточно велики.

В промежуточной зоне 2, называемой аналитической, присутствует избыток горючего, вследствие чего в ней реально осуществляются реакции полного окисления.

Внешняя область пламени содержит, помимо продуктов полного окисления углеводородов, газы воздуха (N_2 , O_2), радикалы и некоторые количества CO, H, O. Эта зона пламени интенсивно излучает в ИК-области спектра и мало излучает в видимой и УФ-областях.

Несмотря на то, что время пребывания частиц в пламени менее 10^{-3} с, в зонах 2 и 3 протекают равновесные процессы (см. рисунок 4.20). Образующий при распылении аэрозоль «жидкость – газ» после испарения растворителя превращается в аэрозоль «твердое тело – газ». Твердые частицы соли определяемого элемента испаряются и диссоциируют на свободные атомы, причем второй процесс может происходить в некоторых случаях одновременно с первым. В дальнейшем атомы определяемого элемента могут

взаимодействовать с радикалами гидроксила, атомами кислорода, атомами галогенов или ионизироваться.

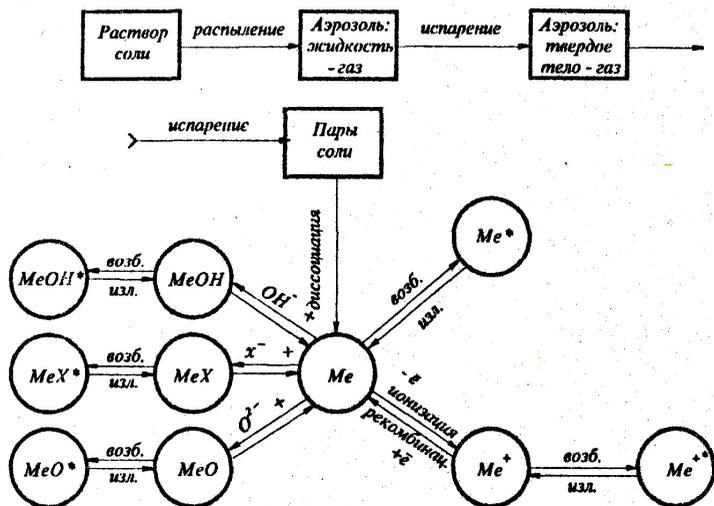


Рис. 4.20. Схема процессов, протекающих в пламени

Образующиеся радикалы, содержащие атомы металла, в свою очередь могут излучать полосатые спектры. Возбуждение свободных атомов металлов может происходить в результате их столкновения с возбужденными молекулами и радикалами плазмы пламени или при поглощении квантов света соответствующей энергии. Каждый из указанных процессов зависит от природы металла, растворителя и температуры пламени, которая определяется, главным образом, составом топлива и окислителя, а также их соотношением (табл. 4.4).

Таблица 4.4

Средние температуры некоторых пламен

Горючая смесь	T, K	Горючая смесь	T, K
Газ городской сети – воздух	2000–2100	Газ городской сети – кислород	3000
Пропан – воздух	2100	Ацетилен – кислород	3100–3300
Ацетилен – воздух	2300–2500	Ацетилен – N_2O	2700–3100

Наиболее часто в методе фотометрии пламени используют такие горючие смеси, при сгорании которых температура факела не превышает 2500–3000 К. А для определения элементов с низкими потенциалами ионизации (K, Na, Li, Ca) рекомендуют воздушно-газовую смесь «пропан-бутан».

4.2.3. Факторы, влияющие на результаты пламенно-фотометрических определений

По механизму действия все факторы можно разделить на три группы:

1) вязкость, поверхностное натяжение и температура анализируемого раствора;

2) ионизация атомов, самопоглощение резонансного излучения в пламени невозбужденными атомами элемента, образование в пламени термически устойчивых соединений;

3) взаимное наложение спектральных линий и молекулярных полос, наложение фона излучения пламени на спектральную линию.

Если анализ проводится с распылением раствора, то на воспроизводимость результатов наиболее существенное влияние оказывают вязкость и поверхностное натяжение анализируемого раствора, которые зависят от его состава и температуры. Повышение температуры раствора приводит к уменьшению его вязкости и росту интенсивности излучения. Низкое поверхностное натяжение раствора обуславливает более высокодисперсный аэрозоль и повышение интенсивности спектральных линий. Вязкость и поверхностное натяжение можно уменьшить, вводя в анализируемый раствор добавки спиртов (этанол, пропанол и др.) или кетонов (ацетон). Процесс ионизации можно устранить или уменьшить введением в анализируемый раствор спектроскопического буфера, содержащего легкоионизирующийся элемент.

Интенсивность излучения металлов очень чувствительна к изменению анионного состава растворов, причем в подавляющем большинстве случаев (исключая органические анионы) происходит снижение интенсивности – «анионный эффект». Так, PO_4^{3-} -ион образует с кальцием в пламени устойчивое малолетучее соединение, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Гасящее влияние на излучение щелочноземельных металлов могут оказывать и катионы. Алюминий гасит излучение кальция и стронция вследствие образования алюминатов $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$

и $\text{Sr}(\text{AlO}_2)_2$. Аналогично влияют титан, цирконий, молибден, при этом образуются CaTiO_3 , CaZrO_3 , CaMoO_4 .

Пределом обнаружения в пламенной фотометрии считают минимальную концентрацию элемента, которую можно зафиксировать с надежностью $P = 0,95$.

4.2.4. Порядок проведения анализа методом эмиссионной фотометрии пламени на спектрометре «SolAAR S2»

Практические работы по методу эмиссионной фотометрии пламени выполняют с применением спектрометра Thermo Scientific SOLAAR, работающего в режиме эмиссии. Работа спектрометра обеспечена программным пакетом «SOLAAR», который работает в среде MS Windows 2000/XP. Программное обеспечение «SOLAAR» предназначено для управления спектрометрами, осуществляющими анализ образцов методами атомно-абсорбционной фотометрии и эмиссионной фотометрии пламени. Оно обеспечивает высокоточную идентификацию в спектрах излучения спектральных линий элементов, проводит построение градуировочных графиков, устанавливает содержание контролируемых элементов, проводит всестороннюю статистическую обработку градуировочных графиков и результатов анализа с отбраковкой грубых промахов по заданным статистическим критериям.

Для работы на спектрометре SOLAAR необходимо ознакомиться с основными принципами работы на компьютере и Windows. Программное обеспечение дает возможность выбрать и оптимизировать параметры прибора, а остальные этапы анализа, включая отбор проб, подготовку их к анализу, приготовление стандартных растворов освещаются в разделе «выполнение работы».

Порядок проведения измерений в эмиссионном режиме

1. Включите вентиляцию.
2. Откройте вентиль на баллоне с газом «пропан-бутан».
3. Включите компрессор. Установите на манометре давление воздуха 2 атм.
4. Включите компьютер. Запустите программу «SOLAAR».

5. В окне ввода пароля наберите «SOLAAR» и подтвердите «ОК». На экране монитора появятся статусные окна, содержащие информацию о методе и состоянии приборов в системе:
 - *статус спектрометра* (осуществляет мониторинг оптической системы прибора);
 - *статус пламени* (показывает состояние сенсоров входного давления газа и системы атомизации);
 - *калибровка* (показывает калибровочные графики и статистические данные калибровки);
 - *сигнал* (показывает изменения аналитического сигнала во времени);
 - *результаты* (показывает результаты текущего анализа или сохраненные в соответствующем файле).
6. Создайте метод с помощью страницы, которая открывается нажатием кнопки «Метод» на панели, расположенной в верхней части экрана.
7. Выведите на экран страницу «Общий», нажав соответствующую вкладку.
8. Нажмите кнопку «Новый». На экране появится таблица Д. И. Менделеева. Выберите необходимый элемент. Подтвердите выбор «ОК».
9. На появившейся вновь странице «Общий» установите:
 - *способ* – пламя;
 - *метод* – название;
 - *оператор* – имя пользователя;
 - *описание* – процесс пробоподготовки и т. д.Остальные значения параметров устанавливаются по умолчанию.
10. Выведите на экран страницу «Спектрометр». Установите *режим измерения* – эмиссия. Остальные параметры устанавливаются по умолчанию.
11. Откройте вкладку «Калибровка». На появившейся странице установите:
 - *тип калибровки* – нормальная, линейная или метод наименьших квадратов;
 - *концентрации стандартов* – мг/л;
 - *стандарты* – введите количество стандартных растворов. При этом произойдет активация трех первых полей таблицы «Концентрации стандартов»;

- Введите в активные поля таблицы «Концентрации стандартов» значения концентраций стандартных растворов от меньшего к большему. Остальные параметры калибровки устанавливаются по умолчанию.
12. Сохраните созданный метод. Для этого нажмите «Общий», на вернувшейся вкладке нажмите «Сохранить».
 13. Прежде чем зажечь пламя, проверьте, что все нужные газы подведены к спектрометру и имеют нужное давление, дренажный бачок полон, сток свободен, горелка чистая и правильно установлена, дверца кюветного отделения закрыта.
 14. Убедитесь, что кнопка «Поджиг» на передней панели спектрометра загорелась и мигает. Нажмите ее и держите до появления пламени. Убедитесь, что изображения на дисплеях в окне «Статус Пламени» обновлены.
 15. Когда пламя зажжется, поместите наконечник капилляра распылителя в стакан с дистиллированной водой и распыляйте ее минут 5, позволив прибору разогреться и стабилизироваться.
 16. Нажмите кнопку «Настройка оптики» на панели, расположенной в верхней части экрана, чтобы привести в рабочее состояние оптическую систему спектрометра. В диалоговом окне «Действие» появится команда ввести жидкость для монохроматора. Распыляйте дистиллированную воду. Убедитесь, что в статусном окне «Статус спектрометра» установлена длина волны выбранного вами элемента и прибор работает в режиме эмиссии.
 17. После того, как все кнопки на панели, расположенной в верхней части экрана, станут активными, запустите анализ нажатием кнопки «Анализ». На открывшемся диалоговом окне «Начать анализ» нажмите кнопку «Выполнить».
 18. В процессе анализа на экране будет появляться диалоговое окно «Действие», с помощью которого вы будете получать подсказки: «введите жидкость для монохроматора» (теперь это – стандартный раствор с максимальной концентрацией), «введите бланк калибровки» (дистиллированная вода), «введите стандартные образцы», «введите анализируемые образцы». После получения соответствующей подсказки проводите распыление каждого из требуемых растворов и подтверждайте действие «ОК».
 19. Когда все растворы будут измерены, на экране появится сообщение о завершении анализа. Нажмите кнопку «Стоп».

Результаты текущего анализа находятся в статусном окне «Результаты» и сохраняются в его базе данных. В верхней части статусного окна «Калибровка» находится градуировочный график, а в нижней его части – параметры графика.

20. После проведения анализа погасите пламя, нажав красную кнопку на лицевой стороне прибора.
21. Закройте вентиль на баллоне с газом.
22. Отключите компрессор.
23. Выключите прибор.
24. Снимите и промойте горелку.

4.2.5. Практические работы

Работа 1. Определение калия в водных растворах методом градуировочного графика

Потенциал ионизации калия (4,34 эВ) имеет такую величину, что в более горячем (ацетилен – воздух) пламени в начальной области концентрационной кривой $I = f(c)$ интенсивность его излучения с увеличением концентрации растет непропорционально быстро. При дальнейшем увеличении концентрации калия начинает сказываться процесс самопоглощения, и кривая изгибается к оси абсцисс.

Влияние других элементов на интенсивность излучения линий калия сильно зависит от его концентрации и температуры пламени. В высокотемпературном пламени легкоионизируемые элементы (литий, натрий, рубидий и цезий) вызывают увеличение интенсивности излучения калия в области низких концентраций, в области высоких концентраций они снижают яркость его излучения.

Для определения калия используют излучение в низкотемпературном пламени пропан-бутан-воздух резонансного дублета 766,5 и 769,9 нм ($4^2S_{1/2} - 4^2P_{1/2,3/2}$), расположенного на границе видимой и инфракрасной частей спектра. Ионизация атомов калия незначительно проявляется лишь при его низких концентрациях в растворе порядка 1–2 мг/л. Присутствие 2–4 мг/л натрия в растворе, содержащем менее 2 мг/л калия, увеличивает интенсивность его излучения. При более высоких концентрациях калия в растворе влиянием легкоионизирующихся примесей можно пренебречь. Кислоты и анионы (особенно HPO_4^{2-}) уменьшают интенсивность спектральных линий калия. Предел обнаружения калия составляет 0,05 мг/л.

Приборы, материалы и реактивы

Пламенный фотометр SOLAAR (ФПЛ, ПАЖ, ПФМ и др.), компрессор, источник возбуждения: пламя пропан-бутан-воздух;

Стандартный раствор хлорида калия с концентрацией калия 1000 мг/л. Навеску KCl (хч) 0,1910 г помещают в мерную колбу объемом 100 мл, растворяют, доводят раствор до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Выполнение работы

Приготовление градуировочных растворов

Из стандартного раствора KCl, содержащего 1000 мг/л хлорида калия, десятикратным разбавлением готовят вспомогательный раствор, содержащий 100 мг/л KCl. А из вспомогательного раствора готовят шесть градуировочных растворов с концентрацией калия 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мг/л. Для этого рассчитанный объем вспомогательного раствора хлорида калия вводят в мерные колбы вместимостью 100 мл, доводят объем каждого раствора до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Построение градуировочного графика

Включают фотометр и подготавливают его к измерениям (подпараграф 4.2.4). При правильном соотношении количеств подаваемых горючего газа и окислителя восстановительный конус пламени резко очерчен, имеет минимальную высоту и окрашен в зеленовато-голубой цвет. Перед распылением анализируемого и стандартных растворов, в соответствии с методикой измерений, производят сначала распыление дистиллированной воды, затем стандартного раствора с максимальной концентрацией и, наконец, вторичное распыление дистиллированной воды. Так добиваются установки крайних значений рабочего диапазона шкалы прибора. После этого фотометрируют стандартные растворы, начиная с наименьшей концентрации. По окончании работы с каждым раствором систему промывают дистиллированной водой. Строят градуировочный график в координатах: интенсивность излучения – концентрация калия (мг/л).

Определение содержания калия в анализируемом растворе

Доводят объем анализируемого раствора в мерной колбе до 100 мл дистиллированной водой и тщательно перемешивают,

фотометрируют раствор три раза и находят концентрацию калия в растворе по градуировочному графику. Рассчитывают содержание калия. Результаты анализа представляют в виде таблицы:

c_i	$(c_i - \bar{c})$	$\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2$	$S = \sqrt{\frac{\sum (c_i - \bar{c})^2}{n-1}}$	$\Delta c = \frac{t_\alpha \cdot S}{\sqrt{n}}$	$\delta = \frac{\Delta c}{c} 100$

Работа 2. Определение натрия в природных водах методами ограничивающих растворов и градуировочного графика

Определение натрия проводят исключительно по резонансному дублету 589.0 – 589.6 нм ($3^2S_{1/2} - 3^2P_{1/2,3/2}$), цветом которого обусловлена характерная желтая окраска пламени при внесении в него соединений натрия. Ввиду относительно высокого потенциала ионизации (5.14 эВ) излучение натрия меньше подвержено влиянию других щелочных металлов. Зависимость между величиной интенсивности излучения и концентрацией натрия в растворе линейна даже в области малых концентраций, что не характерно для других щелочных металлов.

Определению натрия мешает кальций, вследствие излучения полосы Ca (622 нм), находящейся близко к резонансным линиям натрия. Для предотвращения этого влияния к исследуемому раствору, содержащему натрий, добавляют соль алюминия, которая связывает кальций в труднорастворимое соединение $CaAl_2O_4$. Кальций можно также отделить, осаждая его оксалатом аммония.

Метод ограничивающих растворов заключается в фотометрировании раствора с неизвестной концентрацией (c_x) определяемого элемента и двух его стандартных растворов, один из которых имеет большую ($c_{ст2}$), а другой меньшую ($c_{ст1}$) концентрации, т. е. $c_{ст1} < c_x < c_{ст2}$. Чем ближе по оси концентраций величины $c_{ст1}$, c_x , $c_{ст2}$, тем точнее результаты. Составы стандартных и анализируемого растворов должны быть близки. Концентрацию натрия рассчитывают по формуле:

$$c_x = c_{\text{ст1}} + \frac{I_x - I_{\text{ст1}}}{I_{\text{ст2}} - I_{\text{ст1}}} (c_{\text{ст2}} - c_{\text{ст1}}). \quad (4.19)$$

где $I_{\text{ст1}}$, $I_{\text{ст2}}$, I_x – отсчеты по прибору для стандартных и анализируемого растворов, соответственно.

Приборы, материалы и реактивы

Пламенный фотометр SOLAAR (ФПЛ, ПАЖ, ПФМ и др.), компрессор, источник возбуждения: пламя пропан-бутан-воздух;

Стандартный раствор хлорида натрия с концентрацией натрия 1000 мг/л. Навеску NaCl (хч) 0,2540 г помещают в мерную колбу объемом 100 мл, растворяют, доводят раствор до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Выполнение работы

Приготовление стандартных растворов

В мерных колбах объемом 100 мл готовят пять стандартных растворов, содержащих 1, 3, 5, 7, 10 мг/л натрия. Для этого рассчитанные количества вспомогательного раствора (его готовят десятикратным разбавлением в мерной колбе стандартного раствора NaCl дистиллированной водой) переносят в мерные колбы и доводят до метки дистиллированной водой.

Определение содержания натрия в анализируемом растворе

1. Доводят объем анализируемого раствора в мерной колбе до 100 мл дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Включают фотометр, устанавливают светофильтр на излучение натрия и подготавливают прибор к измерениям, как указано в подпараграфе 4.2.4. Фотометрируют стандартные и анализируемый растворы. Проводят определение содержания натрия по градуировочному графику. Методом математической статистики проводят обработку полученных результатов, находят погрешность определения в %.
2. Из полученных результатов фотометрирования стандартных растворов выбирают те, которые дают отсчеты, наиболее близкие к отсчетам для анализируемого раствора. Если отсчеты для стандартных растворов отличаются значительно от отсчета анализируемого раствора, то анализируемый раствор еще раз разбавляют и снова проводят фотометрирование. Рассчитывают содержание натрия в анализируемом растворе по формуле 4.19.

Методом математической статистики проводят обработку полученных результатов. Сравнивают погрешности определения натрия, полученные двумя методами.

Работа 3. Определение кальция в водных растворах методами градуировочного графика и добавок

В низкотемпературном пламени пропан-бутан-воздух свободные атомы кальция практически отсутствуют, но наблюдается излучение термически устойчивых радикалов CaOH в виде интенсивных молекулярных полос с максимумом при 622 нм. Предел обнаружения кальция 0,1 мг/л. Реже определение проводят по молекулярной полосе 554 нм.

Соли щелочных металлов (лития, калия и натрия) понижают интенсивность излучения кальция на 15–30%. В присутствии натрия, например при анализе вод, на излучение полосы CaOH накладывается излучение резонансного дублета натрия 589,0–589,6 нм, что завышает результаты его определения. Пламенные фотометры, снабженные интерференционными светофильтрами, имеют низкие факторы специфичности по кальцию относительно натрия (10–60). Кроме того, излучение CaOH зависит от химического состава пробы. Так, в присутствии Al^{3+} , PO_4^{3-} , $Ti(IV)$, $Zr(IV)$ и других ионов интенсивность излучения резко уменьшается. Поэтому при анализе растворов неизвестного состава используют метод добавок.

