

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. А. М. ГОРЬКОГО

СПЕКТРО- ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Методические указания
к лабораторным работам по спецкурсу
«Оптические методы анализа»
для студентов 4 курса
дневной формы обучения

Направление 510500 «Химия»
Специальность 011000 «Химия»



Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2005

Составители Е. С. Буянова, Ю. В. Емельянова

От составителей

При изучении специального курса «Оптические методы анализа» студенты осваивают наиболее распространенные методы качественного и количественного эмиссионного спектрального анализа, спектрофотометрического анализа. В настоящих методических указаниях описаны лабораторные работы, выполнение которых позволяет студентам получить определенные навыки в проведении точного аналитического эксперимента и обработке экспериментальных данных. В руководстве описана необходимая аппаратура, используемая при различных измерениях, правила ее эксплуатации и порядок измерений. Описанию лабораторных методик предшествует краткое изложение теоретических основ метода, облегчающее выполнение конкретных аналитических задач. Методические указания разделены на две части: спектральный анализ и спектрофотометрический анализ.

Выполняя практические работы, студент должен соблюдать следующие правила:

1. Ознакомиться с инструкцией по технике безопасности при работе в лаборатории.
2. Ознакомиться с описанием конкретной работы, уяснить цель работы и методику ее выполнения.
3. Ознакомиться с описанием прибора, на котором выполняется работа, и методикой измерений на нем.
4. Приготовить в строгом соответствии с методикой необходимые приборы, материалы, реактивы и посуду.
5. Получить у преподавателя или дежурного лаборанта разрешение на включение прибора.
6. Получить у преподавателя или дежурного лаборанта контрольную задачу и необходимые материалы.
7. По окончании работы выключить прибор, привести в порядок и сдать рабочее место лаборанту.
8. Оформить и сдать преподавателю отчет о проделанной работе.

КРАТКАЯ ТЕОРИЯ

Методы анализа, основанные на измерении поглощения излучения молекулярной средой в видимой и УФ-областях, называют спектрофотометрическими. Единой теоретической базой всех разновидностей спектрофотометрии является закон Бугера – Ламберта – Бера:

$$A = k \cdot l \cdot c.$$

Коэффициент поглощения k в данном выражении равен оптической плотности при единичной концентрации и толщине слоя и в зависимости от способа выражения последних может иметь разные единицы измерения. В количественном анализе обычно выражают концентрацию в молях на литр, а толщину слоя – в сантиметрах, тогда k называют *молярным коэффициентом поглощения* и обозначают буквой ϵ . Молярный коэффициент поглощения – важнейшая молекулярная характеристика, не зависящая от концентрации и толщины поглощающего слоя. Она может служить объективным критерием чувствительности фотометрического определения. Светопоглощение подчиняется также закону аддитивности: оптическая плотность смеси веществ равна сумме оптических плотностей каждого из них (при условии подчинения закону Бугера – Ламберта – Бера). Для одной и той же длины волны и толщины слоя для смеси веществ

$$A = \epsilon_1 \cdot l_1 \cdot c_1 + \epsilon_2 \cdot l_2 \cdot c_2 + \dots + \epsilon_n \cdot l_n \cdot c_n.$$

Отклонения от закона Бугера – Ламберта – Бера. Поведение поглощающих свет систем подчиняется закону Бугера – Ламберта – Бера при определенных условиях. При нарушении этих условий молярный коэффициент поглощения изменяется. Если он уменьшается, наблюдаются отрицательные отклонения от закона, если возрастает – положительные отклонения. Причины отклонений от основного закона светопоглощения могут быть *кажущимися* и *истинными*. Кажущиеся причины, обусловленные немонохроматичностью светового потока, рассеянием света и случайными излучениями, называют *инструментальными*, а вызванные хими-

ческими взаимодействиями – *химическими*. Истинные причины связаны с изменениями в окружении поглощающих частиц при повышении концентрации и с допущениями, сделанными при выводе основного закона светопоглощения.

Представление спектров поглощения. Спектр поглощения вещества – графическое изображение распределения поглощаемой энергии по длинам волн. Способы представления спектров различаются величинами, откладываемыми по осям абсцисс и ординат. По оси ординат откладывают оптическую плотность, логарифм оптической плотности, пропускание (в долях пропускания или в процентах). По оси абсцисс откладывают длину волны, частоту, волновое число. Выбор той или иной величины определяется стоящими перед исследователем задачами, областью спектра, величиной поглощения и т. п.

Для целей качественного анализа удобно представить спектр в координатах длина волны – молярный коэффициент поглощения. В случае подчинения закону Бугера – Ламберта – Бера независимо от концентрации спектр сохраняет свой вид. При отклонениях от закона наблюдается смещение максимума поглощения или другие изменения.

Для выявления всех характерных особенностей спектральных кривых их можно продифференцировать (*производная спектрофотометрия*). Тогда спектр будет представлять собой зависимость первой, второй и т. д. производных оптической плотности от ν (λ):

$$\frac{dA}{d\nu} = f'(\nu); \quad \frac{d^2A}{d\nu^2} = f''(\nu).$$

Для первой и вообще нечетных производных вместо обычной полосы поглощения получаются кривые вида дисперсионной функции. Эти производные позволяют легче выявить и определить положение точек перегиба и замаскированных пиков, поскольку

в максимумах поглощения $\frac{dA}{d\nu} = 0$. Вторая и последующие четные производные дают пики, совпадающие по положению с максимумом полосы поглощения по первой производной. Эти пики резче, чем исходная полоса, за счет чего может быть получено более

высокое разрешение. Дифференциальный спектр можно получить также с помощью двухволнового спектрофотометра, в котором через одну и ту же кювету одновременно проходят два потока излучения с разными длинами волн.

Измерение поглощения. Прибор для измерения светопоглощения состоит из ряда узлов, соединенных в определенной последовательности. Прибор должен выполнять две основные задачи: 1) разложить полихроматический свет по длинам волн и выделить нужный интервал длин волн; 2) оценить поглощение света веществом при выбранной длине волны.

Каждый прибор включает: источник излучения, устройство для выделения нужного интервала длин волн (монокроматор или светофильтр), кюветное отделение, детектор, преобразователь сигнала, индикатор сигнала (шкалу или цифровой счетчик). Порядок расположения узлов может быть разным (например, монокроматор может стоять до кюветы или после нее).

Типичные источники излучения в спектрофотометрии – лампа накаливания с вольфрамовой нитью, дейтериевая (водородная) лампа или галогенокварцевая лампа. Эти источники излучают в широкой области спектра, поэтому излучение нужно монохроматизировать. Приборы, в которых для монохроматизации используют монокроматоры, называют спектрофотометрами (отсюда – спектрофотометрический метод анализа), а те, в которых необходимый интервал длин волн выделяют светофильтром, – фотоэлектроколориметрами (ФЭК).