Приборы, материалы и реактивы

Пламенный фотометр SOLAAR (ФПЛ, ПАЖ, ПФМ и др.), компрессор, источник возбуждения: пламя пропан-бутан-воздух;

Стандартный раствор соли кальция с концентрацией кальция 100 мг/л. Навеску $CaCO_3$ (хч) 0,2500 г растворяют в стакане в небольшом объеме 2 М HCl, переносят раствор в мерную колбу емкостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Выполнение работы

Пробу анализируемой воды разбавляют дистиллированной водой так, чтобы она содержала примерно 1 мг кальция в 10 мл. В три мерные колбы вместимостью 100 мл переносят по 10 мл

разбавленной анализируемой воды и добавляют во вторую и третью колбы соответственно 10 и 20 мл раствора соли кальция. Доводят объемы растворов в колбах до меток дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Фотометрируют полученные растворы как указано в подпараграфе 4.2.4. Записывают результаты в виде таблицы:

Номер раствора	Объем воды, мл	Объем добавки, мл	Концентрация добавки, мкг/мл	Показания прибора
1	10,00	-	-	
2	10,00	10,00	10,00	
3	10,00	20,00	20,00	

Неизвестную концентрацию c_x для пробы с одной добавкой рассчитывают по формуле:

$$c_x = c_{\text{доб}} \frac{I_x}{I_{x+\text{доб}} - I_x},$$

где c_x – концентрация определяемого компонента в исходной пробе, внесенная с анализируемым веществом; $c_{\text{доб}}$ – концентрация определяемого компонента во второй пробе, внесенная с добавкой; I_x – аналитический сигнал пробы без добавки; $I_{x+\text{доб}}$ – аналитический сигнал пробы с одной добавкой.

Для метода с двумя добавками, если вторая добавка в два раза больше первой, имеем:

$$c_x = \frac{c_{\text{доб}} \cdot (I_{x+2\text{доб}} - I_{x+\text{доб}})}{I_{x+\text{доб}} - I_x} \cdot \frac{I_x}{I_{x+\text{доб}} - I_x}.$$

Концентрацию определяемого компонента в анализируемом растворе c_a определяют по формуле:

$$c_a = c_x \frac{V_{\text{пр}}}{V_a},$$

где $V_{\text{пр}}$ – объем раствора пробы; V_a – объем аликвоты анализируемого раствора, взятый для приготовления каждой пробы серии.

Неизвестную концентрацию определяемого компонента в пробе c_x можно установить также графическим путем (параграф 3). Для этого строят график зависимости аналитического сигнала от

концентрации добавки ($c_{\text{доб}}$) и продолжают прямую до пересечения с осью абсцисс в области ее отрицательных значений.

Концентрацию кальция c_{Ca} в анализируемой питьевой воде вычисляют по формуле:

$$c_{\text{Ca}} = c_x \frac{V_k \cdot n}{V_a},$$

где V_k – вместимость мерной колбы; V_a – объем аликвотной части анализируемой воды (вода после разбавления); n – степень разбавления питьевой воды.

Контрольные вопросы

1. Что представляет собой фотометрия пламени? Каковы достоинства и недостатки этого метода?
2. Наиболее часто используемый способ введения растворов в плазму. Схема устройства для их введения.
3. Дайте сравнительную метрологическую и аналитическую характеристику двух наиболее распространенных атомно-эмиссионных спектральных методов.
4. Какие электронные переходы называют резонансными? Почему при определении элементов методом фотометрии пламени используют резонансные линии, соответствующие переходам с первого возбужденного уровня?
5. При каком способе генерации (пламя, дуга постоянного тока, искра) спектральные линии будут шире?
6. Какие факторы влияют на степень атомизации вещества в пламени?
7. Как увеличить диссоциацию оксидов и гидроксидов металлов, образующихся в пламени?
8. Чем вызвано нарушение линейности градуировочного графика при пламенном фотометрическом определении элемента в области низких и высоких концентраций?
9. Как влияет ионизация атомов в пламени на результаты определения элемента атомно-эмиссионным методом?
10. Как влияет присутствие солей Al в растворе на определение Ca и Sr методом эмиссионной фотометрии пламени?
11. Какие горючие смеси используют для определения щелочных и щелочноземельных элементов методом эмиссионной фотометрии пламени?

4.3. Атомно-абсорбционная спектроскопия

4.3.1. Теоретические основы метода

Если на невозбужденный атом воздействовать излучением от внешнего источника с частотой, равной частоте резонансного перехода, то кванты света будут поглощаться свободными атомами, а интенсивность излучения будет уменьшаться. Это явление составляет физическую основу метода атомно-абсорбционной спектроскопии [11–16, 19]. Причем величина поглощения зависит от числа невозбужденных атомов при создавшейся температуре.

Заселенность энергетических уровней в условиях термодинамически равновесной системы так же, как и в эмиссионной спектроскопии, определяется уравнением Больцмана (4.2). Используя это уравнение, австралийский ученый Уолш провел расчеты заселенности основного уровня атомов при разных температурах (2000–5000 К) и показал, что число атомов в возбужденном состоянии не превышает 1–2 % от их общего числа. Значит, количество атомов, поглощающих резонансное излучение, практически равно общему числу атомов определяемого элемента.

В отличие от атомно-эмиссионной спектроскопии, где небольшое колебание температуры источника возбуждения значительно изменяет концентрацию возбужденных атомов, в атомно-абсорбционном методе число атомов, способных поглощать резонансное излучение, мало меняется с изменением температуры атомизатора и мало подвержено влиянию случайных колебаний в режиме работы прибора. Это выгодно отличает атомно-абсорбционный анализ от эмиссионного.

Поглощение атомами резонансного излучения, в отличие от широких полос поглощения, наблюдаемых в молекулярной спектроскопии, происходит в очень узких интервалах (10^{-3} – 10^{-2} нм). Поэтому атомное поглощение проявляется на спектрограммах в виде определенных тонких линий на фоне сплошного спектра источника света.

Для измерения величины атомного поглощения A необходимо соблюдение условий, сформулированных Уолшем (рис. 4.21):

- 1) длина волны, соответствующая максимальному поглощению атомных паров ($\lambda_{A\max}$), должна быть равна длине волны максимальной интенсивности излучения источника ($\lambda_{E\max}$): то есть $\lambda_{A\max} = \lambda_{E\max}$;

- 2) полуширина линии поглощения атомных паров (δ_A) должна быть, по крайней мере, в два раза больше полуширины линии испускания источника (δ_E).

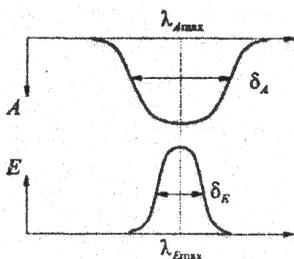


Рис. 4.21. Условия максимальной абсорбции

Если первое условие не выполняется, атомная абсорбция не происходит совсем. Если не выполняется второе условие, то атомами поглощается лишь малая часть излучения источника, что приводит к резкому ухудшению чувствительности.

По сравнению со спектром испускания спектр атомного поглощения элемента проще, так как состоит только из спектральных линий резонансной серии. В то же время среди линий резонансной серии

имеются такие, которые в спектре испускания отсутствуют вследствие высоких потенциалов их возбуждения.

4.3.2. Аппаратура

В составе атомно-абсорбционного спектрометра можно выделить четыре узла: А – источник возбуждения; Б – атомизатор; В – монохроматор; Г – детектор и регистрирующее устройство (рис. 4.22).

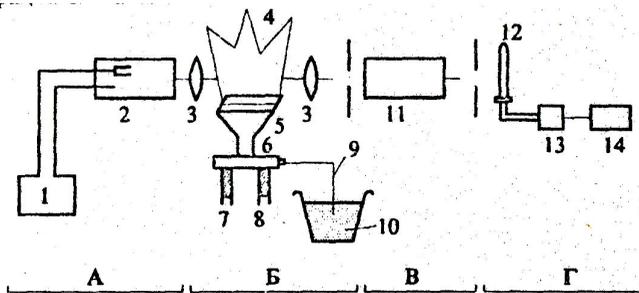


Рис. 4.22. Схема однолучевого атомно-абсорбционного спектрометра:

- 1 – источник питания; 2 – лампа с полым катодом; 3 – линзы; 4 – пламя;
5 – щелевая горелка; 6 – распылитель; 7 – подача горючего газа; 8 – сжатый воздух;
9 – капиллярная трубка; 10 – анализируемый раствор; 11 – монохроматор;
12 – фотоумножитель; 13 – усилитель; 14 – измерительный блок.

Излучение лампы 2, содержащей пары определяемого металла, проходит через пламя 4 газовой горелки 5, в которое распыляется посредством распылителя 6 анализируемый раствор 10. В пламени образуется облако атомов, свободных от молекулярных связей, поглощающих резонансное излучение. Пройдя через пламя, излучение фокусируется на входной щели монохроматора 11. За выходной щелью монохроматора располагается приемник света – фотоумножитель 12, соединенный с устройством отображения информации 13.

Источники излучения

В атомно-абсорбционной спектроскопии используют источники света, дающие линейчатый спектр, поскольку атомы поглощают электромагнитное излучение в очень узких интервалах (10^{-3} – 10^{-2} нм). Таким источником является лампа с полым катодом (ЛПК) (рис. 4.23), которая состоит из вольфрамового анода и цилиндрического катода, запаянных в корпус из молибденового стекла. Внутреннее пространство лампы заполнено инертным газом (аргон, неон) при пониженном давлении (200–800 Па). Корпус лампы снабжен кварцевым окошком.

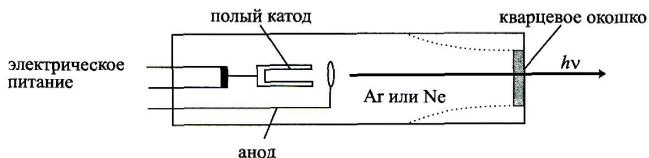


Рис. 4.23. Схема устройства лампы с полым катодом

Катод изготовлен из материала определяемого элемента или его сплава. Иногда определяемый элемент в виде тонкого слоя покрывает внутреннюю поверхность цилиндра, изготовленного из другого материала.

К лампе подводят постоянное напряжение ~ 300 В, в результате чего возникает тлеющий разряд, который локализуется внутри катода. Сила тока разряда формируется в пределах 5–30 мА. При этом происходит ионизация инертного газа. Его положительно заряженные ионы движутся к катоду и, приобретая достаточно большую кинетическую энергию, выбивают атомы с его поверхности. Вследствие такого катодного распыления атомы

катода поступают в плазму разряда, где сталкиваются с электронами и возбуждаются. Избыточная энергия высвечивается в виде резонансных квантов излучения определяемого металла. Ширина линий испускания ЛПК составляет 10^{-4} – 10^{-3} нм.

Лампы с полым катодом обычно одноэлементны. Чтобы определить другой элемент, нужно сменить лампу, что увеличивает время анализа. Современные многоэлементные лампы, которые используют в атомно-абсорбционных многоканальных спектрофотометрах, позволяют одновременно определять несколько элементов.

Применяются также безэлектродные разрядные лампы с СВЧ-возбуждением для определения летучих элементов (мышьяк, сурьма, висмут и т. д.). Внутри такой лампы находится небольшое количество (1–2 мг) соответствующего элемента, который под действием высокочастотного разряда переходит в парообразное состояние. Как и для ЛПК, корпус безэлектродной разрядной лампы сделан из кварца, а внутреннее пространство заполнено инертным газом при пониженном давлении. Высокочастотное поле ионизирует благородный газ, Ионы последнего атомизируют летучее соединение и возбуждают его атомы.

Атомизаторы

Наиболее важным звеном анализа является переводение вещества в состояние, при котором определяемые элементы находятся в виде свободных атомов, способных поглощать свет. Известные способы получения поглощающих слоев можно разделить на две основные группы. К первой группе относятся равновесные методы (пламя), ко второй – импульсные (графитовая кювета, лазерные испарители).

Пламенные атомизаторы. Наиболее универсальным и стабильным источником получения свободных атомов является пламя, в которое анализируемый раствор вводят с помощью стандартного пневматического распылителя (параграф 4.2). В пламени при $T = 2000$ – 5000 К происходит испарение растворителя. Растворенные вещества превращаются в мелкие твердые частицы, которые далее плавятся и переходят в пар. Образующиеся пары содержат смесь различных химических соединений, распадающихся на отдельные атомы. Степень атомизации отдельных элементов зависит от вида, температуры пламени и химического состава пробы (схема процессов, происходящих в пламени, рассмотрена в

подпараграфе 4.2.2). Концентрация свободных атомов элемента в пламени зависит не только от его содержания в анализируемом растворе, но и от степени диссоциации молекул, в виде которых он вводится в плазму или же образующихся в результате химических реакций, протекающих в плазме. Поэтому при атомно-абсорбционном определении элементов, дающих термически устойчивые оксиды (алюминий, кремний, ниобий, цирконий и др.), требуются высокотемпературные пламена (ацетилен-кислород, ацетилен-оксид азота N_2O). Тем не менее, в низкотемпературных пламенах (пропан-бутан-воздух) атомизируется большинство металлов, не излучающих в этих условиях вследствие высоких потенциалов возбуждения их резонансных линий: (медь, свинец, кадмий, серебро и др.).

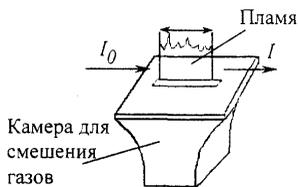


Рис. 4.24. Щелевая насадка на горелку

Для атомно-абсорбционной спектроскопии были разработаны специальные щелевые насадки на горелки (рис. 4.24), обеспечивающие достаточно большую длину поглощающего слоя – от 5 до 10 см.

Электротермические атомизаторы. Чувствительность атомно-абсорбционного анализа с пламенным атомизатором сильно ограничена:

- а) побочными реакциями в пламени;
- б) кратким временем пребывания частиц в зоне атомизации (10^{-3} с).

Устранить эти факторы можно проведением атомизации в специальных печах (то есть в ограниченном объеме) и в инертной атмосфере, исключая побочные реакции. Такая печь должна:

- быстро и воспроизводимо нагреваться до необходимой температуры;
- иметь малую массу для уменьшения тепловой инерции;
- иметь изотермическую зону для исключения конденсации паров на более холодных стенках, приводящих к заражению камеры;
- изготавливаться из материала, обладающего высокой тепло- и электропроводностью, хорошими механическими качествами, коррозионной устойчивостью при температурах до $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ и низким содержанием посторонних примесей.

Единственным материалом, удовлетворяющим этим требованиям, является графит.

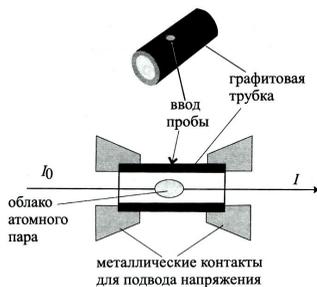


Рис. 4.25. Схема графитовой кюветы (I_0 , I – интенсивность падающего и проходящего света)

Первый атомизатор был сконструирован русским ученым Б. В. Львовым в 1959 г. и получил название «*графитовая кювета Львова*» (рис. 4.25).

Кювета такого атомизатора обычно представляет собой небольшую графитовую трубку, куда заранее вводят каплю исследуемого раствора либо навеску пробы. Затем через кювету в течение доли секунды пропускают мощный электрический ток. Проба мгновенно испаряется, атомный пар заполняет внутреннюю полость. В это время сквозь кювету пропускают свет от внешнего источника и измеряют аналитический сигнал.

Электротермический атомизатор имеет некоторые преимущества перед пламенным:

- возможность непосредственного анализа твердых проб (например, горных пород);
- меньший объем пробы, необходимой на единичный анализ;
- возможность регулирования температуры атомизатора, что повышает селективность;
- более высокая чувствительность анализа.

Гидридная техника. Эффективный способ атомизации состоит в превращении определяемого компонента в летучее соединение, которое вводят в пламенный (обычно используют водородно-воздушное пламя) или графитовый атомизатор в виде пара или газа. Таким образом определяют ртуть, обладающую значительным давлением насыщенного пара уже при обычных условиях, а также элементы: As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn, которые предварительно переводят в летучие гидриды восстановлением боргидридом натрия NaBH_4 .

Монохроматоры и детекторы

В атомно-абсорбционной спектроскопии монохроматор отсекает лишние линии испускания лампы с полым катодом, молекулярные полосы и посторонние внешние излучения. Использование для этих целей светофильтров невозможно ввиду слишком широких

спектральных полос их пропускания. В качестве монохроматоров используют дифракционные решетки, имеющие от 500 до 3000 штрихов на миллиметр поверхности. Если на решетку направить пучок белого света, то в результате интерференции лучи различной длины волны, попадающие на решетку нормально к ее поверхности, отклоняются на разные углы.

Диапазон длин волн, регистрируемых атомно-абсорбционными спектрометрами, широк: от 193,7 нм (резонансная линия аргона) до 851 нм (линия, используемая для определения цезия).

В качестве фотодетекторов в атомно-абсорбционном анализе используют ФЭУ, которые преобразуют падающую на них световую энергию в электрический сигнал (см. рисунок 4.17).

4.3.3. Основы количественного анализа

Атомное поглощение характеризуется экспоненциальным законом убывания интенсивности проходящего света (I) в зависимости от длины поглощающего слоя (l) и концентрации вещества (c), аналогичным закону светопоглощения Бугера – Ламберта - Бера, используемым в молекулярной спектроскопии:

$$I = I_0 \cdot e^{-K_v \cdot c \cdot l}, \quad (4.20)$$

где I_0 – интенсивность падающего света; I – интенсивность света после его взаимодействия с атомами; K_v – линейный коэффициент поглощения света, зависящий от его частоты; c – концентрация поглощающих атомов; l – длина поглощающего слоя (пламени) [23].

Подобно понятию интенсивности в эмиссионной спектроскопии, коэффициент поглощения (K_v) является важной характеристикой, описывающей свойства линии поглощения. Законы распределения K_v по контуру линии поглощения аналогичны законам распределения интенсивности по контуру линии испускания (см. рисунок 2.3).

Для характеристики поглощения пользуются величиной оптической плотности:

$$A = \lg \frac{I_0}{I}. \quad (4.21)$$

Учитывая (4.20), выражение для оптической плотности можно записать:

$$A = K_v \cdot l \cdot c \cdot \lg e \approx 0,43 K_v \cdot l \cdot c. \quad (4.22)$$

Из выражения (4.22) следует, что оптическая плотность A прямопропорциональна коэффициенту поглощения.

Для характеристики поглощения в количественном атомно-абсорбционном анализе применяют прозрачность или пропускательность (T), которая определяется как отношение монохроматического излучения, прошедшего через поглощающий слой атомов, к интенсивности резонансного излучения:

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-K_v \cdot l \cdot c}. \quad (4.23)$$

Оптическая плотность и пропускательность связаны между собой соотношением:

$$A = -\lg T. \quad (4.24)$$

Так как T обычно выражают в процентах, то

$$A = \lg \frac{1}{T} \cdot 100 \quad \text{или} \quad A = 2 - \lg T. \quad (4.25)$$

Зависимость оптической плотности от концентрации элемента в растворе (4.22) аппроксимируется прямой в небольших интервалах концентраций при условии отсутствия влияния посторонних примесей.

Опыт показывает, что зависимость оптической плотности от концентрации часто оказывается не строго линейной. Отклонения от линейности обусловлены несколькими причинами. Наиболее существенные из них – нестабильность работы различных узлов спектрометра (источника возбуждения и др.), немонохроматичность линий испускания, вызванная сверхтонкой структурой, образование в пламени различных соединений определяемых элементов с кислородом или сопутствующими элементами и пр. В практике количественного атомно-абсорбционного анализа обычно применяют метод градуировочного графика и метод добавок.

4.3.4. Практическое применение

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии используется в анализе любого технического или природного объекта, особенно там, где необходимо определять небольшие содержания элементов. Всего методом атомной абсорбции определяют более 70 элементов в веществах различной природы: металлах, сплавах, горных породах и рудах, технических материалах, нефтепродуктах, особо чистых веществах. Успешно применяют атомно-абсорбционные методики

для определения различных элементов в почвах, удобрениях, растениях и других агрохимических материалах. Атомно-абсорбционный метод используется также в клинических и различных биологических анализах (кровь, сыворотка и т. д.). Наибольшее распространение метод получил при определении примесей и микропримесей, но его применяют и для определения высших концентраций элементов в различных объектах [5–7].

Так как подавляющее большинство свободных атомов находится в основном, невозбужденном состоянии, то значения атомного коэффициента абсорбции (K_v) для элементов очень высоки и достигают $n \cdot 10^8$, что примерно на три порядка выше молярных коэффициентов поглощения светового излучения, полученных для растворов ($\epsilon_v = n \cdot 10^5$). Это обуславливает низкие пределы обнаружения элементов атомно-абсорбционным методом. Они составляют 10^{-5} – 10^{-6} мг/л при использовании электротермического атомизатора. В случае пламенной атомизации они увеличиваются на 2–3 порядка. Погрешность определения составляет примерно 5 % и в зависимости от условий изменяется в пределах от 3 до 10 % отн.

Атомно-абсорбционный метод имеет ограничения. Например, элементы, резонансные линии которых лежат в далеком ультрафиолете (углерод, фосфор, галогены и др.), не определяются. Необходимость растворения пробы также можно рассматривать как недостаток, поскольку эта операция удлиняет анализ. Однако работа с растворами упрощает процедуру создания стандартных образцов и обеспечивает высокую воспроизводимость результатов анализа.

Кроме чисто аналитического применения атомно-абсорбционная спектроскопия используется для определения различных характеристик растворов: коэффициентов диффузии, давления насыщенных паров и т. д.

Известно свыше 50 моделей спектрометров. Наиболее совершенными являются комплексные приборы для атомно-абсорбционной спектроскопии. В их состав входят спектрометр и компьютер с набором программ, позволяющим оптимизировать условия измерения.

4.3.5. Порядок проведения атомно-абсорбционного анализа на спектрометре «SolAAr S2»

Количественное атомно-абсорбционное определение элементов заключается в измерении относительной интенсивности двух

световых потоков: контрольного и прошедшего через плазму с введенным в нее анализируемым веществом. Аналитический сигнал может быть получен двумя способами.

По первому способу проводят последовательное (во времени) измерение интенсивности светового потока, прошедшего через поглощающий слой без анализируемого вещества, а затем измерение интенсивности светового потока, прошедшего через пламя с анализируемым веществом. Для такого варианта измерения используют однолучевые приборы. Их применение возможно при условии высокой стабильности атомизатора и источника монохроматического излучения.

Второй способ состоит в одновременном измерении интенсивности двух световых потоков, один из которых проходит через пламя с анализируемым веществом, а другой – не проходит. В этом случае применяют двухлучевые атомно-абсорбционные спектрофотометры.

В основе современного атомно-абсорбционного спектрометра «SolAAr S2» производства THERMO ELECTRON (США) лежит двухлучевая схема. Прибор оснащен шестиламповой вращающейся турелью, системой учета неселективного поглощения (дейтериевой лампой), системой для работы в пламени с универсальной горелкой для всех типов пламен, тефлоновым распылителем, позволяющим работать с высокоминерализованными растворами без опасности отложения углерода. Автоматический монохроматор с дифракционной решеткой и полной температурной компенсацией обеспечивает работу спектрометра в диапазоне 180–900 нм.

Атомно-абсорбционный спектрометр «SolAAr S2» совмещен с компьютером. Программное обеспечение «SOLAAR» работает в среде MS Windows 2000/XP и обеспечивает автоматическое управление прибором: оптимизирует условия анализа, гарантирует высокоточную идентификацию спектральных линий элементов, проводит построение градуировочных графиков, устанавливает содержание контролируемых элементов, проводит всестороннюю статистическую обработку градуировочных графиков и результатов анализа с отбраковкой грубых промахов по заданным статистическим критериям.

Порядок проведения измерений в режиме абсорбции

1. Включите вентиляцию.
2. Откройте вентиль на баллоне с газом «пропан–бутан».

3. Включите компрессор. Установите на манометре давление воздуха 2 атм.
4. Включите компьютер. Запустите программу, щелкнув по значку «Solaar». В окне ввода пароля наберите «Solaar» и подтвердите «ОК». На экране монитора появятся статусные окна, содержащие информацию о методе и состоянии приборов в системе.
5. Создайте метод с помощью страницы, которая открывается нажатием кнопки «Метод» на панели, расположенной в верхней части экрана.
6. Выведите на экран страницу «Общий», нажав соответствующую вкладку.
7. Нажмите кнопку «Новый». На экране появится таблица Д.И. Менделеева. Выберите необходимый элемент. Подтвердите выбор «ОК».
8. На появившейся вновь странице «Общий» установите:
 - *способ* – пламя;
 - *метод* – название;
 - *оператор* – имя пользователя;
 - *описание* – процесс пробоподготовки и т.д.Остальные значения параметров устанавливаются по умолчанию.
9. Выведите на экран страницу «Спектрометр». Установите *режим измерения* – абсорбция. Остальные параметры устанавливаются по умолчанию.
10. Откройте вкладку «Калибровка». На появившейся странице установите:
 - *тип калибровки* – нормальная, линейная или метод наименьших квадратов;
 - *концентрации стандартов* – мг/л;
 - *стандарты* – введите количество стандартных растворов. При этом произойдет активация трех первых полей таблицы «Концентрации стандартов»;
 - Введите в активные поля таблицы «Концентрации стандартов» значения концентраций определяемого элемента от меньшего к большему. Остальные параметры калибровки устанавливаются по умолчанию.
11. Сохраните созданный метод. Для этого нажмите «Общий», на вернувшейся вкладке нажмите «Сохранить».

12. Включите требуемую лампу с полым катодом. Для этого нажмите кнопку «Лампы». В открывшемся диалоговом окне «Конфигурация и состояние ламп» щелкните мышью по ячейке «Состояние», изменив «Выкл» на «Вкл» для требуемой лампы. Убедитесь, что выбрана «Автоюстировка лампы».
13. Нажмите кнопку «Настроить оптику». Убедитесь, что в процессе установки оптической системы статус меняется на «занят». После окончания установки оптической системы статус вернется в состояние «соед.».
14. Прежде чем зажечь пламя, проверьте, что все нужные газы подведены к спектрометру и имеют нужное давление, дренажный бачок полон, сток свободен, горелка чистая и правильно установлена, дверца кюветного отделения закрыта.
15. Убедитесь, что кнопка «Поджиг» на передней панели спектрометра загорелась и мигает. Нажмите ее и держите до появления пламени. Убедитесь, что изображения на дисплеях в окне «Статус Пламени» обновлены.
16. Когда пламя зажжется, поместите наконечник капилляра распылителя в стакан с дистиллированной водой и распыляйте ее минут 5, позволив прибору разогреться и стабилизироваться.
17. Убедитесь, что холостой раствор, анализируемые и стандартные растворы пригодны к использованию и правильно помечены.
18. Запустите анализ нажатием кнопки «Анализ». На открывшемся диалоговом окне «Начать анализ» нажмите кнопку «Выполнить».
19. В процессе анализа на экране будет появляться диалоговое окно «Действие», с помощью которого вы будете получать подсказки:
 - «введите воздух или дистиллированную воду, чтобы установить абсорбцию, равную 0»;
 - «распыляйте Образец 1» и т.д.После получения соответствующей подсказки проводите распыление каждого из требуемых растворов и подтверждайте «ОК».
20. Когда все растворы будут измерены, на экране появится сообщение о завершении анализа. Нажмите кнопку Стоп.
21. Результаты текущего анализа появляются в статусном окне «Результаты» и сохраняются в его базе данных. В верхней части статусного окна «Калибровка» находится градуировочный график, а в нижней его части – параметры графика.

22. После проведения анализа погасите пламя, нажав красную кнопку на лицевой стороне прибора.
23. Закройте вентиль на баллоне с газом.
24. Отключите компрессор.
25. Выключите прибор.
25. Снимите и промойте горелку.

4.3.6. Практические работы

Работа 1. Определение меди в природной воде

Благодаря экспрессности, высокой чувствительности и точности атомно-абсорбционные методы широко применяют при анализе различных природных вод.

Грунтовые воды, например, могут содержать железо, медь, цинк, марганец, свинец, молибден, кальций, магний, калий, натрий и другие элементы. В соответствии с санитарными нормами вода, содержащая не более 1 мг/л железа, меди, 5 мг/л цинка, 0,1 мг/л марганца, 0,03 мг/л свинца, может быть использована в качестве питьевой.

Сильно минерализованные природные воды (грунтовые, шахтные, морские) могут быть проанализированы атомно-абсорбционным методом без предварительной пробоподготовки, путем непосредственного их введения в пламя в виде аэрозоля. При анализе маломинерализованных природных вод проводят предварительное концентрирование микропримесей, используя соосаждение, экстракцию и другие методы.

Атомно-абсорбционное определение меди в предлагаемой работе предусматривает анализ минерализованной воды без предварительного концентрирования элементов. Метод основан на поглощении атомами меди в пламени пропан-бутан-воздух резонансного излучения спектральной линии 324,7 нм ($4^2S_{1/2} - 4^2P_{3/2}$), получаемого от лампы с полым катодом.

Приборы, материалы и реактивы

Атомно-абсорбционный спектрофотометр со щелевой горелкой. Атомизатор: пламя пропан-бутан-воздух. Лампа с полым катодом для определения меди ($\lambda = 324,8$ нм).

Раствор соли меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ с концентрацией меди 1000 мг/л. Для его приготовления навеску соли $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (хч) 1,965 г

растворяют в 50 мл H_2SO_4 (1:20), переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Рабочий раствор соли меди с концентрацией меди 100 мг/л. Переносят 10 мл исходного раствора соли меди в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Выполнение работы

Приготовление стандартных растворов.

В мерных колбах вместимостью 100 мл готовят пять стандартных растворов, содержащих 5, 10; 20; 40; 50 мг/л меди. Для этого в мерных колбах объемом 100 мл разбавляют 5, 10; 20; 40 и 50 мл рабочего раствора сульфата меди с концентрацией меди 100 мг/л до 100 мл дистиллированной водой.

Построение градуировочного графика.

Включают атомно-абсорбционный спектрометр, создают новый метод для определения меди в режиме абсорбции, настройку оптики и юстировку лампы с полым катодом проводят, как описано выше (подпараграф 4.3.5). Запускают анализ. Выполняют действия, запрашиваемые компьютером, вводя поочередно дистиллированную воду для установки абсорбции, равной нулю и стандартные образцы.

Стандартные образцы фотометрируют последовательно в порядке увеличения в них концентрации определяемого элемента – меди. Прибор по умолчанию трижды регистрирует аналитический сигнал каждого стандартного раствора. Для построения градуировочного графика используют их средние значения.

Выполнение измерений анализируемого раствора.

После промывания распылителя и горелки дистиллированной водой распыляют в пламя анализируемый образец воды и измеряют величину оптической плотности при тех же параметрах работы атомно-абсорбционного спектрофотометра. При фотометрировании анализируемого образца снимают не менее 5 показаний оптической плотности.

Строят градуировочный график зависимости величины оптической плотности A от концентрации меди, мг/л. По графику определяют концентрацию меди в анализируемой пробе воды.

Результаты определения меди обрабатывают статистически. Результаты записывают в таблицу

c_i	$(c_i - \bar{c})$	$\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2$	$S = \sqrt{\frac{\sum (c_i - \bar{c})^2}{n-1}}$	$\Delta c = \frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}}$	$\delta = \frac{\Delta c}{\bar{c}} \cdot 100$

После проведения анализа промывают капилляр и горелку, распыляя дистиллированную воду, гасят пламя, нажав красную кнопку на лицевой стороне прибора, закрывают вентиль на баллоне с газом, отключают компрессор, выключают прибор.

Работа 2. Определение железа и меди при совместном присутствии

Железо и медь являются микрокомпонентами многих веществ, материалов, природных вод и других объектов окружающей среды.

Определение их при совместном присутствии часто требует предварительного разделения или применения высокоселективных методов анализа. К ним относится атомно-абсорбционная спектроскопия. Определение железа и меди проводят, используя пламя пропан-бутан-воздух.

Приборы, материалы и реактивы

Атомно-абсорбционный спектрофотометр со щелевой горелкой. Атомизатор: пламя пропан-бутан-воздух. Лампы с полым катодом для определения железа и меди.

Стандартный раствор соли железа (III), содержащий 500 мг/л железа. Навеску железно-аммонийных квасцов $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ массой 4,3175 г растворяют в воде, содержащей 5 мл концентрированной серной кислоты, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 мл и доводят раствор до метки дистиллированной водой.

Стандартный раствор сульфата меди, содержащий 500 мг/л меди. Навеску сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ массой 0,9825 г растворяют в

50 мл H_2SO_4 (1:20), переносят в мерную колбу вместимостью 1000 мл и доводят раствор до метки дистиллированной водой.

Выполнение работы

Приготовление градуировочных растворов

Из стандартных растворов железа и меди готовят три серии градуировочных растворов: растворы первой серии содержат 10, 20, 30 и 40 мг/л железа, второй – 5, 10, 20 и 40 мг/л меди, третьей – указанные концентрации железа и меди при совместном присутствии. Для этого в каждую из четырех мерных колб серии (объемом 100 мл) вводят рассчитанные объемы (1, 2, 4 и 8 мл) стандартных растворов железа (1 серия), меди (2 серия), железа и меди (3 серия). После введения в мерные колбы стандартных растворов железа и меди содержимое всех колб и полученный в мерной колбе контрольный раствор разбавляют до метки 0,01 М H_2SO_4 и тщательно перемешивают.

Построение градуировочного графика по первой серии стандартных растворов и определение железа в контрольном растворе

Включение атомно-абсорбционного спектрометра, создание нового метода для определения железа в режиме абсорбции, настройку оптики и юстировку лампы с полым катодом проводят как описано выше (подпараграф 4.3.5).

Запускают анализ. Выполняют действия, запрашиваемые компьютером, вводя поочередно дистиллированную воду для установки абсорбции равной нулю и стандартные растворы железа.

Стандартные растворы фотометрируют последовательно в порядке увеличения в них концентрации определяемого элемента – железа. Прибор по умолчанию трижды регистрирует аналитический сигнал каждого стандартного раствора. Для построения градуировочного графика используют их средние значения.

После промывания распылителя и горелки дистиллированной водой вводят в пламя контрольный раствор и измеряют величину оптической плотности при тех же параметрах работы атомно-абсорбционного спектрометра. При фотометрировании анализируемого образца снимают не менее 5 показаний оптической плотности.

Строят градуировочный график зависимости величины оптической плотности A от концентрации железа, мг/л. По графику определяют концентрацию железа в анализируемом растворе.

Результаты определения железа обрабатывают статистически, рассчитывая доверительные интервалы, в которых находятся значения измеренных концентраций.

Построение градуировочного графика по второй серии стандартных растворов и определение меди в контрольном растворе

Создают новый метод для определения меди в режиме абсорбции. Проводят настройку оптики и юстировку лампы с полым катодом на медь (подпараграф 4.3.5). В такой же последовательности, как описано выше при определении железа, фотометрируют образцы сравнения 2-ой серии. После промывания распылителя и горелки дистиллированной водой в тех же условиях вводят в пламя контрольный раствор и измеряют величину оптической плотности A . По градуировочному графику, построенному для 2-ой серии стандартных растворов, определяют концентрацию меди в анализируемом образце. Проводят статистическую обработку полученных результатов.

Построение градуировочных графиков по третьей серии стандартных растворов, определение меди и железа в контрольном растворе.

В такой же последовательности, как описано выше при определении железа и меди, проводят атомно-абсорбционный анализ этих же элементов, только для построения градуировочных графиков используют стандартные растворы третьей серии.

Сравнивают результаты определения железа и меди в контрольном растворе, полученные с помощью градуировочных графиков, построенных по различным сериям стандартных образцов рассчитывая доверительные интервалы, в которых находятся значения найденных величин концентраций. Делают вывод о наличии или отсутствии взаимного влияния железа и меди, если определение их проводят при совместном присутствии.

Для этого рассчитывают значения:

\bar{X}_1 и V_1 – среднее и дисперсию результатов, найденных с использованием градуировочных графиков для серии растворов чистых солей (серия 1 – для Fe, серия 2 – для меди);

\bar{X}_2 и V_2 – то же для результатов, найденных с использованием градуировочного графика для определения Fe и Cu при их совместном присутствии (серия 3).

Далее находят \bar{S} – среднюю величину стандартного отклонения для обеих серий ($f_1 = n_1 - 1$; $f_2 = n_2 - 1$):

$$\bar{S} = \sqrt{\frac{f_1 V_1 - f_2 V_2}{f_1 + f_2}}, \quad (4.26)$$

где n_1 и n_2 – числа параллельных определений в соответствующих сериях, и сравнивают полученную величину $t_{\text{эксп}}$:

$$t_{\text{эксп}} = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{\bar{S}} \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} \quad (4.27)$$

с табличным значением коэффициента Стьюдента $t(f, P)$ для $P = 0,95$ и $f = f_1 + f_2 = n_1 + n_2 - 2$. При $t_{\text{эксп}} \leq t_{\text{табл}}(f, P)$ различие между \bar{X}_1 и \bar{X}_2 можно считать статистически незначимым (т. е. не превышающим случайную погрешность измерений) и, следовательно, взаимное влияние элементов пренебрежимо малым.

Примечание. Данный вывод является строгим только при отсутствии статистически значимого различия между дисперсиями V_1 и V_2 , что можно предварительно проверить по критерию Фишера.

После проведения анализа промывают капилляр и горелку, распыляя дистиллированную воду, гасят пламя, нажав красную кнопку на лицевой стороне прибора, закрывают вентиль на баллоне с газом, отключают компрессор, выключают прибор.

Работа 3. Определение свинца и никеля в медно-цинковых сплавах

Атомно-абсорбционный метод, будучи селективным, экспрессным и достаточно точным, может быть использован для анализа сложных многокомпонентных объектов. К ним относятся сплавы на основе меди. Эти сплавы содержат большое количество элементов, интервал концентраций которых может быть достаточно широк $n \cdot 10^{-5}$ – 40 % мас. При определении малых концентраций применяют комбинированные методы – проводят предварительное концентрирование одного или группы элементов и последующее определение их одним приемом атомно-абсорбционного анализа.

В данной работе предлагается методика атомно-абсорбционного определения 0,5–2 мас.% свинца и 13–18 мас.% никеля в

четырёхкомпонентных медно-цинковых сплавах без предварительного концентрирования с использованием пламени пропан-бутан-воздух.

Приборы, материалы и реактивы

Атомно-абсорбционный спектрометр со щелевой горелкой.
Атомизатор: пламя пропан-бутан-воздух.

Лампы с полым катодом для определения свинца и никеля.
Стандартный раствор нитрата свинца, содержащий 1 мг/мл свинца.
Стандартный раствор хлорида никеля, содержащий 1 мг/мл никеля.

Выполнение работы

Приготовление стандартных растворов.

Из стандартного раствора, содержащего определяемый элемент (свинец или никель), готовят градуировочные стандартные растворы, содержащие 100, 200, 300 и 400 мкг/мл свинца (или никеля). Для этого в четыре мерные колбы емкостью 50 мл вводят рассчитанные объемы (5, 10, 15 и 20 мл) стандартного раствора и разбавляют до метки разбавленной HNO_3 (1:20).

Приготовление растворов анализируемых образцов медно-цинковых сплавов.