В абсорбционной спектроскопии измеряется не абсолютное значение оптической плотности, а разность оптических плотностей исследуемого раствора и раствора, оптическая плотность которого принята за нуль (раствор сравнения). Кювета, в которую помещают исследуемый раствор, называется рабочей, а кювета для раствора сравнения – кюветой сравнения. Обе кюветы должны быть по возможности идентичны. Основное требование к кюветам – прозрачность в области спектра, в которой ведется измерение оптической плотности. Для работы в видимой области кюветы изготавливают из стекла. В ультрафиолетовой области стекло непригодно: кюветы делают из кварца. По форме кюветы бывают прямоугольными и цилиндрическими.

Для некоторых работ требуются кюветы специальной конструкции. Для исследования кинетики реакций применяют термостатированные кюветы (с «рубашкой» из стекла, через которую циркулирует вода с определенной температурой). В автоматических установках используют проточные кюветы.

Для приема сигнала в видимой и УФ-областях обычно применяют фотоэлементы и фотоумножители. Наиболее употребительны сурьмяно-цезиевые (в диапазоне 180–650 нм) и кислородно-цезиевые (в диапазоне 600–1100 нм) фотоэлементы.

В зависимости от способа измерения различают одно- и двухлучевые приборы, от способа монохроматизации – фотоэлектроколориметры и спектрофотометры, от способа регистрации – визуальные, регистрирующие и нерегистрирующие приборы.

Фотоэлектроколориметры имеют простую конструкцию и пригодны для измерений в видимой и ближней (до 300 нм) УФ-областях. Оптические детали этих приборов изготовлены из стекла или просветленного стекла. Фотоэлектроколориметры используют чаще всего для проведения серийных определений концентраций веществ.

Спектрофотометры имеют более сложную конструкцию и часто снабжены электронными устройствами (усилителями фототока, дисплеями). Оптические детали изготовлены из кварца. Спектрофотометры применяют для получения спектров поглощения, а также для измерений концентраций веществ с узкой полосой поглощения или веществ с близкими длинами волн поглощения.

АППАРАТУРА И ПРИНАДЛЕЖНОСТИ ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

КОЛОРИМЕТР ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ КФК-2

1. Описание прибора

Принцип измерения коэффициента пропускания состоит в том, что на фотоприемник направляются поочередно различные световые потоки: полный и прошедший через исследуемую среду, и определяется отношение этих потоков.

Принципиальная оптическая схема фотометра приведена на рис. 1.

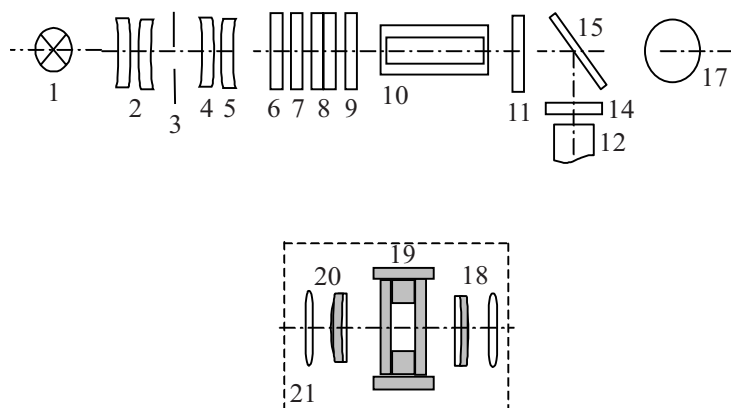


Рис. 1. Оптическая схема фотоэлектроколориметра КФК-2:

1 – источник излучения; 2 – конденсор; 3 – диафрагма; 4, 5 – объектив; 6 – теплозащитный светофильтр; 7 – нейтральный светофильтр; 8 – цветной светофильтр; 9, 11 – защитные стекла; 10 – кювета; 12 – фотодиод; 14 – цветной светофильтр; 15 – пластина; 17 – фотоэлемент; для работы с кюветами малой емкости: 18 – линза; 19 – кювета малой емкости; 20 – линза; 21 – приставка для микроанализа

2. Подготовка к работе

2.1. Колориметр включить в сеть за 15 мин до начала измерений. Во время прогрева осветительного блока 2 (рис. 2) кюветное

отделение должно быть открыто (при этом шторка перед фотоприемниками перекрывает световой пучок).

2.2. Ввести поворотом ручки 3 необходимый по роду измерения цветной светофильтр.

2.3. Установить минимальную чувствительность колориметра. Для этого ручку 5 «Чувствительность» необходимо установить в положение 1, ручку 6 «Установка 100 грубо» – в крайнее левое положение.

2.4. Перед измерениями и при переключении фотоприемников проверить установку стрелки колориметра на «0» по шкале 1 коэффициентов пропускания T при открытом кюветном отделении. При смещении стрелки от нулевого положения ее подводят к нулю с помощью потенциометра «Нуль», выведенного под шлиц.

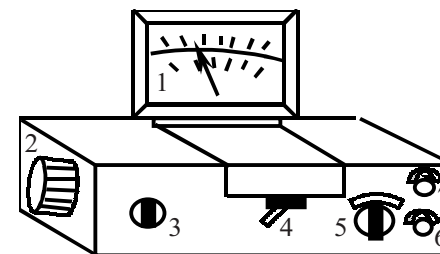


Рис. 2. Внешний вид колориметра КФК-2

3. Порядок работы

3.1. Измерение коэффициента пропускания

3.1.1. В световой пучок поместить кювету с растворителем или контрольным раствором, по отношению к которому производится измерения.

3.1.2. Закрыть крышку кюветного отделения.

3.1.3. Ручками 5 «Чувствительность» и 6 «Установка 100 грубо» и 7 «Точно» установить отсчет «100» по шкале колориметра.

3.1.4. Затем поворотом ручки 4 кювету с растворителем или контрольным раствором заменить кюветой с исследуемым раствором.

3.1.5. Снять отсчет по шкале колориметра, соответствующей коэффициенту пропускания исследуемого раствора в процентах.

Для регистрирующего прибора типа М907-10 отсчет снимают по шкале коэффициентов пропускания T в процентах или по шкале D – в единицах оптической плотности. Абсолютная погрешность измерения коэффициента пропускания не превышает 1 %.

3.1.6. Измерение провести 3–5 раз и окончательное значение измеренной величины определить как среднее арифметическое из полученных значений.

3.2. Определение концентрации вещества в растворе

При определении концентрации вещества в растворе следует соблюдать следующую последовательность в работе:

- выбор светофильтра;
- выбор кюветы;
- построение градуировочной зависимости для данного вещества;
- измерение оптической плотности исследуемого раствора и определение концентрации вещества в растворе.

3.2.1. Выбор светофильтра

Наличие в колориметре узла светофильтров и набора кювет позволяет подобрать такое их сочетание, при котором погрешность в определении концентрации будет наименьшей.

Выбор светофильтра проводят следующим образом. Наливают раствор в кювету (о выборе размера кювет см. ниже) и определяют оптическую плотность для всех светофильтров.

По полученным данным строят зависимость, откладывая по горизонтальной оси длины волн, соответствующие максимуму коэффициента пропускания светофильтров, указанные в описании колориметра, а по вертикальной оси – соответствующие значения оптической плотности раствора. Отмечают тот участок кривой, для которого выполняются следующие условия:

- оптическая плотность имеет максимальную величину;
 - ход кривой примерно параллелен горизонтальной оси,
- то есть оптическая плотность мало зависит от длины волн. Светофильтр для работы выбирают так, чтобы длина волны, соответствующая максимуму коэффициента пропускания светофильтра, приходилась на отмеченный выше участок спектральной кривой испытуемого раствора.

Если эти условия выполняются для нескольких светофильтров, то выбирают тот из них, для которого чувствительность колориметра выше.

3.2.2. Выбор кюветы

Относительная ошибка определения концентрации раствора будет различной при работе на разных участках шкалы колориметра и достигает минимума при значении оптической плотности 0,4. Поэтому при работе на колориметре рекомендуется путем соответствующего выбора кювет работать вблизи указанного значения оптической плотности.

Предварительный выбор кювет проводится визуально, соответственно интенсивности окраски раствора. Если раствор интенсивно окрашен (темный), следует пользоваться кюветами с малой рабочей длиной. В случае слабо окрашенных растворов рекомендуется работать с кюветами с большой рабочей длиной.

В предварительно подобранную кювету наливают раствор и измеряют его оптическую плотность, вводя в ход лучей соответствующий для данного раствора светофильтр.

Второе условие может для некоторых растворов не иметь места, тогда при выборе светофильтра ограничиваются выполнением первого условия.

При измерении ряда растворов кювету заполняют раствором средней концентрации. Если полученное значение оптической плотности составляет примерно 0,3–0,5, выбирают данную кювету для работы с этим раствором. В том случае, когда это условие не выполняется, следует испробовать другую кювету. Если величина измеренной оптической плотности больше 0,5–0,6, берут кювету меньшей рабочей длины, если величина оптической плотности меньше 0,3–0,2, следует выбрать кювету с большей рабочей длиной.

3.2.3. Построение градуировочного графика для данного вещества

Построение градуировочного графика проводят следующим образом. Готовят ряд растворов данного вещества с известными концентрациями, охватывающими область возможных изменений концентраций этого вещества в исследуемом растворе.

Измеряют оптические плотности всех растворов и строят градуировочный график, откладывая по горизонтальной оси известные концентрации, а по вертикальной – соответствующие им значения оптической плотности.

3.2.4. Определение концентрации вещества в растворе

По градуировочному графику в дальнейшем определяют неизвестную концентрацию вещества в исследуемых растворах. Для этого раствор наливают в ту же кювету, для которой построена градуировочная зависимость, и, выбрав тот же светофильтр, определяют оптическую плотность раствора. Затем по градуировочному графику находят концентрацию, соответствующую измеренному значению оптической плотности.

Примечания:

1. Часто в работе бывает удобнее пользоваться градуировочными таблицами, которые составляются по данным градуировочной зависимости.
2. Градуировочный график следует время от времени проверять.

ФОТОМЕТР ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ КФК-3

1. Описание прибора

Фотометр КФК-3 выполнен в виде одного блока (рис. 3). На металлическом основании 3 закреплены узлы фотометра, которые закрываются кожухом 1. Кюветное отделение закрывается съемной крышкой 5.

В фотометр входят следующие узлы (рис. 4): фотометрический блок 2, блок питания 3, микропроцессорная система 4.

На боковой стенке фотометра расположена ось резистора «Уст. 0» и тумблер «Сеть».

На задней стенке основания фотометра расположена розетка 5 для подключения к фотометру термопечатающего устройства типа УТП-2.

Блок фотометрический

В фотометрический блок входят: осветитель, монохроматор, кюветное отделение, кюветодержатель, фотометрическое устрой-

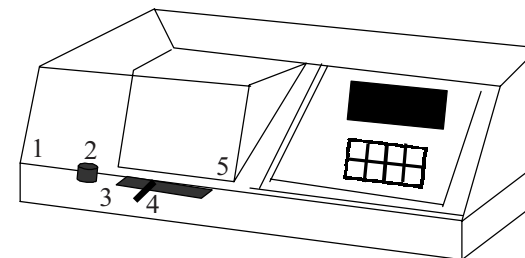


Рис. 3. Общий вид фотометра КФК-3

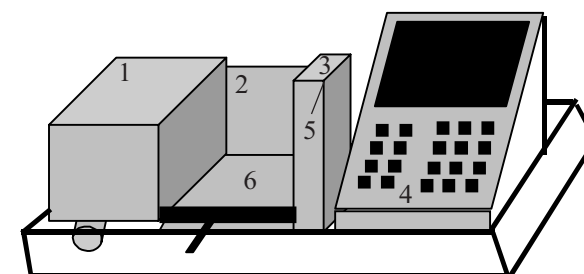


Рис. 4. Вид фотометра КФК-3 без кожуха

ство. Конструкция механизма осветителя обеспечивает перемещение лампы в трех взаимно перпендикулярных направлениях.

Монохроматор 1 (см. рис. 4) служит для получения излучения заданного спектрального состава и состоит из корпуса, узла входной щели, сферического зеркала, дифракционной решетки, узла выходной щели и синусного механизма.

Ручка 2 (см. рис. 3) служит для поворота дифракционной решетки через синусный механизм и установки требуемой длины волны в нанометрах.

Кюветное отделение 6 (см. рис. 4) представляет собой корпус, который с помощью болтов крепится к корпусу монохроматора. В правой части этого корпуса расположен карман 5 с крышкой, в котором размещено фотометрическое устройство. В фотометрическое устройство входят фотодиод и усилитель постоянного тока. Усилитель постоянного тока устанавливается в фотометр через разъем.

В кюветодержатель устанавливают кюветы с растворителем (контрольным раствором) и исследуемым раствором и помещают их в кюветное отделение 6 (см. рис. 4).

Кюветодержатель устанавливают в кюветное отделение на столик так, чтобы две маленькие пружины находились с передней стороны.

Ввод в световой пучок одной или другой кюветы осуществляется поворотом рукоятки 4 (см. рис. 3) до упора влево или вправо.

При установке рукоятки до упора влево в световой пучок вводится кювета с растворителем, при установке рукоятки до упора вправо в световой пучок вводится кювета с исследуемым раствором.

2. Подготовка к работе

Подсоединить фотометр к сети 220 В, 50/60 Гц и включить тумблер «Сеть».