Берут две навески образца для анализа: при определении свинца – по 500 мг, при определении никеля – по 100 мг. Навески анализируемого сплава помещают в два стакана, в каждый из них приливают по 5–7 мл азотной кислоты (1:3), накрывают часовым стеклом. После растворения проб в стаканы вносят по 10 мл дистиллированной воды. Затем растворы количественно переносят в две мерные колбы емкостью 25,0 мл, обмывая стаканы небольшими порциями дистиллированной воды и перенося промывные воды в те же мерные колбы. Содержимое колб разбавляют до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Выполнение измерений

Включают прибор, устанавливают лампу с полым катодом для определения свинца (или никеля) и необходимые параметры измерения абсорбции (подпараграф 4.3.5).

Запускают анализ. Выполняют действия, запрашиваемые компьютером, вводя поочередно дистиллированную воду для установки абсорбции, равной нулю и стандартные образцы.

Стандартные образцы фотометрируют последовательно в порядке увеличения в них концентрации определяемого элемента – свинца или никеля. Прибор по умолчанию трижды регистрирует аналитический сигнал каждого стандартного раствора. Для построения градуировочного графика используют их средние значения.

После промывания распылителя и горелки дистиллированной водой распыляют в пламя анализируемый раствор медно-цинкового сплава и измеряют величину оптической плотности при тех же параметрах работы атомно-абсорбционного спектрофотометра. При фотометрировании анализируемого образца снимают не менее 5 показаний оптической плотности.

Строят градуировочный график зависимости величины оптической плотности A от концентрации свинца или никеля, мг/л. По графику определяют концентрацию элемента в анализируемой пробе сплава.

Результаты определения свинца или никеля обрабатывают статистически, рассчитывая доверительные интервалы, в которых находятся значения измеренных концентраций. По найденной концентрации свинца (или никеля) в мг/л рассчитывают его массовую долю (%) в анализируемом сплаве.

После проведения анализа промывают капилляр и горелку, распыляя дистиллированную воду, гасят пламя, нажав красную кнопку на лицевой стороне прибора, закрывают вентиль на баллоне с газом, отключают компрессор, выключают прибор.

Контрольные вопросы

1. Сущность атомно-абсорбционного анализа. Что является аналитическим сигналом в этом методе?
2. Достоинства и недостатки методов атомно-абсорбционного анализа и эмиссионной спектроскопии.
3. В каком из методов (АЭС или ААС) величина аналитического сигнала меньше подвержена влиянию случайных колебаний в работе прибора? Почему?
4. Каким условиям должны удовлетворять источники излучения в методе атомно-абсорбционного анализа?

5. Возможна ли нелинейная зависимость поглощения от концентрации в атомно-абсорбционном анализе?
6. Что ограничивает применение метода атомно-абсорбционного анализа в целях качественного анализа?
7. Что называют коэффициентом пропускания T и оптической плотностью A ? В каких пределах изменяются эти величины?
8. Какой закон лежит в основе количественного атомно-абсорбционного анализа.
9. Что называют спектром поглощения вещества и в каких координатах его можно представить?
10. В чем различия атомных спектров испускания и поглощения? Чем обусловлены эти различия?

5. МЕТОДЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Методы молекулярной спектроскопии чрезвычайно разнообразны [1–8]. Разнообразны и решаемые с их помощью задачи – от исследования структуры молекул до анализа сложных многокомпонентных смесей. В отличие от методов атомной спектроскопии, методы молекулярной спектроскопии позволяют определять вещественный и функциональный состав образца, содержание в нём отдельных химических форм компонента. В то же время при помощи молекулярной спектроскопии возможен и элементный анализ, если предварительно перевести элемент в определённую химическую форму.

Молекулярная абсорбционная спектроскопия – один из старейших методов химического анализа. Визуальную оценку интенсивности окраски растворов издавна использовали для определения концентрации окрашенных веществ. Современный инструментальный вариант молекулярной абсорбционной спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой областях спектра – один из важных методов определения неорганических и органических веществ.

Молекулярная абсорбционная спектроскопия в инфракрасной области (ИК – спектроскопия) применяется в первую очередь для идентификации и определения органических веществ и их структурных фрагментов.

Молекулярная люминесцентная спектроскопия отличается высокой чувствительностью. Её применяют для обнаружения и определения следовых количеств веществ на уровне 10^{-8} % и менее.

Упомянутые методы молекулярной спектроскопии относятся к числу традиционных методов анализа [20–23]. Их используют, главным образом, для анализа растворов. В последнее время развиваются новые методы молекулярной спектроскопии, применяемые непосредственно для анализа твёрдых тел.

Важные сферы применения методов молекулярной спектроскопии – использование их для детектирования аналитического сигнала в хроматографии, кинетических и проточных методах анализа.

5.1. Молекулярная абсорбционная спектроскопия в УФ и видимой областях

5.1.1. Общая характеристика метода

Методы молекулярной абсорбционной спектроскопии основаны на избирательном поглощении электромагнитного излучения в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра однородными нерассеивающими системами.

В зависимости от используемой для определения аппаратуры различают фотоколориметрический и спектрофотометрический методы. Оба метода основаны на общем принципе – существовании пропорциональной зависимости между светопоглощением и концентрацией поглощающего вещества, но в первом методе измеряется светопоглощение на приборе с более низкой степенью монохроматизации (фотоэлектроколориметр) по сравнению с прибором, отличающимся высокой степенью монохроматизации (спектрофотометр). Фотоколориметрию и спектрофотометрию обычно объединяют в одну группу фотометрических методов [5, 8, 20].

Фотометрическое определение состоит из двух этапов: 1) переводение определяемого компонента в поглощающее электромагнитные колебания соединение; 2) измерение интенсивности поглощения.

В неорганическом фотометрическом анализе наиболее часто применяют реакции комплексообразования ионов определяемых

элементов с неорганическими и, особенно, с органическими реагентами. Для определения органических соединений чаще применяют реакции образования окрашенных соединений (ими могут быть азосоединения, полиметиновые и хинониминные красители, ациформы нитросоединений и др.).

Методы молекулярной абсорбционной спектроскопии имеют низкий предел обнаружения (до 10^{-7} моль/л, но в большинстве случаев измеряют концентрации $10^{-4} - 10^{-6}$ моль/л), они избирательны и точны. Погрешность методов обычно составляет 3–5 %, уменьшаясь в благоприятных случаях до 1–2 % и нередко до 0,5–1,0 % отн.

Простые, доступные, быстрые и точные фотометрические методы широко применяются для определения многих (более 50) элементов периодической системы, а также различных органических соединений. Их используют в химической, металлургической, металлообрабатывающей, электронной и других отраслях промышленности, горном деле, сельском хозяйстве, медицине, биологии и пр. Большое значение эти методы имеют для исследования процессов комплексообразования и установления количественных характеристик образующихся комплексных соединений.

5.1.2. Основной закон светопоглощения

При прохождении через слой вещества светового потока его первоначальная интенсивность I_0 вследствие поглощения в слое, отражения и рассеяния уменьшается до значения I .

Уменьшение интенсивности света при прохождении его через раствор подчиняется основному закону поглощения (закону Бугера – Ламберта – Бера):

$$I = I_0 \cdot 10^{-klc} \quad (5.1)$$

Здесь k – коэффициент светопоглощения, зависящий от природы растворителя и растворённого вещества, температуры и длины волны света. Если концентрация c выражена в моль/л, а l – в сантиметрах, то k представляет собой молярный коэффициент светопоглощения и обозначается ε , $\text{см}^2/\text{моль}$.

Тогда закон Бугера – Ламберта – Бера можно записать в виде

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon lc} \quad (5.2)$$

или
$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon c l. \quad (5.3)$$

Величину $\lg \frac{I_0}{I}$ называют оптической плотностью поглощающего вещества и обозначают буквой A :

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon c l. \quad (5.4)$$

Отношение интенсивности светового потока, прошедшего через слой вещества, к интенсивности первоначального потока называют пропусканием:

$$T = \frac{I}{I_0}. \quad (5.5)$$

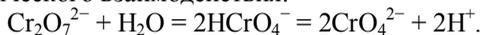
Его значения могут меняться от 0 до 1. Оптическая плотность A и пропускание T связаны уравнением:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = -\lg T. \quad (5.6)$$

Согласно основному закону светопоглощения оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации поглощающего вещества, толщине слоя и молярному коэффициенту поглощения (уравнение 5.4). При подчинении растворов основному закону поглощения наблюдается прямолинейная зависимость между оптической плотностью и концентрацией вещества в растворе при постоянном значении l .

Закон справедлив лишь для разбавленных растворов при следующих условиях: 1) монохроматичность, параллельность и ограниченная интенсивность проходящего через пробу светового потока; 2) постоянство температуры; 3) постоянство состава и неизменность поглощающих частиц в растворе, определяемые химизмом аналитической реакции и условиями её проведения. Если при изменении концентрации будет изменяться природа поглощающих частиц вещества вследствие, например, кислотно – основного взаимодействия, полимеризации, диссоциации и т. д., то зависимость $A(c)$ не будет оставаться линейной, так как молярный коэффициент поглощения вновь образующихся и исходных частиц не будет в общем случае одинаковым.

Например, при разбавлении раствора $K_2Cr_2O_7$ происходит не просто уменьшение концентрации иона $Cr_2O_7^{2-}$, а протекают процессы химического взаимодействия:



Так как спектры поглощения ионов $Cr_2O_7^{2-}$ и CrO_4^{2-} различны, зависимость оптической плотности от общей концентрации хрома в растворе не будет линейной.

При определении иона металла M^{n+} с использованием реагента H_nR возможно протекание нескольких конкурирующих реакций, приводящих к отклонению от основного закона светопоглощения (рис. 5.1). Поэтому при фотометрическом определении исключительно важное значение имеет обеспечение преимущественного протекания основной аналитической реакции и подавление побочных процессов. Это достигается созданием оптимальных условий проведения реакции.

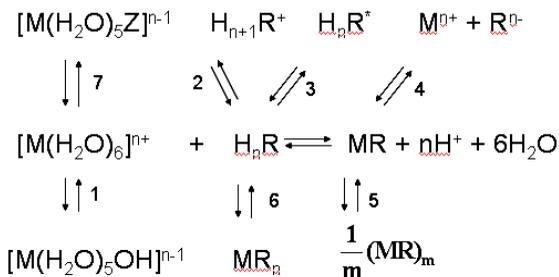


Рис.5.1 Возможные химические реакции, вызывающие отклонения от основного закона светопоглощения при фотометрическом определении иона металла M^{n+} с органическим реагентом H_nR :

- 1 – протолит аквакомплекса металла; 2 – протонирование реагента;
 3 – таутомерия реагента; 4 – ионизация комплекса; 5 – полимеризация комплекса; 6 – образование комплекса другого состава; 7 – конкурирующее комплексообразование иона металла с посторонним лигандом

5.1.3. Молярный коэффициент поглощения

Важным параметром, входящим в уравнение основного закона поглощения, является молярный коэффициент поглощения. Из уравнения (5.4) следует:

$$\varepsilon = \frac{A}{cl} \quad (5.7)$$

Если $c = 1$ моль/л, $l = 1$ см, то $\varepsilon = A$. Следовательно, молярный коэффициент поглощения равен оптической плотности 1М раствора при толщине поглощающего слоя 1 см. Величина ε зависит от природы растворённого вещества, длины волны падающего света, температуры раствора и не зависит от концентрации раствора и толщины поглощающего слоя. В фотометрии обычно используют реакции, для которых $\varepsilon = n \cdot 10^2 - n \cdot 10^4$. Максимально возможное значение ε равно 10^5 . Значение молярного коэффициента поглощения удобно использовать для сравнительной оценки чувствительности фотометрической реакции. Из уравнения (5.7) видно, что чем больше величина ε , тем более низкие концентрации могут быть определены. Зная ε , можно определить нижнюю границу диапазона определяемых содержаний вещества c_{\min} по формуле:

$$c_{\min} = \frac{A_{\min}}{\varepsilon \cdot l}. \quad (5.8)$$

При условии $A_{\min}=0,005$, $\varepsilon=10^4$, $l=1$ см, получим $c_{\min}=0,005/10^4 \cdot 1=5 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

5.1.4. Выбор оптимальных условий фотометрического определения

Выбор реагента.

Реагент выбирают, учитывая специфичность взаимодействия его с определяемым компонентом и прочность образующегося светопоглощающего комплекса. Высокая прочность комплекса обеспечивает отсутствие или минимизацию отклонений от закона Бугера – Ламберта – Бера.

Выбор спектральной области для измерений.

Оптимальная спектральная область, в которой проводят фотометрические измерения, определяется спектрами поглощения фотометрируемого соединения и применяемого реагента. Если в рассматриваемой области фотометрический реагент не поглощает света (спектры поглощения не перекрываются), то измерения проводят в той области спектра, в которой поглощение света определяемым соединением является максимальным. Это даёт возможность провести количественное определение с наибольшей чувствительностью и меньшей погрешностью.

Влияние результатов измерения оптической плотности раствора при разных длинах волн на чувствительность и погрешность фотометрического определения видно из рисунка 5.2.

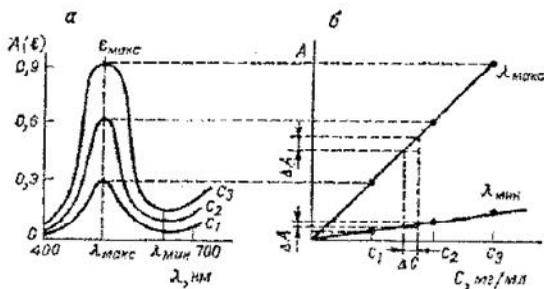


Рис 5.2. Сравнение погрешности фотометрического определения при разных длинах волн поглощаемого света:
 а – спектры поглощения растворов; б – зависимость A от c при $\lambda_{\text{макс}}$ и $\lambda_{\text{мин}}$

При изменении концентрации вещества в интервале от c_1 до c_2 (Δc) соответствующее ему изменение оптической плотности ΔA будет гораздо больше при $\lambda_{\text{макс}}$, чем при $\lambda_{\text{мин}}$. Так как погрешность измерения оптической плотности раствора приблизительно одинакова, то изменение концентрации Δc (погрешность определения) будет гораздо больше при $\lambda_{\text{мин}}$, чем при $\lambda_{\text{макс}}$.

Из рисунка 5.2 видно, что угловой коэффициент зависимости $A = f(c)$, характеризующий чувствительность определения, будет значительно выше при $\lambda_{\text{макс}}$, чем при $\lambda_{\text{мин}}$.

Если спектры поглощения фотометрируемого соединения и применяемого реагента перекрываются, то определение проводят в области оптимального поглощения лучей, т. е. в том интервале длин волн (или при такой длине волны), где наблюдается наибольшее смещение максимума поглощения $\Delta\lambda = \lambda_{\text{MR}} - \lambda_{\text{R}}$ (где λ_{MR} и λ_{R} – длины волн максимального поглощения комплекса и реагента). Величина $\Delta\lambda$ характеризует контрастность реакции. Контрастность фотометрической реакции считается достаточно высокой, если обеспечивается $\Delta\lambda = \lambda_{\text{MR}} - \lambda_{\text{R}} \geq 100 \text{ нм}$.

Выбор интервала значений оптических плотностей для построения градуировочного графика.

При построении градуировочного графика необходимо учитывать, что в области больших и малых поглощений погрешность

измерения оптической плотности велика. График зависимости относительной погрешности измерения концентрации от оптической плотности A (или пропускания T) представляет собой кривую с минимумом при $A = 0,43$ ($T = 36,8\%$) (рис. 5.3). Поэтому для определения концентрации с погрешностью, не превышающей удвоенной минимальной, следует измерять оптическую плотность в диапазоне 0,1–1,2. При измерении очень низких или очень высоких значений A погрешность резко возрастает. В этих случаях следует изменить толщину поглощающего слоя или разбавить раствор (если A значительно больше 1,0).

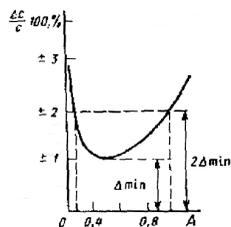


Рис. 5.3. Зависимость относительной погрешности определения концентрации от оптической плотности

5.1.5. Аппаратура и техника фотометрических измерений

Фотометрические методы определения концентрации растворов основаны на сравнении поглощения или пропускания света стандартными и исследуемыми растворами. Измерение оптической плотности стандартного и исследуемого растворов проводят по отношению к раствору сравнения, поглощение которого принимают за оптический нуль. Раствор сравнения содержит все исходные вещества за исключением определяемого. Если добавляемый реагент и все остальные компоненты раствора сравнения бесцветны и не поглощают лучей в видимой области спектра, то в качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду.

Приборы, применяемые для измерения поглощения растворов, можно классифицировать следующим образом.

1. По способу монохроматизации лучистого потока: приборы, в которых монохроматизация достигается с помощью призм или дифракционных решёток, обеспечивающих высокую степень монохроматизации рабочего излучения, называют спектрофотометрами; приборы, в которых монохроматизация осуществляется с помощью светофильтров, называют фотозлектроколориметрами.

2. По способу измерения различают приборы однолучевые с прямой схемой измерения (прямопоказывающие) и двухлучевые с компенсационной схемой.

3. По способу регистрации измерений: регистрирующие и нерегистрирующие приборы.

При всём разнообразии схем и конструктивных особенностей приборов в каждом из них имеется несколько основных узлов, функции которых примерно одинаковы в разных приборах. Такими узлами являются: источник излучения, монохроматор, кюветы для пробы и раствора сравнения, детектор или преобразователь, который превращает энергию излучения в электрический сигнал и измерительная система (индикатор сигнала, показывающий прибор) (рис. 5.4). Кроме того, в приборах имеется оптическая система, которая служит для создания параллельного пучка света, изменения его направления и фокусировки (линзы, призмы, зеркала), а также система для уравнивания световых потоков (диафрагмы, оптические клинья и т. д.).

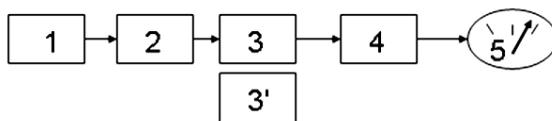


Рис. 5.4. Основные узлы приборов для измерения поглощения излучения
1 – источник излучения (водородная, дейтериевая, галогенная или вольфрамовая лампа);
2 – монохроматор (светофильтр, призма или дифракционная решётка);
3 – кюветное отделение (кюветы с растворами пробы и сравнения);
4 – детектор (фотоэлемент, фотоумножитель, фоторезистор или фотодиод);
5 – измерительная система (микроамперметр или микропроцессор)

Перед началом работы на однолучевом приборе устанавливают требующийся светофильтр (если измерение проводят на фотоэлектроколориметре) или по шкале длин волн устанавливают нужное значение (при работе на спектрофотометре). После настройки прибора на электрический нуль в световой поток устанавливают кювету с раствором сравнения. При этом стрелка показывающего прибора должна находиться в пределах шкалы. С помощью вспомогательной диафрагмы или регулируя усиление фототока электронным усилителем, стрелку показывающего прибора устанавливают на отметку 100 % пропускания, соответствующего оптическому нулю в данной системе. Затем в

световой пучок вместо кюветы с раствором сравнения устанавливают кювету с фотометрируемым раствором. Световой поток, прошедший через кювету с поглощающим веществом, уменьшается пропорционально его концентрации, при этом стрелка показывающего прибора останавливается на отметке, отвечающей пропусканию исследуемого раствора и соответствующему значению оптической плотности.

При измерениях на двухлучевых приборах два одинаковых по интенсивности потока излучений одновременно проходят раствор сравнения и фотометрируемый раствор, и на детектор попадает уже суммированный (при помощи соответствующего интегрирующего устройства) поток излучений.