Нажать клавишу «Пуск» – на цифровом табло появляется символ «Г», соответствующее ему значение и значение длины волны.

Выдержать фотометр во включенном состоянии 30 мин при открытой крышке и произвести измерение и учет нулевого отсчета (смещение нуля усилителя). Измерение и учет нулевого отсчета произвести нажатием клавиши «Ноль». При измерении нулевого отсчета крышка кюветного отделения должна быть открыта. На цифровом табло справа от мигающей запятой высвечивается значение n_0 , слева – символ «0». Значение n_0 должно быть не менее 0,005 и не более 0,200.

Если отсчет n_0 не укладывается в указанные пределы, следует добиться нужного значения с помощью резистора «Уст.0». Установку нуля производить при нажатии клавиши «Ноль».

3. Порядок работы

3.1. Измерение коэффициента пропускания или оптической плотности

3.1.1. Установить в кюветное отделение кюветы с растворителем или контрольным раствором, по отношению к которому производится измерение, и исследуемым раствором. Кювету с раство-

рителем или контрольным раствором установить в дальнее гнездо кюветодержателя, а кювету с исследуемым раствором – в ближнее гнездо кюветодержателя. О выборе рабочей длины кюветы см. п. 3.2.2.

В световой пучок установить кювету с растворителем (рукоятка 4 (см. рис. 3) – влево до упора). Если измерение проводится относительно воздуха, например, для образца из стекла или другого прозрачного материала, то в этом случае дальнее гнездо кюветодержателя должно быть свободным.

3.1.2. Установить ручкой 2 (см. рис. 3) длину волны, при которой проводятся измерения раствора. Длина волны высветится на верхнем цифровом табло.

3.1.3. При закрытой крышке кюветного отделения нажать клавишу «Г». На нижнем цифровом табло слева от мигающей запятой высветится символ «Г». Нажать клавишу «П» или «Е». Слева от мигающей запятой высветится соответственно символ «П» или «Е», а справа от мигающей запятой – соответственно значения «100,0 ± 0,2» или «0,000 ± 0,002», означающие, что начальный отсчет пропускания (100,0 %) или оптической плотности (0,000) установился на фотометре правильно. Если отсчеты «100,0 ± 0,2» или «0,000 ± 0,002» установились с большим отклонением, нажать на клавиши «Г», «П» или «Е» повторно, соблюдая небольшую паузу (3–5 с). Открыть крышку кюветного отделения и нажать клавишу «Ноль», закрыть крышку, нажать клавишу «П» или «Е».

3.1.4. Рукоятку 4 (см. рис. 3) установить вправо до упора, при этом в световой пучок вводится кювета с исследуемым раствором. Отсчет на световом табло справа от мигающей запятой соответствует коэффициенту пропускания или оптической плотности исследуемого раствора.

3.1.5. Повторить операции по п. 3.1.1–3.1.4 три раза, вычислить среднее арифметическое значение измеряемой величины.

3.1.6. Для построения спектральной кривой коэффициента пропускания или оптической плотности образца измерения провести по методике п. 3.1.1–3.1.4.

3.1.7. Построить спектральную кривую светопропускания или оптической плотности исследуемого раствора, откладывая по горизонтальной оси длины волн в нанометрах, а по вертикальной – светопропускание или оптическую плотность.

3.2. Измерение концентрации вещества в растворе

Для измерения концентрации вещества в растворе необходимо предварительно выполнить ряд подготовительных операций в следующей последовательности:

- выбор длины волны;
- выбор кюветы;
- построение градуировочного графика для данного вещества и определение коэффициента факторизации F ;
- введение коэффициента F в память вычислительного блока;
- измерение концентрации вещества в растворе.

3.2.1. Выбор длины волны

Для достижения наименьшей погрешности в определении концентрации следует правильно выбрать длину волны, на которой будет выполняться измерение. Для этого по спектральной кривой раствора, снятой по методике п. 3.1.1–3.1.7, выбрать такой участок, на котором выполняются следующие условия: оптическая плотность имеет максимальную величину; ход кривой примерно параллелен горизонтальной оси, т. е. оптическая плотность мало зависит от длины волны. Длина волны, соответствующая этому участку, выбирается для измерения. Если для некоторых растворов второе условие не выполняется, то рабочая длина волны выбирается по первому условию.

3.2.2. Выбор кюветы

Как указывалось выше, абсолютная погрешность измерения коэффициента пропускания не превышает 0,5 %. Относительная погрешность измерения оптической плотности раствора будет различной и достигает минимума при значении оптической плотности 0,4. Поэтому при работе на фотометре рекомендуется путем соответствующего выбора длины кювет работать вблизи указанного значения оптической плотности, например, в пределах от 0,3 до 0,6.

3.2.3. Построение градуировочного графика и определение коэффициента факторизации

Построение градуировочного графика проводят следующим образом. Готовят ряд растворов данного вещества с известными концентрациями, охватывающими область возможных изменений концентраций этого вещества в исследуемом растворе. Измеряют

оптические плотности всех растворов и строят градуировочный график, откладывая по горизонтальной оси известные концентрации, а по вертикальной – соответствующие им значения оптической плотности. Следует убедиться в том, что зависимость концентрации от оптической плотности – линейная, т. е. выражается на графике прямой линией.

Рассчитывают по графику коэффициент факторизации F . Для этого снимают значение концентрации C для средней части графика и соответствующую этой концентрации оптическую плот-

ность A . Тогда $F = \frac{C}{A}$.

Если при построении градуировочного графика будет установлено, что зависимость между оптической плотностью и концентрацией не линейная, коэффициент факторизации F определять не требуется. Определение концентрации в этом случае проводить по градуировочному графику.

3.2.4. Введение коэффициента факторизации F в память вычислительного блока

Ввести в память вычислительного блока коэффициент F . Для этого нажать клавишу «F», на цифровом табло слева от мигающей запятой высветится символ «F». Набрать с помощью клавиатуры значения коэффициента F . На цифровом табло справа от мигающей запятой высветится набранное значение коэффициента. Фотометр для измерения концентрации подготовлен.

Примечание. При повторном выведении коэффициента факторизации на цифровом табло возможно уменьшение последней значащей цифры на единицу.

3.2.5. Измерение концентрации вещества в растворе

Провести операции по п. 3.1.1–3.1.4. При этом исследуемый раствор налить в кюветы той же рабочей длины, с которой производилась градуировка, и установить длину волны, выбранную по п. 3.2.1.

Нажать клавишу «C». На табло слева от мигающей запятой появится символ «C». Отсчет на цифровом табло справа от мигающей запятой соответствует значению концентрации исследуемого раствора.