5.1.6. Практические работы

Общие рекомендации к выполнению работ

1. Внимательно прочтите по данному пособию всё, что касается выполняемой работы.
2. Строго следуйте методике приготовления растворов (порядок прибавления реагентов, их объём, кислотность раствора и т. д).
3. Кюветы, в которых производят измерения, должны быть чистыми. Перед заполнением кювету ополаскивают небольшой порцией испытуемого раствора во избежание его разбавления. Кювету заполняют до такого уровня, чтобы поток излучения проходил полностью через слой раствора. Рабочие поверхности кювет перед каждым измерением тщательно протирают салфеткой. Наличие загрязнений или капель раствора на них приводит к получению неверных результатов измерений. Кюветы устанавливают в кюветное отделение всегда в строго определённом положении, чтобы избежать ошибок, связанных с отражением и рассеиванием излучения.
4. Познакомьтесь с описанием и порядком измерений на фотоэлектроколориметре (спектрофотометре) по инструкции к прибору; для стабилизации работы прибора включите его за 15–20 мин до начала измерений.
5. После завершения работы отключите прибор, промойте кюветы, приведите в порядок рабочее место.
6. Отчёт по работе оформляют в соответствии с общими требованиями. Он должен содержать:
 - дату выполнения, название работы, её цель;

- теоретическое введение (сущность работы, уравнения реакций, формулы для расчёта и т. п.);
- экспериментальную часть (растворы, приборы, методика выполнения работы, результаты измерений, расчёты);
- обсуждение результатов, выводы.

Работа 1. Сравнительная характеристика приборов, используемых для фотометрических измерений

Одной из основных характеристик фотометрического прибора, определяющей его возможности, является монохроматичность потока излучения, используемого при измерениях на данном приборе. Недостаточная монохроматичность потока излучения приводит к несоблюдению основного закона светопоглощения, снижению чувствительности реакции, лежащей в основе определения, не позволяет анализировать многокомпонентные системы.

В качестве монохроматоров в фотометрических приборах используют светофильтры с различной шириной спектрального интервала (фотоэлектроколориметры), а также диспергирующие призмы, дифракционные решётки (спектрофотометры).

Целью данной работы является получение спектров поглощения растворов комплексного соединения железа (II) с ортофенантролином и соли редкоземельного элемента (РЗЭ) на приборах, имеющих различные монохроматоры. Характер спектров поглощения этих систем различный: комплексные соединения металлов с органическими реагентами имеют широкие полосы поглощения в отличие от узких спектров поглощения аквакомплексов РЗЭ.

Приборы и реактивы

Фотоэлектроколориметры КФК-2, КФК-3, спектрофотометры СФ-46, Спекол-10, UNICO.

Стандартный раствор соли железа (II), содержащий 0,1 мг Fe^{2+} в 1 мл. Навеску 0,702 г соли Мора помещают в мерную колбу ёмкостью 1 л, растворяют в воде, подкисляют 4 мл серной кислоты (пл. 1,11), доводят водой объём раствора до 1 л и тщательно перемешивают.

Гидроксиламин солянокислый, 10 %-ный раствор.

Ортофенантролин, 0,25 %-ный раствор.

Натрий уксуснокислый, 20 %-ный раствор.
 Раствор нитрата празеодима с концентрацией 0,05 моль/л.

Выполнение работы

Изучают инструкции к приборам, заполняют первые две колонки таблицы 5.1.

Таблица 5.1

Результаты сравнительного изучения спектров поглощения растворов $[\text{Fe}(\text{Ph})_3]^{2+}$, $[\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ на приборах с различной монохроматичностью потока излучения

Марка прибора	Тип монохроматора, диапазон длин волн	$\Delta\lambda_{1/2}$	A_{max}
---------------	---------------------------------------	-----------------------	------------------

Затем в мерную колбу объемом 50 мл помещают 0,5 мл раствора соли железа, добавляют 1 мл гидроксилamina, доводят рН до 4–6 по индикаторной бумаге с помощью уксуснокислого натрия, вносят 1 мл раствора ортофенантролина и доводят объём водой до метки. Раствор перемешивают и через 15 мин измеряют оптическую плотность раствора по отношению к раствору сравнения в кювете с $l=1\text{см}$. Измерение оптической плотности проводят со всеми светофильтрами на фотоэлектроколориметрах и при различных длинах волн с интервалом 10 нм на спектрофотометрах. Аналогично измеряют оптическую плотность раствора РЗЭ. Строят кривые светопоглощения по данным, полученным на различных приборах, и в каждом случае определяют $\Delta\lambda_{1/2}$ – полуширину полосы поглощения (размытость максимума поглощения) (см. рисунок 2.7). Значения $\Delta\lambda_{1/2}$, а также A_{max} и соответствующие A_{max} значения длин волн записывают в таблицу. Сравнивают результаты и делают выводы.

Работа 2. Определение железа (III) в виде тиоцианатного комплекса

Железо (III) образует с тиоцианат-ионом в зависимости от его концентрации и кислотности среды ряд комплексных соединений красного цвета:



где $n = (1 - 6)$.

Преобладающая форма зависит от концентраций реагентов и значения pH раствора. Комплексы с большим числом лигандов более интенсивно окрашены. В водном растворе всегда содержится смесь комплексов. Поэтому для получения воспроизводимых результатов важно соблюдать точную концентрацию тиоцианионов в испытуемом и стандартных растворах. При одинаковом составе комплексных частиц соответственно получается одинаковая интенсивность окраски растворов. Рекомендуется всегда добавлять большой избыток тиоцианата. При соблюдении указанных условий растворы подчиняются закону Бугера – Ламберта – Бера в большом интервале концентраций железа. Водные растворы должны быть достаточно кислыми (pH 1–2).

Измерение оптической плотности необходимо проводить сразу после приготовления окрашенного раствора, так как происходит ослабление окраски во времени вследствие малой устойчивости тиоцианатных комплексов железа. Ионы SCN^- постепенно восстанавливают Fe^{3+} .

Приборы и реактивы

Фотоэлектроколориметры КФК-2, КФК-3, ФЭК-56М

Стандартный раствор соли железа (III), содержащий 1 мг/мл железа. Навеску железо-аммонийных квасцов $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ массой 8,6350 г растворяют в воде, содержащей 5 мл концентрированной серной кислоты, и разбавляют водой в мерной колбе до 1 л.

Рабочий раствор, содержащий 0,1 мг/мл железа готовят разбавлением в 10 раз исходного раствора разбавленной H_2SO_4 ($c = 0,01$ моль/л).

Тиоцианат калия (аммония), 5%-ный раствор

Азотная кислота (1:1)

Выполнение работы

Выбор светофильтра.

В мерную колбу емкостью 25 мл помещают 0,8 мл рабочего раствора соли железа, подкисляют азотной кислотой (1–2 капли), прибавляют 2,5 мл тиоцианата калия, разбавляют водой до метки, раствор тщательно перемешивают. Затем одну кювету ($l = 1$ см), предварительно ополоснув, заполняют полученным раствором до указанной на кювете отметки. В другую кювету помещают

дистиллированную воду (при работе на приборе ФЭК-56 М дистиллированной водой заполняют 2 кюветы). Проводят измерения на фотоэлектроколориметре при различных длинах волн. Данные записывают в виде таблицы.

Длина волны (λ), нм	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4
Оптическая плотность (A)				

Строят кривую светопоглощения $A = f(\lambda)$, выбирают светофильтр, соответствующий наибольшему светопоглощению исследуемого раствора A_{\max} . Рассчитывают молярный коэффициент поглощения по формуле (5.7), предварительно пересчитав концентрацию фотометрируемого раствора Fe^{3+} из мг/мл в моль/л.

Построение градуировочного графика.

Готовят пять стандартных растворов, содержащих 0,04; 0,08; 0,12; 0,16 и 0,20 мг железа (III) в 25 мл раствора. Для этого в мерные колбы вместимостью 25 мл помещают 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0 мл рабочего раствора железа с $c(\text{Fe}^{3+}) = 0,1$ мг/мл. Затем в каждую из колб наливают по 2,5 мл раствора KSCN, добавляют по 1 капле HNO_3 и доводят водой до метки. Растворы тщательно перемешивают. Измеряют оптическую плотность стандартных растворов по отношению к раствору сравнения. Для его приготовления в мерную колбу ёмкостью 25 мл наливают 2,5 мл тиоцианата калия, добавляют 1 каплю азотной кислоты, разбавляют дистиллированной водой до метки, раствор тщательно перемешивают. Измерения проводят при выбранном светофильтре в кювете с $l = 1$ см. Полученные данные заносят в таблицу

№ опыта	Объём рабочего раствора, мл	$c(\text{Fe}^{3+})$, моль/л	A
---------	-----------------------------	------------------------------	---

Строят градуировочный график: оптическая плотность раствора (ось ординат) – концентрация Fe (III), моль/л.

Определение содержания железа в контрольном растворе.

К контрольному раствору с неизвестным содержанием железа приливают необходимые реактивы в соответствии с методикой, указанной выше. Приготовленный раствор фотометрируют по

отношению к раствору сравнения. Определение повторяют 3 раза и, пользуясь градуировочным графиком, находят содержание железа в контрольном растворе. Методом математической статистики проводят обработку полученных результатов, находят погрешность определения в %. Результаты представляют в виде таблицы:

c_i	$(c_i - \bar{c})$	$\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2$	$S = \sqrt{\frac{\sum (c_i - \bar{c})^2}{n-1}}$	$\Delta c = \frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}}$	$\delta = \frac{\Delta c}{c} \cdot 100$

Работа 3. Определение состава комплексного соединения Cu^{2+} с нитрозо – R – солью методом изомолярных серий

Метод основан на определении отношения изомолярных концентраций реагирующих веществ, отвечающих максимальному выходу образующегося комплексного соединения.

Пусть образование комплексного соединения происходит по уравнению



которому соответствует константа равновесия:

$$K = \frac{[MR_n]}{[M] \cdot [R]^n}. \quad (5.10)$$

С возрастанием концентрации лиганда R количество образовавшегося комплекса MR_n будет увеличиваться.

Если приготовить серию растворов, в которых относительное количество компонентов M и R различно, но общее количество одинаково, то один из растворов этой серии будет содержать комплекс MR_n в максимальной концентрации. Состав такого раствора будет зависеть от исходных концентраций M и R, а также от K.

Если приготовить серию растворов, исходя из растворов M и R равной молярной концентрации, в которых сумма молярных концентраций (M + R) постоянна, но меняются относительные количества этих компонентов (изомолярные растворы), то зависимость от исходной концентрации и K отпадает. Максимальное количество комплекса будет находиться в том

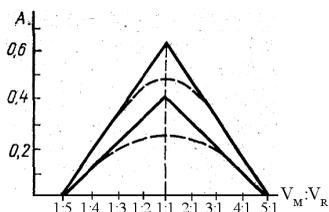


Рис.5.5. Зависимость оптической плотности от состава изомолярной серии

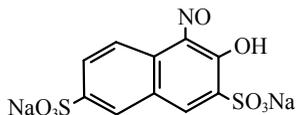
свойство (рис. 5.5) определяет стехиометрические коэффициенты в уравнении (5.9) образования комплексного соединения. При образовании малоустойчивых комплексных соединений на кривых не будет наблюдаться резкого излома. Максимум определяют экстраполяцией участков кривой, соответствующих избытку одного из компонентов в растворе, что способствует сдвигу равновесия (5.9) в сторону образования комплекса.

Метод изомолярных серий применим при следующих условиях:

- 1) химическая реакция между реагирующими веществами протекает строго по рассматриваемому уравнению и не осложняется никакими побочными процессами (протолиз, ассоциация т.п.);
- 2) в системе образуется только одно комплексное соединение;
- 3) ионная сила растворов изомолярной серии сохраняется постоянной.

Для поддержания оптимального значения pH образования комплекса используют буферный раствор. Его подбирают таким образом, чтобы между компонентами изомолярной серии и буферной смеси комплексообразование отсутствовало.

Медь образует с нитрозо-R-солью (динатриевой солью 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты)



растворимые в воде комплексные соединения состава MeR (в кислой среде), MeR_2 (в слабокислой и нейтральной средах), MeR_3 (в щелочной среде).

Приборы и реактивы

Спектрофотометры Спекол-10, СФ-46, UNICO.

Растворы CuSO_4 ($c = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л), нитрозо-R-соли ($c = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л), сульфата натрия ($c = 0,5$ моль/л).

Буферные растворы с рН 4,0; 6,0; 9,0.

Выполнение работы

В стаканчики объемом 50 мл вводят растворы сульфата меди и нитрозо-R-соли в соотношениях 1:5, 1:4, 1:3, 1:2, 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1. Это соответствует следующим объемам растворов (в мл):

Cu^{2+}	0,5	0,6	0,75	1,0	1,5	2,0	2,25	2,4	2,5
HR	2,5	2,4	2,25	2,0	1,5	1,0	0,75	0,6	0,5

Затем в каждый стаканчик добавляют по 2 мл сульфата натрия и по 5 мл буферного раствора с соответствующим значением рН. Общий объем раствора – 10 мл. Одновременно готовят серию растворов сравнения. В стаканчики объемом 50 мл вводят те же количества раствора реагента, которые были взяты для приготовления изомолярных растворов (от 2,5 до 0,5 мл). После этого добавляют по 2 мл сульфата натрия, по 5 мл буферного раствора и в каждый стаканчик вносят определенный объем дистиллированной воды (от 0,5 до 2, 5 мл), чтобы общий объем раствора сравнения был также равен 10 мл. Растворы перемешивают и проводят измерение оптической плотности каждого из растворов приготовленной выше серии по отношению к растворам сравнения, содержащим соответствующие количества реагента. Измерение ведут в кювете $l = 1$ см при $\lambda = 490$ нм. Полученные результаты используют для построения графической зависимости A от состава изомолярного раствора (см. рисунок 5.5) и определяют состав комплексного соединения.

Работа 4. Определение константы кислотной диссоциации тимолового синего (тимолсульфоталеина)

Существует несколько методов определения констант диссоциации органического реагента. Если максимум поглощения недиссоциированной и диссоциированной форм реагента,

являющегося слабой кислотой, находятся в различных областях спектра, то, изучая поглощение растворов этого реагента при различных значениях pH, можно спектрофотометрически определить константу его диссоциации расчётным (алгебраическим) или графическим методами.

Алгебраический метод основан на совместном решении уравнений закона действия масс и основного закона светопоглощения, результатом которого является выражение:

$$K_{HR} = \frac{A_{cm} - A_{HR}}{A_{R^-} - A_{cm}} [H^+], \quad (5.11)$$

где A_{cm} – оптическая плотность раствора, содержащего смесь диссоциированной и недиссоциированной форм реагента, соответствующая определённому значению pH;

A_{RH} – оптическая плотность раствора, содержащего только недиссоциированную форму реагента;

A_{R^-} – оптическая плотность раствора, содержащего только диссоциированную форму.

Эти величины измеряют при одной и той же длине волны, которую выбирают в интервале наибольшего изменения оптической плотности при изменении кислотности растворов.

Графический способ (рис. 5.6) основан на определении среды, отвечающей 50%-ной диссоциации реагента, когда $K_{HR} = [H^+]$. Эта точка соответствует полусумме значений оптических плотностей кислотной и солевой форм реагента при одинаковой концентрации.

Тимоловый синий в области pH от слабокислой до слабощелочной проявляет себя как двухосновная кислота.

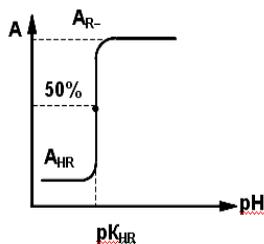
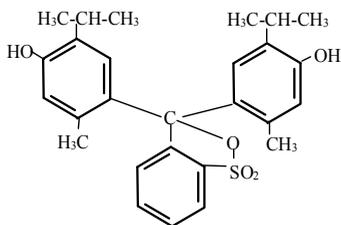


Рис. 5.6. Графический способ определения константы диссоциации



В интервале значений рН 1–10 окраска растворов меняется дважды: из красной в жёлтую при рН 1,2–2,8 (в этой области рН реагент отдаёт протон одной из оксигрупп) и из жёлтой в синюю при рН 8,0–9,6 (реагент отдаёт протон второй оксигруппы):



Максимумы поглощения различных форм H_2R , HR^- , R^{2-} находятся при 555, 425 и 660 нм, соответственно. Изучая спектры поглощения растворов тимолового синего, имеющих переменные значения при рН 1–7, можно определить первую константу его диссоциации K_1 , в интервале рН 7–10 – вторую константу диссоциации K_2 .

Приборы и реактивы

Спектрофотометры СФ – 46, Спекол – 10, UNICO.

Тимоловый синий, 0,5 %-ный раствор.

Две серии буферных растворов, имеющих следующие значения рН: 1-я серия: 1,1; 1,5; 1,8; 2,5; 3,3; 4,04; 4,4; 2-я серия: 7,00; 7,54; 7,96; 8,69; 9,37; 9,62; 9,91.

Для приготовления 1–ой серии буферных растворов используют 2 раствора: 0,1 М цитрат натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (раствор № 1) и 0,1 М HCl (раствор № 2). Каждый из указанных ниже объёмов раствора № 1 доводят до 50 мл раствором №2.

рН	1,1	1,5	1,8	2,5	3,3	4,0	4,4
V раствора №1, мл	2,4	11,1	14,1	17,7	22,0	28,0	34,0

Для приготовления 2-ой серии буферных растворов используют универсальную буферную смесь из фосфорной, уксусной и борной кислот, 0,04 М в отношении каждой из них. К 20 мл этой смеси приливают указанный ниже объём 0,2 М раствора NaOH .

рН	7,0	7,54	7,96	8,69	9,37	9,62	9,91
NaOH , мл	10,5	11,5	12,0	13,0	14,5	15,0	15,5

Выполнение работы

Готовят 2 серии растворов с одинаковой концентрацией и различными значениями pH. Первая серия – растворы с pH 1,1–4,4 (интервал перехода реагента из H_2R в HR^-), вторая серия – растворы с pH 7,0–9,91 (переход $HR^- \leftrightarrow R^{2-}$). Для этого в мерные колбы вместимостью 25 мл помещают по 2 мл раствора реагента и доводят объём до метки соответствующим буферным раствором.

Из каждой серии приготовленных растворов выбирают два, имеющих граничные значения (pH 1,1 и 4,4 – для первой серии, 7,0 и 9,91 – для второй) и снимают их спектры поглощения в кювете с $l = 1$ см. Затем выбирают длину волны, при которой наблюдаются наибольшие изменения оптической плотности растворов с изменением pH. При выбранной для каждой серии длине волны определяют оптические плотности всех растворов данной серии. Результаты заносят в таблицу.

Данные для определения K_1

pH	1,1	1,5	1,8	2,5	3,3	4,0	4,4
A							

Данные для определения K_2

pH	7,00	7,54	7,96	8,69	9,37	9,62	9,91
A							

По данным таблиц строят кривые зависимости $A = f(\text{pH})$ и находят значения K_1 и K_2 графическим методом. Определяют константы диссоциации алгебраическим методом, используя формулы:

$$K_1 = \frac{A_{\text{см}} - A_{H_2R}}{A_{HR^-} - A_{\text{см}}} [H^+], \quad \text{и} \quad K_2 = \frac{A_{\text{см}} - A_{HR^-}}{A_{R^{2-}} - A_{\text{см}}} [H^+].$$

Контрольные вопросы

1. Сущность метода молекулярной спектроскопии. Метрологические характеристики.
2. Чем обусловлено возникновение спектров поглощения?

3. Какие факторы влияют на характер и величину поглощения света?
4. Какова формулировка основного закона светопоглощения.
5. Что называется оптической плотностью и светопропусканием?
6. Действие каких факторов может привести к нарушению линейной зависимости оптической плотности от концентрации раствора?
7. Каков физический смысл молярного коэффициента светопоглощения? Какие факторы на него влияют?
8. Каковы оптимальные интервалы измерения величины оптической плотности? Чем они определяются?
9. При каком значении оптической плотности относительная погрешность фотометрических измерений достигает минимального значения?
10. Как осуществляется монохроматизация, какие приёмники излучения применяются в приборах для молекулярного абсорбционного анализа?

5.2. Нефелометрия и турбидиметрия

5.2.1. Сущность методов

При прохождении света через дисперсную гетерогенную систему, какой является взвесь малорастворимого вещества, происходит ослабление светового потока в результате рассеивания и поглощения его частицами дисперсной фазы:

$$I_0 = I_n + I_p + I, \quad (5.12)$$

где I_0 , I_n , I_p , I – интенсивности падающего, поглощаемого, рассеянного и прошедшего световых потоков, соответственно. Это явление использовано в нефелометрическом и турбидиметрическом методах анализа [1–8].

Нефелометрический метод определения концентрации основан на измерении интенсивности света, рассеянного взвешенными частицами, а турбидиметрический – на измерении интенсивности света, прошедшего через эту среду.

Интенсивность светового потока, рассеиваемого дисперсными частицами зависит от длины волны падающего света, свойств

суспензии, типа прибора, концентрации и определяется соотношением:

$$I_p = K_\alpha \cdot c \cdot I_0, \quad (5.13)$$

где K_α – эмпирическая константа системы (α – угол, под которым проводят измерения); c – концентрация.

Для определения концентрации в нефелометрическом методе строят градуировочный график в координатах $I_p(c)$. Для измерения интенсивности рассеянного света используют специальные приборы – нефелометры.

В турбидиметрическом методе измеряют интенсивность светового потока, прошедшего через дисперсную систему l . Если принять рассеянный свет за фиктивно поглощённый, то можно получить соотношение, аналогичное закону Бугера – Ламберта – Бера (см. уравнение 5.4) для поглощения света растворами:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = k \cdot l \cdot c, \quad (5.14)$$

где D – оптическая плотность раствора; l – толщина слоя; c – концентрация; k – эмпирическая постоянная, которую иногда называют коэффициентом мутности. Коэффициент мутности в данном уравнении аналогичен коэффициенту поглощения в законе Бугера – Ламберта – Бера.

Так как поглощения света в данном случае практически не происходит, в отличие от светопоглощения A используют понятие оптической плотности D , которая может быть измерена на любом фотоколориметре или спектрофотометре. Техника измерений аналогична технике фотометрирования. Для нахождения концентрации применяют метод градуировочного графика.

С помощью нефелометрического и турбидиметрического методов анализа можно определять содержание ионов, которые образуют малорастворимые соединения. Так, сульфат-ионы определяют, осаждая их ионами бария, хлорид-ионы – в виде взвеси хлорида серебра и т. д.

Методы отличаются высокой чувствительностью, но по точности они уступают фотометрическим методам. Это связано с трудностью получения суспензий, обладающих одинаковыми размерами частиц, стабильностью во времени и т. п.

5.2.2. Практические работы

Работа 1. Определение сульфатов в водных растворах

Сульфат – ионы осаждают в виде сульфата бария в присутствии этиленгликоля как стабилизатора суспензии. Для обеспечения избирательности определения сульфатов относительно карбонатов, фосфатов, хроматов реакцию проводят в кислой среде.

Приборы и реактивы

Фотоэлектроколориметры КФК – 2, КФК – 3.

Стандартный раствор сульфата калия, содержащий 1000 мг/ л сульфат-иона. Навеску K_2SO_4 массой 0,1815 г помещают в мерную колбу объемом 100 мл. После растворения доводят объём раствора до метки дистиллированной водой.

Рабочий раствор K_2SO_4 , содержащий 100 мг в 1л, готовят разбавлением исходного раствора в 10 раз.

Хлороводородная кислота (1:1)

Смешанный реактив. В коническую колбу объемом 250–300 мл помещают 75 мл спирта, 75 мл этиленгликоля, 25 мл хлорида бария (навеску $BaCl_2 \cdot H_2O$ массой 5,7 г растворяют в мерной колбе объемом 50 мл), доводят pH раствора до 2,5 – 2,8 добавлением HCl (1:1). Приготовленный раствор фильтруют через плотный фильтр (синяя лента).

Выполнение работы

Приготовление стандартных растворов и построение градуировочного графика.

В шесть мерных колб вместимостью 100 мл вносят 1, 2, 4, 6, 8, 10 мл рабочего раствора, объём доводят до метки дистиллированной водой. Получают серию растворов с концентрациями 1, 2, 4, 6, 8, 10 мг/л. Затем в шесть пробирок объемом 10 мл помещают по 4 мл каждого из приготовленных растворов, добавляют по 0,1 мл HCl (1:1) и по 1 мл смешанного реактива, содержимое тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Через 15 мин. измеряют оптическую плотность растворов по отношению к раствору сравнения в кюветах с $l=1$ см при $\lambda=643$ нм. Раствор сравнения готовят, добавляя к 4 мл дистиллированной воды 0,1 мл HCl (1:1), и 1 мл смешанного реактива. По полученным данным строят

градуировочный график в координатах оптическая плотность – концентрация сульфат – ионов.

Определение содержания сульфат – ионов в растворе.

Три аликвотные части анализируемого раствора объемом 4 мл помещают в пробирки и готовят, как указано выше, суспензии, добавляя в каждую по 0,1 мл HCl и 1 мл смешанного реактива. Содержимое пробирок тщательно перемешивают. Через 15 мин. измеряют оптическую плотность. По градуировочному графику определяют концентрацию SO₄²⁻-ионов в анализируемой пробе.

Результаты определения обрабатывают статистически, представляют в виде таблицы

c_i	$(c_i - \bar{c})$	$\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2$	$S = \sqrt{\frac{\sum (c_i - \bar{c})^2}{n-1}}$	$\Delta c = \frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}}$	$\delta = \frac{\Delta c}{c} \cdot 100$

Работа 2. Определение хлорид-ионов в питьевой воде

Определение хлорид – ионов основано на реакции образования тонкодисперсной системы малорастворимого в азотнокислых растворах хлорида серебра. Для обеспечения избирательности реакцию проводят при pH<1. Комплексообразователи препятствуют образованию осадка и поэтому мешают определению.

Приборы и реактивы

Фотоэлектродориметры КФК – 2, КФК – 3

Стандартный раствор хлорида калия, содержащий 0,1 мг/мл Cl⁻.

Рабочий раствор хлорида калия, содержащий 0,01 мг/мл Cl⁻ готовят 10-кратным разбавлением стандартного раствора KCl.

Азотная кислота, 25 %-ный раствор.

Раствор нитрата серебра, 0,1 М.

Выполнение работы

Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 50 мл вносят 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 мл рабочего раствора хлорида калия, что соответствует 0,02; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 мг хлорид-ионов. В каждую колбу приливают

по 1 мл раствора HNO_3 и дистиллированную воду до объёма 40 мл. Затем приливают по 0,5 мл раствора нитрата серебра, перемешивают круговым вращением колбы, доводят объём раствора дистиллированной водой до метки, тщательно перемешивают и оставляют в тёмном месте на 20 мин. Измеряют оптическую плотность стандартных растворов по отношению к раствору сравнения (в порядке возрастания концентраций) в кюветах с $l=50$ мм при $\lambda=400\text{--}480$ нм [5]. Строят градуировочный график.

Определение содержания хлорид-ионов в растворах

Из пробы анализируемого раствора в мерной колбе вместимостью 50 мл готовят, как указано выше, суспензию и трижды измеряют её оптическую плотность. По средним значениям D , пользуясь градуировочным графиком, находят концентрацию Cl^- в исследуемом растворе.

Результаты определения обрабатывают статистически, представляют в виде таблицы

c_i	$(c_i - \bar{c})$	$\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2$	$S = \sqrt{\frac{\sum (c_i - \bar{c})^2}{n - 1}}$	$\Delta c = \frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}}$	$\delta = \frac{\Delta c}{c} \cdot 100$

Контрольные вопросы

1. В чём состоит сущность методов нефелометрии и турбидиметрии?
2. Какие величины измеряют в нефелометрии и турбидиметрии?
3. Как меняется измеряемая величина от концентрации определяемого соединения в нефелометрии и турбидиметрии?
4. Какие ионы можно определять методами нефелометрии и турбидиметрии?
5. Каковы требования к реакциям, применяемым в нефелометрии и турбидиметрии?
6. Почему нефелометрические и турбидиметрические методы по точности уступают фотометрическим?

6. ЗАДАЧИ ПО СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМ МЕТОДАМ АНАЛИЗА

6.1. Решение типовых задач

Атомно-эмиссионная спектроскопия

Задача 1. Потенциал возбуждения атома натрия 2,1 эВ. Вычислить длину волны резонансной линии атома натрия.

Решение. Атомы могут находиться в нормальном или возбужденном состоянии. Нормальное состояние атома характеризуется минимальной энергией (E_0), при этом атом не излучает. При сообщении дополнительной энергии атом переходит в возбужденное состояние (валентные электроны переходят с нормального уровня на один из более высоких уровней $E_1, E_2 \dots E_n$). Возбужденное состояние неустойчиво и по истечении 10^{-6} – 10^{-8} с атом переходит в нормальное состояние. Освобождающаяся при этом энергия $\Delta E = E_1 - E_0$ излучается в виде кванта света:

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

где ΔE – потенциал возбуждения, эВ;

ν – частота излучения, см^{-1} ;

λ – длина волны излучения, нм;

h – постоянная Планка равная $4,1357 \cdot 10^{-15}$ эВ/с;

c – скорость света равная $2,9979 \cdot 10^8$ м/с или $2,9979 \cdot 10^{17}$ нм/с.

Каждый уровень энергетического состояния атома квантован (строго регламентирован), поэтому ΔE , а соответственно ν и λ , при определенном энергетическом переходе являются постоянными для конкретного вида атомов. С учетом условий задачи рассчитывают длину волны резонансной линии атома натрия:

$$\Delta E = h\nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{4,135 \cdot 10^{-15} \cdot 2,998 \cdot 10^{17}}{2,1} = 589 \text{ (нм)}.$$

Ответ: $\lambda = 589$ нм.

Задача 2. По официальному определению метр равен 1650763,73 длины волны одного из переходов чистого изотопа ^{86}Kr в вакууме.

Рассчитайте для этого перехода: а) λ (Å, нм, мкм), б) ν (Гц), в) $\tilde{\nu}$ (см^{-1}), г) E фотона (эВ). ($h = 4,1357 \cdot 10^{-15}$ эВ·с; $c = 2,99792458 \cdot 10^8$ м·с $^{-1}$).

Решение. Используя формулы, находим:

$$\text{а) } \lambda = (1/1,65076373 \cdot 10^6) \text{ м} = 6,0578021 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 605,780211 \text{ нм} =$$

$$= 0,605780211 \text{ мкм} = 6057,80211 \text{ Å};$$

$$\text{б) } \nu = c/\lambda = (2,99792458 \cdot 10^8 \text{ м/с}^{-1}) / 6,05780211 \cdot 10^{-7} \text{ м} =$$

$$= 4,94886516 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1} \text{ (Гц)};$$

$$\text{в) } \tilde{\nu} = 1,65076373 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1} = 1,65076373 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1};$$

$$\text{г) } E = h\nu = 4,1357 \cdot 10^{-15} \cdot 4,9489 \cdot 10^{14} = 2,047 \text{ эВ}.$$

Ответ: $\lambda = 6057,80211 \text{ Å}$; $\nu = 4,94886516 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1} \text{ (Гц)}$; $\tilde{\nu} = 1,65076373 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$; $E = 2,047 \text{ эВ}$.

Задача 3. Найдите волновое число линии, появляющейся в спектре атомарного водорода при переходе из возбужденного состояния ($n = 3$) в основное ($n = 1$). В какой области спектра она расположена? (Постоянная Ридберга $R = 1,09678 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$).

Решение. По формуле $\tilde{\nu} = \left(\frac{R}{n_1^2} - \frac{R}{n_2^2} \right)$ находим $\tilde{\nu} = R \cdot (1 - 1/n_1^2) =$

$1,09678 \cdot 10^5 \cdot 8/9 = 97492,208 \text{ см}^{-1}$. Волновое число – величина обратная длине волны. Отсюда $\lambda = 1/97492,208 \text{ см}^{-1} = 102 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 102 \text{ нм}$. Линия расположена в далекой УФ-области (серия Лаймана).

Ответ: $\tilde{\nu} = 97492,208 \text{ см}^{-1}$.

Задача 4. В спектре пробы между линиями железа $\lambda_1 = 304,266$ нм и $\lambda_2 = 304,508$ нм имеется еще одна линия. Вычислить длину волны этой линии (λ_x), если на экране спектропроектора она удалена от первой линии Fe на 1,5 мм, а от второй – на 2,5 мм.

Решение. Если линия неизвестного элемента (λ_x) находится между известными линиями железа (λ_1 и λ_2), то

$$\lambda_x = \lambda_1 + (\lambda_2 - \lambda_1) \frac{a_1}{a_1 + a_2}.$$

$$\lambda_x = 304,266 + (304,508 - 304,266) \frac{1,5}{4,0} = 304,357 \text{ нм.}$$

Ответ: $\lambda_x = 304,357 \text{ нм.}$

Задача 5. Энергии возбуждения резонансных линий атомов Ni и Fe составляют 3,836 и 3,854 эВ соответственно. Какую обратную линейную дисперсию должен иметь спектральный прибор, чтобы расстояние между линиями было не менее 0,50 мм?

Решение. Осложняет расшифровку спектров наложение линий. Оно может наблюдаться как вследствие конечной ширины спектральных линий, так и вследствие недостаточной разрешающей способности спектрального прибора.

Характеристиками разрешающей способности прибора служат:
1) разрешающая сила

$$R = \lambda/\Delta\lambda,$$

где $\Delta\lambda$ – разность между линиями, которые можно разрешить по критерию Релея. Обычно $R = 20000-120000$;

2) обратная линейная дисперсия $D^{-1} = d\lambda/dl$ (нм/мм), где l – координата вдоль фокальной плоскости.

Рассчитаем длины волн (нм) Ni и Fe, используя указанные значения энергий возбуждения:

$$\begin{aligned} \lambda_x (\text{нм}) &= hc/E = \\ &= \frac{4,1357 \cdot 10^{-15} (\text{эВ} \cdot \text{с}) \times 2,99792 \cdot 10^8 (\text{м} \cdot \text{с}^{-1})}{E(\text{эВ}) \cdot 10^9} = 1240,076/E \end{aligned}$$

$$\lambda_{\text{Ni}} = 1240,076 : 3,836 = 323,27 \text{ нм};$$

$$\lambda_{\text{Fei}} = 1240,076 : 3,854 = 321,76 \text{ нм.}$$

Для того чтобы расстояние между линиями было не менее 0,50 мм, спектральный прибор должен иметь обратную линейную дисперсию

$$D^{-1} = (323,27 - 321,76)/0,50 = 3,02 \text{ нм/мм.}$$

Ответ: $D^{-1} = 3,02 \text{ нм/мм.}$

Задача 6. Рассчитайте отношение заселенностей $3S$ - и $3P$ -термов (N_{3P}/N_{3S}) атома натрия при 2500 и 3000 К. Длины волн дублета 589,0 и 589,6 нм. Соотношение статистических весов g_m/g_n принять равным 3.

Решение. Для упрощения расчетов примем, что энергии возбуждения $3P$ -термов примерно одинаковы и отвечают среднему значению:

$$\lambda_{\text{cp.}} = \frac{\lambda_1 - \lambda_2}{2} = 589,3 \text{ нм.}$$

Используя закон распределения Больцмана

$$N_n = N_m \cdot \frac{g_n}{g_m} \cdot e^{-(E_n - E_m)/kT},$$

рассчитываем N_{3P}/N_{3S} при 2500 К:

$$\frac{N_{3P}}{N_{3S}} = 3 \exp\left(-\frac{hc}{\lambda_{\text{cp.}}kT}\right) =$$

$$3 \exp\left(-\frac{6,6260755 \cdot 10^{-34} (\text{Дж} \cdot \text{с}) \cdot 2,99792458 \cdot 10^8 (\text{м} \cdot \text{с}^{-1})}{589,3 \cdot 10^{-9} (\text{м}) \cdot 1,380658 \cdot 10^{-23} (\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1}) \cdot 2500 \text{К}}\right) = 1,72 \cdot 10^{-4}.$$

При температуре 3000 К отношение N_{3P}/N_{3S} будет равно:

$$3 \exp\left(-\frac{6,6260755 \cdot 10^{-34} (\text{Дж} \cdot \text{с}) \cdot 2,99792458 \cdot 10^8 (\text{м} \cdot \text{с}^{-1})}{589,3 \cdot 10^{-9} (\text{м}) \cdot 1,380658 \cdot 10^{-23} (\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1}) \cdot 3000 \text{К}}\right) = 8,76 \cdot 10^{-4}.$$

Ответ: Расчеты показали, что с повышением энергии возбуждения уровня его заселенность уменьшается. Поэтому интенсивность линий, соответствующих переходам из высших возбужденных состояний мала. Кроме того, для таких переходов резко уменьшается и вероятность излучения (правила отбора). Поэтому в эмиссионном спектре наиболее яркими являются те из резонансных линий, для которых возбужденный уровень – ближайший к основному, а потенциал возбуждения имеет наименьшее значение.

Атомно-эмиссионная фотометрия пламени

Задача 7. В вытяжке из молочно-кислого продукта методом фотометрии пламени определили содержание Ca^{2+} . Анализ выполнили методом добавок. Сила фототока при фотометрировании анализируемой пробы (X) равна 17,0 мкА. При добавлении к такому же объему пробы стандартного раствора [$c(\text{Ca}^{2+})$] получены следующие данные:

$[X+c(\text{Ca}^{2+})]$, мкг/см ³	$X+10,0$	$X+20,0$	$X+30,0$
I , мкА	35,0	52,0	70,0

Найти содержание Ca^{2+} в вытяжке из молочно-кислого продукта.

Решение. Для определения содержания Ca^{2+} строят график, при

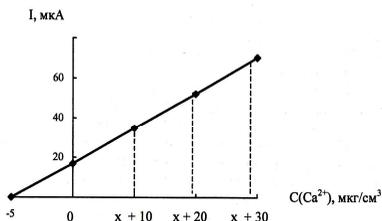


Рис. 6.1. Определение Ca^{2+} методом добавок

этом раствор без добавки приравнивается к раствору нулевой концентрации (рис. 6.1). Точка пересечения прямой, построенной по данным задачи, с осью абсцисс соответствует содержанию определяемого вещества в анализируемом растворе. Содержание Ca^{2+} в вытяжке из молочно-кислого продукта 5,0 мкг/см³.

Ответ: $c(\text{Ca}^{2+}) = 5,0$ мкг/см³.

Задача 8. Зависимость силы фототока от концентрации Na^+ в растворе описывается прямой. При фотометрировании анализируемого раствора получены следующие данные:

$c(\text{Na}^+)$, мкг/см ³	15,0	30,0
I , мкА	42,5	70,5

При фотометрировании контрольного раствора сила фототока равна 52,0 мкА. Рассчитать концентрацию Na^+ в растворе.