СПЕКТРОФОТОМЕТР СФ-26

1. Описание прибора

Спектрофотометр СФ-26 рассчитан для измерения коэффициента пропускания T исследуемого образца, равного отношению интенсивности потока излучения I , прошедшего через измеряемый образец, к интенсивности потока излучения I_0 , падающего на измеряемый образец (или прошедшего через контрольный образец, коэффициент пропускания которого принимается за единицу),

и выражаемого формулой $T = \frac{I}{I_0} \cdot 100$.

Измерение производится по методу электрической автокомпенсации.

В монохроматический поток излучения поочередно вводятся контрольный и измеряемый образцы. При введении контрольного образца стрелка измерительного прибора устанавливается на деление 100 % регулировкой ширины щели, и величину установившегося при этом светового потока принимают за 100 % пропускания. При введении в поток излучения измеряемого образца стрелка измерительного прибора отклоняется пропорционально изменению потока, величина коэффициента пропускания отсчитывается по шкале, отрегулированной в процентах пропускания или единицах оптической плотности.

Оптическая схема монохроматора – автоколлимационная. Излучение от источника 1 (рис. 5) или 1' падает на зеркальный конденсор 2, который направляет его на плоское поворотное зеркало 3 и дает изображение источника излучения в плоскости линзы 4, расположенной вблизи входной щели 5. Прошедшее через входную щель излучение падает на зеркальный объектив 6 и, отразившись, параллельным пучком направляется на призму 7. Пройдя призму под углом, близким к углу наименьшего отклонения, и отразившись от ее алюминированной грани, диспергированный пучок направляется обратно на объектив и фокусируется им на выходной щели 8, расположенной над входной щелью. При вращении призмы монохроматическое излучение различных длин волн проходит через выходную щель 8, линзу 9, контрольный или изме-

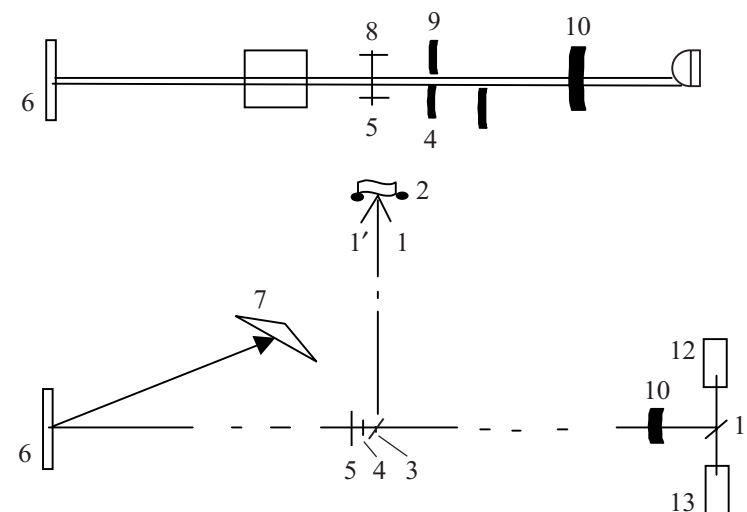


Рис. 5. Оптическая схема спектрофотометра СФ-26

ряемый образец, линзу 10 и с помощью поворотного зеркала 11 собирается на светочувствительном слое одного из фотоэлементов 12 или 13.

Объектив представляет собой сферическое зеркало с фокусным расстоянием 500 мм.

Диспергирующая призма имеет преломляющий угол 30° , основание 30 мм и эффективный диаметр 44 мм. Призма, линзы и защитные пластинки изготовлены из кварцевого стекла с высоким коэффициентом пропускания в ультрафиолетовой области спектра.

Для обеспечения работы спектрофотометра в широком диапазоне спектра используются два фотоэлемента и два источника излучения сплошного спектра. Сурьмяно-цезиевый фотоэлемент с окном из кварцевого стекла применяется для измерений в области спектра от 186 до 650 нм, кислородно-цезиевый фотоэлемент – для измерений в области спектра от 600 до 1100 нм. Длина волны, при которой следует переходить от измерений с одним фотоэлементом к измерениям с другим фотоэлементом, указывается в паспорте спектрофотометра.

Дейтериевая лампа предназначена для работы в области спектра от 186 до 350 нм, лампа накаливания – для работы в области

спектра от 340 до 1100 нм. Для проверки градуировки используется ртутно-гелиевая лампа.

Спектрофотометр СФ-26 (рис. 6) состоит из монохроматора 14 с измерительным прибором 15, кюветного отделения 16, камеры 17 с фотоприемниками и усилителем и осветителя 18 с источниками излучения и стабилизатором.

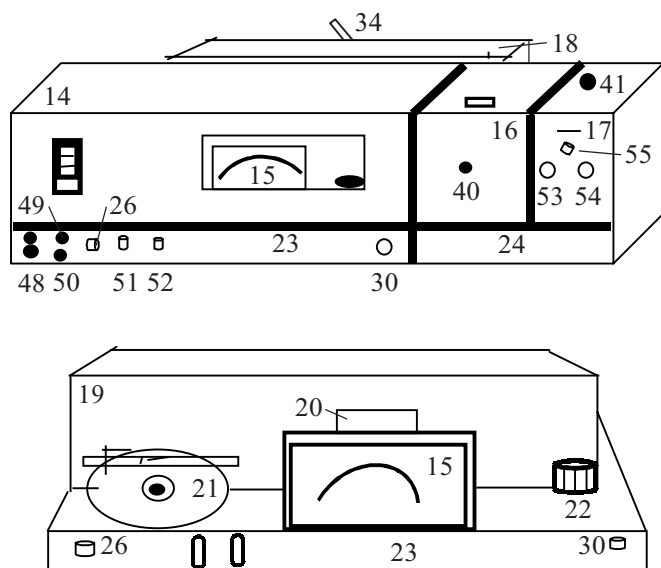


Рис. 6. Устройство спектрофотометра СФ-26

Монохроматор с уплотняющим защитным кожухом 19, измерительный прибор 15 с преобразователем 20, шкала длин волн 21 и механизм щели со шкалой 22 расположены на основании 23, к которому жестко крепится дополнительное основание 24, несущее на себе съемные части спектрофотометра – кюветное отделение и камеру с фотоприемниками и усилителем.

2. Подготовка к работе

2.1. Установить в рабочее положение фотоэлемент и источник излучения, соответствующие выбранному спектральному диапазону измерений.

2.2. Закрыть фотоэлемент, поставив рукоятку 53 (см. рис. 6) шторки в положение «Закр», и рукояткой 30 установить ширину щели примерно 0,1 мм.

2.3. Включить тумблер «Сеть», после чего должны загореться сигнальная лампа «Сеть» и сигнальная лампа «Д» или сигнальная лампа «Н» в соответствии с выбранным источником.

2.4. Стабильная работа спектрофотометра обеспечивается через 1 ч после его включения.

2.5. Для включения после лампы накаливания дейтериевой лампы переключить конденсор рукояткой 34 на задней панели прибора; после минутного прогрева лампа автоматически загорается, одновременно загорается и соответствующая индикаторная лампа на передней панели.

2.6. Выключение спектрофотометра производят тумблером «Сеть».

3. Порядок работы

3.1. Подготовка к измерению

3.1.1. Включить спектрофотометр.

3.1.2. Установить требуемую длину волны, вращая рукоятку 26 (см. рис. 6) в сторону увеличения длин волн. Если при этом шкала повернется на большую величину, то вернуть ее назад на 3–5 нм и снова подвести к требуемому делению.

3.1.3. Поставить рукоятку 55 в положение «1» (рабочее положение). Если поток излучения недостаточен и измеряемый и контрольный образцы значительно поглощают излучение, установить рукоятку в положение «2», «3» или «4». При работе в положении «Калибр» или « $\times 0,01$ » рукоятку 52 рукоятку 55 установить также в одно из положений «2», «3», «4».

3.2. Измерение коэффициента пропускания

3.2.1. Установить на пути потока излучения контрольный образец, перемещая каретку 40. При отсутствии образца сравнения величина потока, проходящего через свободное окно держателя фильтров, принимается за 100 % пропускания.

1. Описание прибора

В основу работы спектрофотометра СФ-46 положен принцип измерения отношения двух световых потоков: потока, прошедшего через исследуемый образец, и потока, падающего на исследуемый образец (или прошедшего через контрольный образец).

Структурная схема спектрофотометра представлена на рис. 7. Световой пучок из осветителя попадает в монохроматор через входную щель и разлагается дифракционной решеткой в спектр. В монохроматический поток излучения, поступающий из выходной щели в кюветное отделение, поочередно вводятся контрольный и исследуемый образцы. Излучение, прошедшее через образец, попадает на катод фотоэлемента в приемно-усилительном блоке. Электрические сигналы на резисторе, включенном в анодную цепь фотоэлемента, пропорциональны потокам излучения, падающим на фотокатод.

Усилитель постоянного тока с коэффициентом усиления, близким к единице, обеспечивает передачу сигналов на вход микропро-

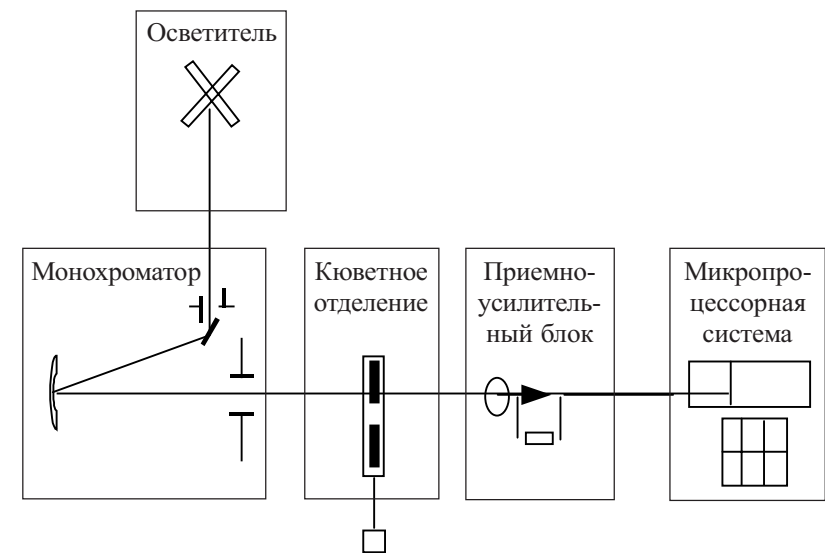


Рис. 7. Структурная схема спектрофотометра СФ-46

3.2.2. Установить рукоятку 52 в положение «×1».

3.2.3. Установить стрелку измерительного прибора на нуль рукояткой 54 «Нуль».

3.2.4. Открыть фотоэлемент, поставив рукоятку 53 шторки в положение «Откр».

3.2.5. Установить стрелку измерительного прибора на деление «100 %», вращая рукоятку 30 механизма изменения ширины щели.

3.2.6. Установить в рабочее положение измеряемый образец, перемещая каретку рукояткой 40, и снять отсчет по шкале пропускания T (или по шкале оптической плотности D).

3.2.7. Вывести из потока излучения измеряемый образец и ввести контрольный образец, при этом стрелка измерительного прибора должна вернуться к делению «100 %».

3.3. Измерение коэффициента пропускания светофильтров и образцов в кюветах

3.3.1. Если при измерении коэффициента пропускания материала светофильтров необходимо учитывать потери на отражение

от обеих его поверхностей, это делают по формуле $T_{\lambda} = \frac{T'_{\lambda}}{(1-r)^2}$.

3.4. Измерение в диапазоне показаний 0–10 %

3.4.1. Установить рукоятку 52 в положение «Калибр» и установить отсчет 100 %.

3.4.2. Ввести измеряемый образец и компенсировать отсчет рукояткой 51 до тех пор, пока отсчет по шкале не станет меньше 1 %. Установить рукоятку 52 в положение «×0,01».

3.4.3. Полученный по шкале отсчет умножить на 0,01 и прибавить число процентов, соответствующее положению рукоятки компенсатора, умноженное на 0,1.

Например, отсчет по шкале измерительного прибора «34,9», положение рукоятки компенсатора «20», следовательно, величина коэффициента пропускания составит: $34,9 \cdot 0,01 + 20 \cdot 0,1 = 0,349 + 2 = 2,35 \%$.

процессорной системы (в дальнейшем – МПС). МПС по команде оператора поочередно измеряет и запоминает напряжения U_T , U_0 , U , пропорциональные темновому току фотоэлемента, потоку, прошедшему через контрольный образец, и потоку, прошедшему через исследуемый образец. После измерения МПС рассчитывает коэффициент пропускания исследуемого образца по формуле

$$T = \frac{U - U_T}{U_0 - U_T} \cdot 100 \, \%.$$

Значение измеренной величины высвечивается на цифровом фотометрическом (в дальнейшем – фотометрическом) табло.

Монохроматор построен по вертикальной автоколлимационной оптической схеме.

Излучение от источника 1 (рис. 8) или 1' падает на зеркальный конденсор 2, который направляет его на плоское поворотное зеркало 3 и дает изображение источника излучения в плоскости линзы 4, расположенной вблизи входной щели 5 монохроматора.