Решение. При линейности градуировочного графика в расчетах целесообразно применять метод ограничивающих растворов:

$$c_x = c_{\text{ст1}} + \frac{(c_{\text{ст2}} - c_{\text{ст1}}) \cdot (I_x - I_{\text{ст1}})}{(I_{\text{ст2}} - I_{\text{ст1}})},$$

где c_x , $c_{ст1}$, $c_{ст2}$ - концентрации анализируемого и стандартных растворов с меньшей и большей концентрациями соответственно; I_x , $I_{ст1}$, $I_{ст2}$, - показания гальванометра пламенного фотометра (мкА), соответствующие растворам с концентрациями c_x , $c_{ст1}$, $c_{ст2}$.

$$c_x = 15,0 + \frac{(30,0 - 15,0) \cdot (52,0 - 42,5)}{70,5 - 42,5} = 20,1 (\text{мкг/см}^3).$$

Ответ: $c(\text{Na}^+) = 20,1 \text{ мкг/см}^3$.

Задача 9. Какое максимальное содержание Тl можно определить методом эмиссионной фотометрии, если навеска пробы 1,0 г, а объем раствора после растворения пробы 250,0 мл. Уравнение градуировочного графика для определения Тl: $I = 5,5 + 85,5 c$, где c - концентрация Тl, мкг/мл. Максимальное значение эмиссии составляет 100 относительных единиц.

Решение. По условию задачи $100 = 5,5 + 85,5 c_{\text{max}}$. Отсюда

$$c_{\text{max}} = \frac{100 - 5,5}{85,5} = 1,1 \text{ мкг/мл};$$

$$m_{\text{max}} = c_{\text{max}} \cdot V = 1,1 \cdot 250,0 = 275 \text{ мкг};$$

$$\omega_{\text{max}} = m_{\text{max}} / m_{\text{нав.}} = 275 \cdot 10^{-6} \text{ г} : 1 \text{ г} = 2,75 \cdot 10^{-4} = 0,028 \text{ \%}.$$

Ответ: $\omega_{\text{max}} = 0,028 \text{ \%}$

Задача 10. Две навески стекла массой по 0,1000 г растворили в смеси H_2SO_4 и HF . Полученные растворы выпарили досуха, остатки растворили в HCl (разб.), перенесли в мерные колбы емкостью 250,0 мл и разбавили до метки этим же раствором HCl , предварительно добавив в одну из колб стандартный раствор NaCl с содержанием 1,25 мг Na . Рассчитайте массовую долю (%) Na в стекле, если при пламенно-эмиссионном определении Na сигнал от пробы 35,0 условных единиц, а от пробы с добавкой - 56,5.

Решение. Для раствора без добавки Na (I_1) и с добавкой (I_2) имеем $I_1 = cx$ и $I_2 = (cx + c_{\text{д}})$, отсюда

$$\frac{I_2 - I_1}{I_1} = \frac{c_d}{c_x}; \quad c_x = c_d \frac{I_1}{I_2 - I_1}; \quad c_d = \frac{1250 \text{ мкг}}{250 \text{ мл}} = 5,0 \text{ мкг/мл},$$

поэтому
$$c_x = 5,0 \cdot \frac{35,0}{56,5 - 35,0} = 8,14 \text{ мкг/мл};$$

$$m_x = 8,14 \cdot 250,0 = 2,03 \cdot 10^3 \text{ мкг} = 2,03 \cdot 10^{-3} \text{ г}.$$

$$\omega, \% = \frac{2,03 \cdot 10^{-3}}{0,1000} \cdot 100 = 2,03.$$

Ответ: $\omega(\text{Na}) = 2,03 \%$.

Задача 11. Навеску стекла массой по 0,1000 г растворили в смеси H_2SO_4 и HF , выпарили досуха, остаток растворили в HCl (разб.), и перенесли количественно в колбы емкостью 250,0 мл. В таблице приведены данные, полученные при фотометрировании в пламени полученного раствора пробы и двух стандартных растворов, приготовленных из NaCl . Рассчитайте массовую долю (%) Na .

Раствор	1	2	Проба
$c(\text{Na})$, мг/л	10,0	20,0	c_x
I , отн. ед.	16,0	31,6	24,0

Решение. Определение натрия проведено методом ограничивающих растворов, поскольку измерена интенсивность линий натрия анализируемой пробы I_x и двух образцов сравнения (стандартных образцов) I_1 и I_2 , соответствующих концентрациям c_1 и c_2 . При этом $I_1 < I_x < I_2$. Из уравнения Ломакина-Шайбе $I = a \cdot c^b$ при условии, что $b = 1$, получаем

$$I_x - I_1 = a(c_x - c_1) \quad \text{и} \quad I_2 - I_1 = a(c_2 - c_1),$$

откуда выражаем c_x

$$c_x = c_1 + \frac{I_x - I_1}{I_2 - I_1} \times (c_2 - c_1) = 10,0 + \frac{24,0 - 16,0}{31,6 - 16,0} \times (20,0 - 10,0) = 15,16 \text{ мг/л}.$$

$$\omega, \% = \frac{15,16 \cdot 250,0 \cdot 10^{-3}}{0,1000 \cdot 1000} \times 100 = 3,79.$$

Ответ: $\omega(\text{Na}) = 3,79 \%$.

Атомно-абсорбционная спектроскопия

Задача 12 . При определении Cu^{2+} минерализовали 50,0 г мяса птицы. Отобрали 1/5 часть полученного минерализата, после растворения в воде перенесли в мерную колбу вместимостью 200,0 см³. Для анализа 10,0 см³ полученного раствора поместили в мерную колбу вместимостью 100,0 см³. После разбавления водой до метки и фотометрирования атомное поглощение раствора составило 15,0 единиц шкалы атомного абсорбционного спектрометра. Поглощение стандартного раствора соли Cu^{2+} с концентрацией 1,0 мкг/см³ составило 20,0 единиц шкалы прибора. Вычислить содержание Cu^{2+} в мясе птицы.

Решение. Анализ выполняют методом сравнения. При одном режиме работы атомно-абсорбционного спектрометра измеряют атомное поглощение стандартного ($A_{\text{ст.}}$) и анализируемого (A_x) растворов, концентрацию определяемого элемента в растворе рассчитывают по формуле:

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

где c_x и $c_{\text{ст.}}$ – концентрации анализируемого и стандартного растворов.

Окончательный результат находят с учетом навески мяса птицы, объема анализируемой пробы и ее дальнейшего разбавления. Концентрация Cu^{2+} в разбавленном растворе:

$$c_x = 1,0 \cdot \frac{15,0}{20,0} = 0,75 \text{ (мкг/см}^3\text{)}.$$

Перед фотометрированием раствор разбавили водой в 10 раз, следовательно, концентрация Cu^{2+} до разбавления в 10 раз больше – 7,5 мкг/см³. В 200,0 см³ раствора содержится Cu^{2+} :

$$m = 200,0 \cdot 7,5 = 1500 \text{ мкг.}$$

Для приготовления раствора взяли 1/5 часть минерализованной пробы, масса Cu^{2+} в 50,0 г мяса птицы:

$$m = 1500 \cdot 5 = 7500 \text{ мкг} = 7,5 \text{ мг.}$$

Содержание микроэлемента в пищевых продуктах рассчитывают на 1 кг продукта:

$$\begin{array}{ll} \text{в 50 г мяса птицы содержится} & 7,5 \text{ мг } \text{Cu}^{2+} \\ \text{в 1000 г} & X \text{ мг.} \\ X = 150 \text{ мг/кг.} & \end{array}$$

Ответ: содержание Cu^{2+} в мясе птицы 150 мг/кг.

Задача 13. Для определения Pd атомно-абсорбционным методом навеску пробы 1,0000 г после разложения и соответствующей обработки перенесли в колбу емкостью 10,0 мл и разбавили до метки. Аликвоту полученного раствора 100 мкл поместили в электротермический атомизатор автоматического АА-спектрометра и на диаграммной ленте самописца получили сигнал в виде пика высотой $h_x = 28$ мм. Затем в атомизатор последовательно вводили по 100 мкл стандартных растворов Pd с концентрациями 0,01 (c_1) и 0,05 (c_2) мкг/мл. Высоты соответствующих пиков на диаграммной ленте равны $h_1 = 8,5$ мм и $h_2 = 45,0$ мм. Найдите массовую долю (%) Pd в пробе.

Решение. Из соотношений

$$h_1 = kc_1 + b; \quad h_2 = kc_2 + b; \quad h_x = kc_x + b$$

находим

$$\frac{h_2 - h_1}{c_2 - c_1} = \frac{h_x - h_1}{c_x - c_1}.$$

Откуда

$$c_x = c_1 + (c_2 - c_1) \frac{h_x - h_1}{h_2 - h_1} = 0,01 + 0,04 \frac{28,0 - 8,5}{45,0 - 8,5} = 0,031 \text{ мкг/мл.}$$

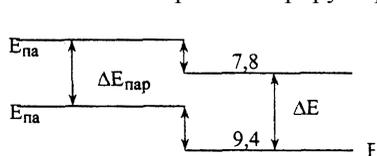
Поскольку $m_i = c_i \cdot v_i$; но $v_1 = v_2 = v_3 = 100$ мкл, получаем

$$\omega, \% = 3,1 \cdot 10^{-5}.$$

Ответ: ω (Pd) = $3,1 \cdot 10^{-5} \%$.

Задача 14. В какую область спектра смещается полоса поглощения в электронном спектре парообразного вещества при его растворении, если энергия основного и низшего возбужденного состояний снижается на 9,4 и 7,8 кДж·моль⁻¹, соответственно?

Решение. Проиллюстрируем решение схемой:



$$\Delta E_{\text{пар}} = E_{\text{пар}}^* - E_{\text{пар}};$$

$$\Delta E_{\text{р}} = E_{\text{р}}^* - E_{\text{р}};$$

$$\Delta E^* < \Delta E;$$

очевидно, что $\Delta E_{\text{р}} > \Delta E_{\text{пар}}$.

Так как $\lambda = \Delta E/h = \Delta E c/\lambda$, следовательно, $\lambda_{\text{р}} < \lambda_{\text{пар}}$. Значит,

сдвиг полосы произошел в коротковолновую область.

Ответ: Сдвиг полосы произошел в коротковолновую область.

Задача 15. Определить молярный коэффициент поглощения окрашенного соединения железа, если известно, что оптическая плотность раствора при максимальном светопоглощении монохроматического излучения с толщиной слоя 5 см равна 0,75. Концентрация железа составляет 0,05 мг в 50 мл.

Решение. Молярный коэффициент поглощения (ϵ) вычисляют, исходя из основного закона поглощения:

$A = \epsilon \cdot c \cdot l$, где c – молярная концентрация поглощающего вещества, моль/л; l – толщина поглощающего слоя, см. Откуда: $\epsilon = A/c \cdot l$.
Находят молярную концентрацию железа в исходном растворе:
 $c = 0,05/50 \cdot 55,85 = 1,79 \cdot 10^{-5}$ моль/л

Молярный коэффициент светопоглощения:

$$\epsilon = 0,75/1,79 \cdot 10^{-5} \cdot 5 = 8,40 \cdot 10^4.$$

Ответ: $\epsilon = 8,40 \cdot 10^4$.

Задача 16. Навеску стали массой 0,2 г растворили в 200 мл кислоты. Аликвотную часть раствора, равную 15 мл, обработали реактивами в мерной колбе емкостью 50 мл и по градуировочному графику определили, что в ней содержится 0,123 мг никеля. Определить содержание никеля в стали (в %).

Решение. Массовую долю никеля в стали рассчитывают по формуле: $\omega(\text{Ni}) = \frac{m(\text{Ni})}{q(\text{сстали})} \cdot 100$. Масса никеля в пробе составит:

$$m(\text{Ni}) = \frac{0,123}{15} \cdot 200 = 1,64 \text{ мг.}$$

(Объем мерной колбы 50 мл в расчете не используется, так как содержание никеля, определенное графически, дано в перерасчете на 50 мл: 0,123/50 мл). Содержание никеля в стали:

$$\omega(\text{Ni}) = \frac{1,64}{200} \cdot 100 = 0,82 \text{ \%}.$$

Ответ: $\omega(\text{Ni}) = 0,82 \text{ \%}$.

Задача 17. Рассчитать наименьшую концентрацию молибдена (в моль/л и мкг/мл), которую можно определить фотометрическим методом, если известно, что молярный коэффициент поглощения $\varepsilon = 5 \cdot 10^4$, а оптическая плотность раствора, измеряемая в кювете с толщиной светопоглощающего слоя 5 см равна 0,1.

Решение. $c_{\min} = A/\varepsilon \cdot l = 0,1/5 \cdot 10^4 \cdot 5 = 4,0 \cdot 10^{-7}$ (моль/л).

Учитывая, что $M(\text{Mo}) = 95,94$ г/моль, а 1 мкг = 10^{-6} г, рассчитывают минимальную концентрацию в мкг/мл:

$$c_{\min} = 4,0 \cdot 10^{-7} \cdot 95,94 \cdot 10^6 / 1000 = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ (мкг/мл)}.$$

Ответ: $c_{\min} = 3,8 \cdot 10^{-2}$ (мкг/мл).

6. 2. Задачи для самостоятельного решения [24]

Атомно-эмиссионная спектроскопия

Задача 1. Потенциал возбуждения резонансного уровня атома калия 1,6 эВ. Рассчитать длину волны резонансной линии в атомном спектре калия.

Ответ: $\lambda = 774$ нм.

Задача 2. Потенциал возбуждения для $4p$ -уровня атома кальция 2,95 эВ. Электрон в атоме кальция перешел с $4p$ на $4s$ уровень. Вычислить длину волны, соответствующую этому переходу.

Ответ: $\lambda = 418,5$ нм.

Задача 3. Длина волны резонансной линии в атомном спектре лития 649 нм. Вычислить потенциал возбуждения резонансного уровня атома лития.

Ответ: $\Delta E(\text{Li}) = 1,9$ эВ.

Задача 4. Оцените энергию фотонов (эВ, Дж, кал·моль⁻¹) а) ультрафиолетового ($10\text{нм} < \lambda < 400\text{нм}$) и б) видимого ($400\text{ нм} < \lambda < 750\text{ нм}$) спектральных диапазонов.

Ответ: а) $3-1,2 \cdot 10^2$ эВ; $5 \cdot 10^{-19}-2 \cdot 10^{-17}$ Дж; $7 \cdot 10^4-3 \cdot 10^6$ кал/моль.
 б) $1,7-3$ эВ; $2,6 \cdot 10^{-19}-5 \cdot 10^{-19}$ Дж; $4 \cdot 10^4-7 \cdot 10^4$ кал/моль.

Задача 5. Рассчитайте частоту (Гц) и волновое число $\tilde{\nu}$ (см⁻¹), соответствующие каждой из перечисленных ниже длин волн электромагнитного излучения: 1) 400нм, 2) 17 Å, 3) 0,030 см, 4) $1,3 \cdot 10^{-7}$ см, 5) 6,1 мкм.

Ответ:

№	ν , Гц	$\tilde{\nu}$, см ⁻¹
1	$7,49 \cdot 10^{14}$	$2,5 \cdot 10^4$
2	$1,8 \cdot 10^{17}$	$5,9 \cdot 10^6$
3	$1,0 \cdot 10^{12}$	$3,3 \cdot 10^1$
4	$2,3 \cdot 10^{17}$	$7,7 \cdot 10^6$
5	$4,9 \cdot 10^{13}$	$1,6 \cdot 10^3$

Задача 6. Рассчитайте длину волны λ (нм) и волновое число $\tilde{\nu}$ (см⁻¹) для каждой из перечисленных ниже частот электромагнитного излучения ν (Гц): 1) $1,97 \cdot 10^9$, 2) $4,75 \cdot 10^{13}$, 3) $6,23 \cdot 10^{15}$, 4) $9,56 \cdot 10^{19}$.

Ответ:

№	λ , нм	$\tilde{\nu}$, см ⁻¹
1	$1,52 \cdot 10^8$	$6,57 \cdot 10^{-2}$
2	$6,31 \cdot 10^3$	$1,58 \cdot 10^3$
3	48,1	$2,05 \cdot 10^5$
4	$3,14 \cdot 10^{-3}$	$3,19 \cdot 10^9$

Задача 7. Согласно определению 13-й Генеральной конференции по мерам и весам 1 секунда равна 9 192 631 770 периодам излучения, соответствующего энергетическому переходу между двумя сверхтонкими уровнями изотопа ^{133}Cs . Рассчитайте частоту (Гц) и длину волны (Å, нм, мкм, м) этого перехода.

Ответ: $\nu = 9,1926 \cdot 10^9$ Гц; $\lambda: 3,2612 \cdot 10^{-2}$ м; $3,2612 \cdot 10^8$ Å; $3,2612 \cdot 10^7$ нм; $3,2612 \cdot 10^4$ мкм.

Задача 8. Найдите волновые числа, отвечающие энергиям переходов: а) 100 Дж·моль $^{-1}$, б) 1 эВ, в) 1 ккал·моль $^{-1}$.

Ответ: а) 8,36 см $^{-1}$; б) $8,1 \cdot 10^3$ см $^{-1}$; в) $3,5 \cdot 10^2$ см $^{-1}$.

Задача 9. При излучении фотона полная энергия атома водорода изменилась на 2,56 эВ. Какова длина волны излучаемого света?

Ответ: 484 нм.

Задача 10. При облучении паров ртути электронами энергия атома ртути увеличилась на 4,9 эВ. Какова длина волны излучения атома ртути при переходе в невозбужденное состояние?

Ответ: 253 нм.

Задача 11. На сколько изменилась энергия электрона в атоме водорода в результате излучения фотона $\lambda = 4,86 \cdot 10^{-7}$ м?

Ответ: 2,55 эВ.

Задача 12. Рассчитайте концентрацию элемента в растворе при определении его методом атомной эмиссии с использованием внутреннего стандарта по следующим данным

C, мкг/мл	X	X + 0,5	X + 0,10
$I_x/I_{\text{вн. ст}}$	1,00	1,62	2,22

Ответ: 0,08 мкг/мл.

Атомно-эмиссионная пламенная фотометрия

Задача 13. При фотометрировании стандартных водных растворов соли Na^+ на пламенном фотометре получены следующие данные:

$c(\text{Na}^+)$, мкг/см 3	10,0	20,0
I , мкА	30,5	50,5

При анализе водной пробы сила фототока 45,0 мкА. Найти содержание Na^+ в водной пробе.

Ответ: $c(\text{Na}^+) = 17,3 \text{ мкг/см}^3$.

Задача 14. При фотометрическом определении K^+ в растворе хлорида калия градуировочный график описывается прямой. Анализ выполнили методом добавок. Сила фототока при фотометрировании анализируемой пробы (X) 10,0 мкА, при добавлении к такому же объему пробы стандартного раствора [$c(\text{K}^+)$] получены следующие данные:

$[X+c(\text{K}^+)]$, мкг/см ³	$X+10,0$	$X+20,0$	$X+30,0$
I , мкА	20,0	30,0	40,0

Вычислить содержание K^+ и KCl в растворе.

Ответ: $c(\text{K}^+) = 10,0 \text{ мкг/см}^3$; $c(\text{KCl}) = 19,1 \text{ мкг/см}^3$.

Задача 15. Для определения калия в минеральном удобрении навеску ($m = 1,000 \text{ г}$) при нагревании растворили в воде, перенесли в мерную колбу вместимостью 250,0 см³, отфильтровали. Фильтрат разбавили водой в 50 раз. При фотометрировании в пламени сила фототока $I = 18,5 \text{ мкА}$. При фотометрировании стандартных растворов KCl в идентичных условиях получены следующие данные:

$[X+c(\text{K}^+)]$, мг/дм ³	5,00	10,00	15,00
I , мкА	8,0	15,0	24,2

Построить градуировочный график и найти массовую долю калия в минеральном удобрении.