Прошедшее через входную щель излучение падает на вогнутую дифракционную решетку 6 с переменным шагом и криволинейным штрихом. Решетка изготавливается на сферической поверхности, поэтому помимо диспергирующих свойств она обладает

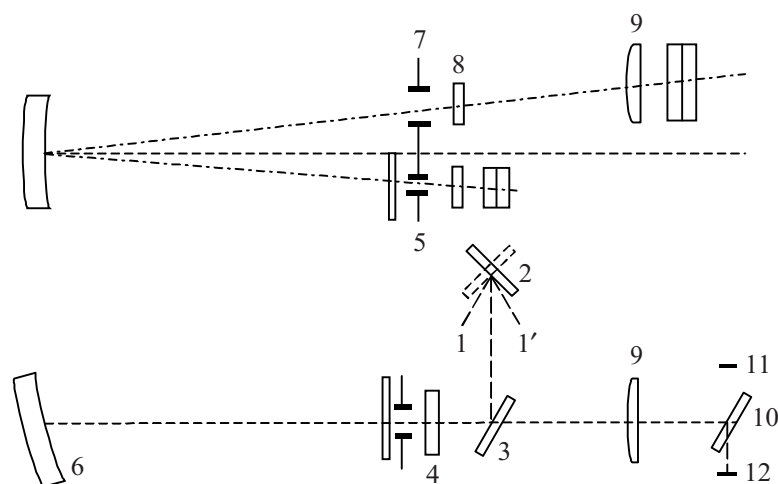


Рис. 8. Оптическая схема спектрофотометра СФ-46

свойством фокусировать спектр. Применение переменного шага и криволинейного штриха значительно уменьшает абберационные искажения вогнутой дифракционной решетки и позволяет получить высокое качество спектра во всем рабочем спектральном диапазоне.

Дифрагированный пучок фокусируется в плоскости выходной щели 7 монохроматора, расположенной над входной щелью 5. Сканирование осуществляется поворотом дифракционной решетки, при этом монохроматическое излучение различных длин волн проходит через выходную щель 7, линзу 8, контрольный или измеряемый образец, линзу 9 и с помощью поворотного зеркала 10 попадает на светочувствительный слой одного из фотоэлементов 11 или 12.

Для уменьшения рассеянного света и срезания высших порядков дифракции в спектрофотометре используются два светофильтра: из стекла ПС11 для работы в области 230–450 нм и из стекла ОС14 для работы в области 600–1100 нм. Смена светофильтров производится автоматически.

Линзы изготовлены из кварцевого стекла с высоким коэффициентом пропускания в ультрафиолетовой области спектра.

Для обеспечения работы спектрофотометра в широком диапазоне спектра используются два фотоэлемента и два источника излучения сплошного спектра. Сурьмяно-цезиевый фотоэлемент с окном из кварцевого стекла применяется для измерений в области спектра от 186 до 700 нм, кислородно-цезиевый фотоэлемент – для измерений в области спектра от 600 до 1100 нм. Длина волны, при которой следует переходить от измерений с одним фотоэлементом к измерениям с другим фотоэлементом, указывается в паспорте спектрофотометра.

Дейтериевая лампа предназначена для работы в области спектра от 190 до 350 нм, лампа накаливания – для работы в области спектра от 340 до 1100 нм.

Внешний вид спектрофотометра СФ-46 приведен на рис. 9. Прибор состоит из монохроматора 13, МПС 14, кюветного отделения 15, камеры 16 с фотоприемниками и усилителем и осветителя 17 с источниками излучения и стабилизатором.

Оптические и механические детали, входящие в монохроматор и закрытые защитным кожухом, блок питания МПС, а также

отсчетное устройство 20 установки длин волн и переключатель 21 щели расположены на основании 22. К этому основанию жестко крепится дополнительное основание 23, несущее на себе съемные части спектрофотометра – кюветное отделение и камеру с фотоприемниками и усилителем.

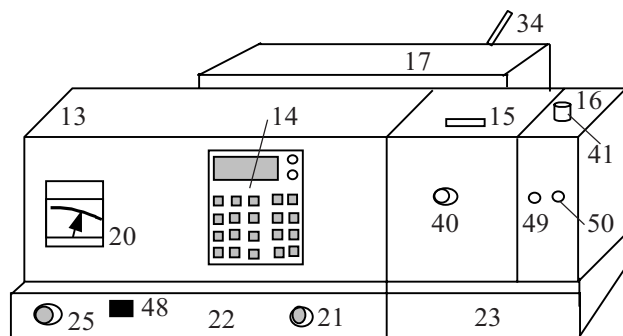


Рис. 9. Внешний вид спектрофотометра СФ-46

Дифракционная решетка установлена на столике, который может поворачиваться вокруг вертикальной оси при вращении рукоятки 25. Движение от рукоятки передается шкиву, сидящему на одной оси с отсчетным устройством 20 установки длин волн. На той же оси находится цилиндрическая шестерня, передающая движение отсчетного устройства установки длин волн винту с гайкой; в плоскость гайки упирается регулировочный винт рычага, жестко соединенного со столиком решетки; движение гайки передается рычагу, который поворачивает столик с решеткой, осуществляя, таким образом, сканирование спектра.

2. Подготовка к работе

2.1. Включение спектрофотометра

2.1.1. Закрыть фотоэлемент, поставив рукоятку 49 (см. рис. 9) шторки в положение «Закр», и рукояткой 21 установить ширину щели 0,15 нм.

2.1.2. Нажать кнопку «Сеть», после чего должна загореться сигнальная лампа «Сеть», и нажать клавишу «Пуск» на клавиатуре МПС, после чего должна высветиться запятая на табло МПС.

2.1.3. При установке рычага 34 в положение «Н» лампа накаливания загорается сразу после нажатия кнопки «Сеть», при установке рычага 34 в положение «Д» дейтериевая лампа загорается автоматически после минутного прогрева.

2.1.4. Стабильная работа спектрофотометра обеспечивается через полчаса после его включения.

2.1.5. Выключение спектрофотометра производится нажатием кнопки «Сеть».

3. Порядок работы

3.1. Подготовка к измерению

3.1.1. Включить спектрофотометр.

3.1.2. Установить в держатель от одного до трех исследуемых образцов, в четвертую позицию держателя может быть установлен контрольный образец. Установить держатель на каретку в кюветное отделение.

3.1.3. Установить требуемую длину волны, вращая рукоятку длин волн в сторону увеличения длин волн. Если при этом шкала повернется на большую величину, то вернуть ее назад на 5–10 нм и снова подвести к требуемому делению.

3.1.4. Установить рукояткой 41 и рычагом 34 в рабочее положение фотоэлемент и источник излучения, соответствующие выбранному спектральному диапазону измерения.

3.1.5. Перед каждым новым измерением, когда неизвестна величина выходного напряжения, необходимо устанавливать ширину щели 0,15 нм во избежание засвечивания фотоэлементов.

3.1.6. Показания снимаются при плотно закрытой крышке кюветного отделения. Открывать крышку кюветного отделения только при установленной рукоятке переключения шторки в положение «Закр».

3.2. Измерение коэффициента пропускания

3.2.1. Установить рукоятку 49 в положение «Закр».