Ответ: $\omega(\text{K}^+) = 14,40 \text{ \% мас.}$

Задача 16. Содержание Na^+ в препарате CaO определили методом эмиссионной фотометрии пламени. Градуировочный график построили по стандартным растворам хлорида натрия, содержащим CaO :

$c(\text{NaCl})$, мкг/см ³	74,3	55,7	37,0	18,5	7,4	0
I , мА	100	87	69	46	22	3

Образец препарата CaO ($m = 1,000 \text{ г}$) растворили в 100,0 см дистиллированной воды. Сила фототока полученного раствора $I = 28 \text{ мА}$. Построить градуировочный график и рассчитать массовую долю Na^+ в препарате CaO .

Ответ: $\omega(\text{Na}^+) = 0,104 \text{ \% мас.}$

Задача 17. При определении Na^+ в сточной воде мяскокомбината применили метод сравнения. Сила фототока, полученного при фотометрировании стандартного раствора хлорида натрия [$c(\text{Na}^+) = 5,0 \text{ мг/см}^3$] в присутствии спектрофотометрического буферного раствора, составила 20,0 мА. Сила фототока в идентичных условиях исследуемой сточной воды, разбавленной в 10 раз, равна 30,0 мА. Найти массовую концентрацию Na^+ в сточной воде.

Ответ: $c(\text{Na}^+) = 75 \text{ мг/см}^3$.

Задача 18. Кальций в воздухе рабочей зоны свеклосахарного производства определили методом эмиссионной фотометрии пламени. Для этого воздух ($V = 100 \text{ дм}^3$) пропустили через кислотную ловушку, получили 500 см^3 раствора хлорида кальция. При фотометрировании стандартного раствора с концентрацией Ca^{2+} равной $5,0 \text{ мг/см}^3$, сила фототока равна 32 мА. Сила фототока анализируемой пробы $I = 70 \text{ мА}$. Рассчитать содержание кальция (в пересчете на CaO) в воздухе рабочей зоны.

Ответ: $c(\text{CaO}) = 7,66 \text{ мг/дм}^3$.

Задача 19. При определении калия из навески сухофруктов ($m = 7,500 \text{ г}$) получили $250,0 \text{ см}^3$ водного экстракта. Анализ провели методом эмиссионной фотометрии пламени (метод добавок). В мерную колбу вместимостью $25,00 \text{ см}^3$ поместили $20,00 \text{ см}^3$ экстракта, $1,00 \text{ см}^3$ спектрофотометрического буферного раствора. Во вторую такую же колбу добавили стандартный раствор, содержащий $0,5 \text{ мг}$ калия, дистиллированную воду до метки и перемешали. Сила фототока в отсутствие и в присутствии добавки равна 29 и 42 мА. Рассчитать массовую долю калия в сухофруктах.

Ответ: $\omega(\text{K}^+) = 0,15 \text{ \% мас.}$

Задача 20. Для определения калия навеску удобрения $2,0000 \text{ г}$ прокиятили с насыщенным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, по охлаждении отфильтровали и разбавили водой в колбе $500,0 \text{ мл}$. Аликвоту $5,00 \text{ мл}$ разбавили в колбе объемом $250,0 \text{ мл}$ и фотометрировали на пламенно-эмиссионном фотометре в тех же условиях, что и стандартные растворы KCl . По приведенным ниже данным рассчитайте массовую долю (%) K в удобрении.

Ответ: $10,0 \text{ \%}$.

Задача 21. При косвенном атомно-эмиссионном определении первичных амидов анализируемую пробу 2,0000 г обработали гипобромитом бария, образующимся при взаимодействии $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и Br_2 : $\text{RCONH}_2 + 2\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{Br}_2 = \text{RNH}_2 + \text{BaCO}_3 + \text{BaBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Осадок BaCO_3 отфильтровали, растворили в 100,0 мл разбавленной HNO_3 и распылили в горелку атомно-эмиссионного спектрометра. По приведенным ниже данным рассчитайте количество ацетамида (мкг/г) в пробе. $M(\text{CH}_3\text{CONH}_2) = 59,07$ г/моль.

c_{Ba} , МКМОЛЬ/Л	0	5,0	10,0	15,0	x
I , усл. ед.	0,3	17,8	34,3	51,3	24

Ответ: 20,6 мкг/г.

Задача 22. Оцените минимальное содержание кальция (%), определяемое пламенно-эмиссионным методом, исходя из следующих данных:

– из навески образца массой 1,0000 г получили 250,0 мл раствора;

– измерительная шкала фотометра оцифрована в условных единицах от 0 до 100;

– максимальному отсчету по шкале прибора соответствует концентрация кальция 20 мкг/мл.

Ответ: $5 \cdot 10^{-3}$ %.

Атомно-абсорбционная спектроскопия

Задача 23. При определении Mn^{2+} в сточной воде атомное поглощение слоя плазмы составило 35,0 делений шкалы атомно-абсорбционного спектрофотометра ($\lambda = 279,5$ нм). Предварительно сточную воду разбавили бидистиллированной водой в 100 раз. Градуировочный график построили по стандартным растворам по следующим данным:

$c(\text{Mn}^{2+})$, МКГ/СМ ³	0,25	0,50	0,75	1,00
Атомное поглощение (число делений шкалы)	6,0	12,0	18,0	25,0

Вычислить содержание Mn^{2+} в анализируемой сточной воде.

Ответ: $c(\text{Mn}^{2+}) = 143 \text{ мг/дм}^3$.

Задача 24. В 1 см^3 стандартного раствора содержится $2,0 \text{ мкг Mg}^{2+}$. При внесении аэрозоля этого раствора в пламя атомно-абсорбционного спектрофотометра поглощение составило $81,0$ деление шкалы. При определении Mg^{2+} в сахаре-сырце навеску продукта ($m = 0,5008 \text{ г}$) поместили в мерную колбу вместимостью $200,0 \text{ см}^3$. Для анализа взяли $5,00 \text{ см}^3$ раствора, перенесли в мерную колбу вместимостью $50,0 \text{ см}^3$, разбавили водой до метки. При $285,2 \text{ нм}$ атомное поглощение полученного раствора составило $62,0$ единицы шкалы атомно-абсорбционного спектрофотометра. Вычислить массовую долю Mg^{2+} в сахаре сырце.

Ответ: $c(\text{Mg}^{2+}) = 0,61 \text{ \% мас.}$

Задача 25. При определении Zn^{2+} в воде после контакта со сплавом, предназначенным для изготовления консервной тары, атомное поглощение раствора при $\lambda = 213,9 \text{ нм}$ составило $7,0$ делений шкалы атомно-абсорбционного спектрофотометра. Стандартный раствор ($10,00 \text{ см}^3$) хлорида цинка с концентрацией $6,0 \text{ мкг/см}^3$ перенесли в мерную колбу вместимостью $100,0 \text{ см}^3$ и разбавили бидистиллированной водой до метки. В идентичных условиях атомное поглощение раствора составило $12,0$ единиц шкалы атомно-абсорбционного спектрофотометра. Вычислить массовую концентрацию Zn^{2+} в воде.

Ответ: $c(\text{Zn}^{2+}) = 350 \text{ мкг/дм.}$

Задача 26. При определении Pb^{2+} в сахаре-рафинаде навеску сахара ($m = 5,00 \text{ г}$) растворили в воде, перенесли в мерную колбу вместимостью $100,0 \text{ см}^3$. Pb^{2+} экстрагировали $10,00 \text{ см}^3$ метилпентилкетона в виде комплекса с диэтилдитиокарбаматом. Анализ выполнили методом сравнения. Для получения раствора сравнения приготовили $10,0 \text{ см}^3$ раствора диэтилдитиокарбаматного комплекса Pb^{2+} в метилпентилкетоне, $c(\text{Pb}^{2+}) = 0,3 \text{ мкг/см}^3$. При $\lambda = 283,3 \text{ нм}$ получены следующие данные:

атомное поглощение анализируемого раствора $0,15$

атомное поглощение раствора сравнения $0,24$

Найти содержание Pb^{2+} в сахаре-рафинаде.

Ответ: в 1 кг сахара-рафинада содержится $0,375 \text{ мкг Pb}^{2+}$.

Задача 27. При определении олова в сплаве, предназначенном для лужения консервной тары, навеску сплава ($m = 0,5025 \text{ г}$) растворили в смеси кислот, перенесли в мерную колбу

вместимостью $100,0 \text{ см}^3$. При $\lambda = 286,3 \text{ нм}$ атомное поглощение раствора составило 13,0 единиц шкалы атомного абсорбционного спектрофотометра. Стандартный раствор с концентрацией $2,0 \text{ мг/см}^3$ характеризуется поглощением в 18,0 единиц шкалы прибора. Рассчитать массовую долю Sn в сплаве.

Ответ: $c(\text{Sn}) = 28,66 \text{ \% мас.}$

Задача 28. При определении цинка в алюминии методом атомной абсорбционной спектроскопии построили градуировочный график по следующим данным:

$c(\text{Zn}^{2+})$, мкг/см^3	0,30	0,50	0,80	2,00
Атомное поглощение	14,0	23,0	32,6	81,5

Навеску анализируемого металла (масса $0,6055 \text{ г}$) растворили в смеси кислот, перенесли в мерную колбу вместимостью $100,0 \text{ см}^3$, разбавили дистиллированной водой до метки. Атомное поглощение в условиях фотометрирования стандартного раствора ($\lambda = 285,2 \text{ нм}$) составило 28,0 делений шкалы прибора. Найти массовую долю цинка в алюминии.

Ответ: $c(\text{Zn}) = 0,01 \text{ \% мас.}$

Задача 29. Определение хрома в воде проводили атомно-абсорбционным методом по способу добавок. Для этого в мерные колбы объемом 50 мл вводили пробу и стандартный раствор соли хрома ($c_{\text{Cr}} = 12,0 \text{ мкг/мл}$) и разбавляли до метки водой, не содержащей хрома. Результаты измерения атомного поглощения полученных растворов при $\lambda = 357,9 \text{ нм}$ приведены в таблице. Какова концентрация хрома (мкг/мл) в анализируемой воде?

Объем пробы, мл	Объем стандартного раствора, мл	A
10,0	0	0,205
10,0	10,0	0,296
10,0	20,0	0,383
10,0	30,0	0,472

Ответ: $27,8 \text{ мкг/мл.}$

Задача 30. Два образца нефти, стандартный и анализируемый, массой по $1,0000 \text{ г}$ разбавили в 10 раз метилизобутилкетонем и распылили в пламени атомно-абсорбционного спектрофотометра. Оптическая плотность образца с содержанием ванадия $0,10 \text{ \%}$ равна $A_{\text{ст}} = 0,740$, анализируемого образца $A_{\text{x}} = 0,520$. Какова массовая доля ванадия (\%) в нефти?

Ответ: $0,070 \text{ \%}.$

Задача 31. Рассчитайте коэффициент атомного поглощения цинка, если при его концентрации в растворе $1 \cdot 10^{-8}$ г/мл значение оптической плотности 0,512 (длина щели горелки 10 см).

Ответ: $5,12 \cdot 10^6$ мл \cdot г $^{-1}$ ·см $^{-1}$.

Абсорбционная молекулярная спектроскопия

Задача 32. Оцените энергию фотонов (эВ, Дж, кал/моль $^{-1}$) а) видимого ($400 \text{ нм} < \lambda < 750 \text{ нм}$); б) инфракрасного ($750 \text{ нм} < \lambda < 1 \text{ мм}$) диапазонов.

Ответ: а) $1,7\text{--}3$ эВ; $2,6 \cdot 10^{-19}\text{--}5 \cdot 10^{-19}$ Дж; $4 \cdot 10^4\text{--}7 \cdot 10^4$ кал/моль.

б) $1,2 \cdot 10^{-3}\text{--}1,7$ эВ; $2 \cdot 10^{-22}\text{--}2,6 \cdot 10^{-19}$ Дж; $3 \cdot 10^1\text{--}4 \cdot 10^4$ кал/моль.

Задача 33. Вычислите длину волны излучения, поглощаемого молекулой, если энергия молекулярного перехода в расчете на 1 моль равна: а) 0,001 ккал; б) 1 ккал; в) 30 ккал; г) 100 ккал. Каким спектральным диапазонам отвечают эти длины волн?

Ответ: а) $2,9 \cdot 10^{-2}$ м, микроволновая;

б) $2,9 \cdot 10^{-5}$ м, ИК;

в) 953 нм, ИК;

г) 286 нм, УФ.

Задача 34. В каких областях спектра будут находиться спектральные линии, отвечающие энергиям (кДж·моль $^{-1}$): а) 200–800; б) 10–20; в) 0,01–0,1?

Ответ: а) УФ, видимая

б) ИК;

в) микроволновая.

Задача 35. Рассчитать молярную концентрацию раствора комплексного соединения титана с пероксидом водорода ($\epsilon = 10^3$), оптическая плотность которого при измерении в кювете с толщиной поглощающего слоя 0,1 см составляет 0,23.

Ответ: $c = 2,3 \cdot 10$ моль/л.

Задача 36. Значение молярного коэффициента поглощения раствора моносульфосалицилата железа равно $1,6 \cdot 10^3$. Рассчитать, каково должно быть содержание железа (мг) в стандартных растворах, приготовленных в мерных колбах емкостью 100 мл,

чтобы оптические плотности при измерении в кюветах с толщиной слоя 1 см укладывались в интервал значений от 0,1 до 1,0.

Ответ: (0,349 – 3,490) мг

Задача 37. При определении марганца в виде перманганата оптическая плотность раствора, содержащего 0,12 мг марганца в 100 мл, равна 0,152 ($\lambda = 525$ нм, $l = 3,0$ см). Найти молярный коэффициент поглощения

Ответ: $\varepsilon = 2,3 \cdot 10^3$.

Задача 38. Оптическая плотность анализируемого раствора A_x в кювете толщиной светопоглощающего слоя $l = 5,0$ см равна 0,90.

Оптическая плотность стандартного раствора $A_{ст}$, содержащего 5 мкг/мл того же вещества, равна 0,60 ($l = 3,0$ см). Рассчитать концентрацию вещества в анализируемом растворе в мкг/мл.

Ответ: $c = 4,5$ мкг/мл.

Задача 39. Молярный коэффициент поглощения при определении аминного азота $\varepsilon = 5 \cdot 10^4$. Наименьшая оптическая плотность в кювете с толщиной светопоглощающего слоя $l = 5,0$ см равна 0,01.

Вычислить наименьшую концентрацию аминного азота, определяемую фотометрически в данных условиях.

Ответ: $c(\text{NH}_2) = 4,0 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

Задача 40. Молярный коэффициент поглощения комплекса $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ при $\lambda = 580$ нм равен $6,0 \cdot 10^3$. Раствор, содержащий $3,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$, поместили в кювету с толщиной поглощающего слоя $l = 2,0$ см.

Рассчитать оптическую плотность и светопропускание раствора.

Ответ: $A = 0,36$, $T = 44,4$ %.

Задача 41. Рассчитать оптимальную толщину светопоглощающего слоя кюветы (см) для измерения оптической плотности раствора NiSO_4 , содержащего 2 мг соли в 50 мл раствора, если $\varepsilon = 4 \cdot 10^2$, $A = 0,43$.

Ответ: 4 см.

Задача 42. Концентрацию органического вещества, поглощающего в УФ-области, определяют, измеряя оптическую

плотность при 250 нм. Концентрация раствора вещества в н-октане лежит в интервале 1–4 мг/л. Молярный коэффициент поглощения $\varepsilon = 1 \cdot 10^4$, молярная масса равна 100 г/моль. Какую из имеющихся кювет (0,5; 1,0; 2,0 и 5,0 см) нужно взять, чтобы провести измерение оптической плотности в оптимальном интервале 0,2–0,8?

Ответ: $l = 2$ см.

Задача 43. Для определения концентрации Cu^{2+} в HCl в кювету поместили 5,0 мл раствора и измерили оптическую плотность при длине волны максимума поглощения хлоридного комплекса Cu^{2+} . Она оказалась равной 0,157. После добавления к 5,0 мл анализируемого раствора 1,0 мл 0,0100 М раствора Cu^{2+} оптическая плотность стала равна 0,156. Какова концентрация Cu^{2+} в растворе?

Ответ: $c(\text{Cu}^{2+}) = 0,0104$ моль/л.

Задача 44. Найти массовую долю молибдена в образце сплава, если известно, что навеску сплава 0,2 г растворили в 100 мл смеси кислот и по градуировочному графику нашли содержание молибдена в 25 мл этого раствора, которое составило 0,3 мг.

Ответ: $\omega(\text{Mo}) = 0,60$ %.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Основы* аналитической химии: В 2 кн. 3-е изд. / Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2004.
2. *Основы* аналитической химии. Практическое руководство: Учеб. пособие для вузов / Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2003.
3. *Васильев В.П.* Аналитическая химия: В 2 кн. Кн.2: Физико-химические методы анализа: Учеб. для студ. вузов, обучающихся по химико-технол. спец. – 3-е изд. М.: Дрофа, 2003.
4. *Васильев В. П., Морозова Р. П., Кочергина Л. А.* Аналитическая химия. Лабораторный практикум: Пособие для вузов. 2-е изд. – М.: Дрофа, 2004.
5. *Аналитическая химия.* В 3 т. Т.1. Методы идентификации и определения веществ: Учеб. для студ. высш. учебн. заведений /А. А. Белюстин и др.; Под ред. Л. Н. Москвина. – М.: Издат. центр «Академия», 2008.
6. *Аналитическая химия.* Проблемы и подходы: В 2 т./ Пер. с англ.; Под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмара. – М.: Мир: ООО «Издательство АСТ», 2004.
7. *Отто М.* Современные методы аналитической химии. – М.: Техносфера, 2006.
8. *Аналитическая химия.* Физические и физико-химические методы анализа: Учеб. для вузов / А. Ф. Жуков, И. Ф. Колосова, В. В. Кузнецов и др.; Под ред. О. М. Петрухина. – М.: Химия, 2001.
9. *Вершинин В.И., Власова И.В., Никифорова И.А.* Основы аналитической химии: Учеб. пособие/Под ред. В.И. Вершинина. – Омск: Изд-во ОмГУ, 2007.
10. *Юинг Г.* Инструментальные методы химического анализа: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989.
11. *Кузяков Ю. Я., Семенов К.А., Зоров Н.Б.* Методы спектрального анализа. – М.: Изд-во МГУ, 1990.
12. *Свенцицкий Н. С.* Визуальные методы эмиссионного спектрального анализа. – М.: Физматгиз, 1961.
13. *Орешенкова Г. А.* Спектральный анализ. – М.: Наука, 1986.
14. *Зильберштейн Х. И.* Спектральный анализ чистых материалов. – М.: Наука, 1996.

15. *Дробышев А. Н.* Основы атомного спектрального анализа. – СПб.: Изд-во СПб. ун-та, 2000.
16. *Тарасевич Н. И.* Руководство к практикуму по спектральному анализу. – М.: Изд-во МГУ, 1977.
17. *Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М., Шрейдер Е.Я.* Таблицы спектральных линий. – М.: Наука, 1969.
18. *Полужтов Н. С.* Методы анализа по фотометрии пламени. – М.: Наука, 1967.
19. *Пупышев А.А.* Практический курс атомно-абсорбционного анализа: Курс лекций. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2003.
20. *Марченко З. Бальцежак М.* Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007.
21. *Пешкова В. М., Громова М. И.* Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. – М.: Высшая школа, 1976.
22. *Булатов М. И., Калинин И. П.* Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Изд. 5. – Л.: Химия, 1986.
23. *Коренман И. М.* Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. – М.: Химия, 1970.
24. *Коренман Я. И.* Задачник по аналитической химии. Физико-химические методы анализа: Учебное пособие /Я. И. Коренман, П. Т. Суханов; Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. технол. акад., 2004.

Учебное издание

**Отмахов Владимир Ильич
Петрова Елена Васильевна
Киселёва Майна Александровна**

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ
МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

Учебное пособие

Редактор –
Оригинал-макет –