3.2.2. Нажать клавишу «Ш(0)», при этом на фотометрическом табло высветится значение сигнала в вольтах, пропорциональное значению темнового тока фотоэлемента.

3.2.3. Установить рукояткой 50 «Ноль» на фотометрическом табло числовое значение в диапазоне от 0,05 до 0,1. Показания

с табло снимать, нажимая клавишу «Ш(0)» до появления показания, отличающегося от предыдущего не более чем на 0,001. Последнее показание заносится в память МПС и остается там до следующего нажатия клавиши «Ш(0)».

3.2.4. Установить на пути потока излучения контрольный образец, перемещая каретку рукояткой 40. При отсутствии контрольного образца измерение будет проводиться относительно воздуха.

3.2.5. Установить рукоятку 49 переключения шторки в положение «Откр».

3.2.6. Нажать клавишу «К(1)» и снять показание с фотометрического табло. Слева на табло высвечивается индекс «1». Оно должно быть в пределах 0,5–5,0. При показании меньше 0,5 следует увеличить ширину щели.

3.2.7. Нажать клавишу «т(2)», при этом на фотометрическом табло должно появиться показание «100,0 ± 0,1» и слева индекс «2». Если показание имеет другое значение, необходимо еще раз ввести значение сигнала сравнения, нажав клавишу «К(1)».

3.2.8. Нажать клавишу «Ц/Р», при этом должно наблюдаться свечение индикатора режима «Ц». Нажать клавишу «т(2)». Спектрофотометр переходит в циклический режим измерения, производит измерение образца каждые 5 с и высвечивает результат измерения.

3.2.9. Установить поочередно на пути потока излучения измеряемые образцы, перемещая каретку рукояткой 40, и при появлении показания, отличающегося от предыдущего не более чем на 0,1, снять показание с фотометрического табло.

3.2.10. При проведении непродолжительных измерений, в течение которых величина темнового тока не меняется, можно не вводить эту величину в память МПС при каждом измерении.

В этом случае все последующие измерения, начиная со второго, следует проводить, начиная с операций п. 3.2.4.

3.3. Определение оптической плотности

3.3.1. Выполнить операции, указанные в п. 3.2.1–3.2.6.

3.3.2. Нажать клавишу «D(5)», при этом на фотометрическом табло должно появиться показание «0,000 ± 0,001», а слева ин-

декс «5». В режиме определения оптической плотности образца МПС вычисляет оптическую плотность по формуле $D = -\lg \tau$.

3.3.3. Выполнить операции, указанные в п. 3.2.8, 3.2.9, и снять показания с фотометрического табло.

ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ КОЛОРИМЕТР – НЕФЕЛОМЕТР ФЭК-60

1. Описание прибора

Фотоэлектрический колориметр ФЭК-60 предназначен для определения концентраций окрашенных растворов, взвесей, эмульсий и коллоидных растворов путем сравнения световых потоков, проходящих через образцовую и испытуемую жидкости, или путем предварительной градуировки прибора по набору стандартных растворов различных концентраций. Измерения производятся в интервале длин волн спектра от 360 до 1000 нм. Цена деления шкалы светопропускания измерительной диафрагмы 0,5 %. Прибор обеспечивает измерение светопропускания с абсолютной погрешностью ±1 %.

Большая чувствительность прибора дает возможность измерять в области спектра от 400 до 950 нм пропускания оптически плотных растворов относительным методом, т. е. по отношению к менее плотному контрольному раствору.

Прибор снабжен набором кювет с различным объемом в пределах от 0,5 до 50 мл. В качестве источника света применяется лампа накаливания СЦ-61 (8 В, 20 Вт). Приемником света служит один из двух фотоэлементов: сурьмяно-цезиевый фотоэлемент типа СВЦ-4 для области от 360 до 620 нм или кислородно-цезиевый фотоэлемент типа ЦВ-4 для области спектра от 620 до 1000 нм. В приборе имеется 9 пар светофильтров. Из них одна пара – для измерений в ближней УФ-области, пять – для видимой и три – для ближней ИК-области спектра.

Оптическая схема прибора приведена на рис. 10.

Нить лампы Л с помощью двух конденсаторов К₁ и К₂ и двух зеркал З₁ и З₂ изображается на линзах О₁ и О₂. Эти изображения

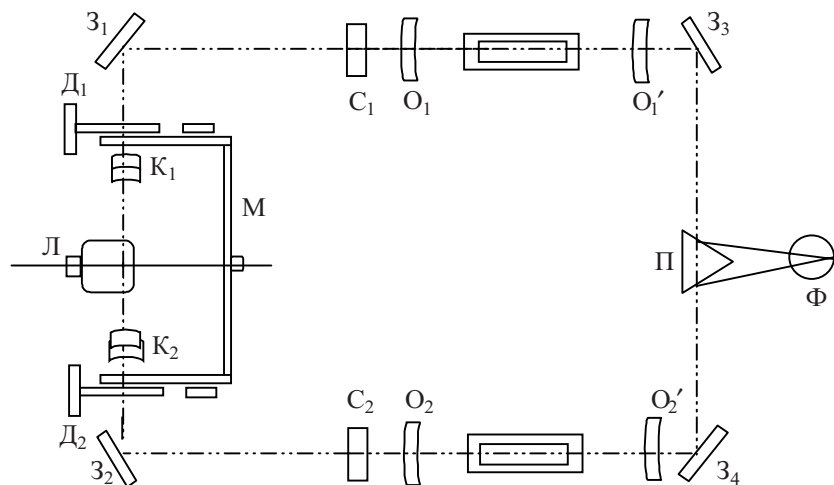


Рис. 10. Оптическая схема прибора ФЭК-60

нити лампы проектируются линзами O_1' и O_2' , сводятся зеркалами Z_3 , Z_4 и призмой Π в плоскости фотокатода фотоэлемента Φ .

Модулятор M , помещенный за конденсаторами, моделирует световые потоки, правый и левый, в противофазе. Световые потоки, пройдя светофильтры и кюветы, попадают на фотокатод фотоэлемента и возбуждают переменный электрический ток, пропорциональный разности световых потоков левой и правой ветви прибора. В правый световой пучок включаются последовательно одна или другая кюветы (с раствором и растворителем). Для уменьшения чувствительности прибора в оба плеча включаются нейтральные светофильтры из прилагаемого комплекта. В этом случае светофильтр в оправе надевается на оправу линз O_1 и O_2 . Щелевая диафрагма D_1 , расположенная в правом пучке (измерительном), при вращении связанного с ней барабана изменяет свою площадь и тем самым изменяет интенсивность правого светового потока, падающего на фотоэлемент. Щелевая диафрагма D_2 , расположенная в левом пучке, служит для ослабления интенсивности левого светового потока, падающего на тот же фотоэлемент.

Все основные узлы прибора (рис. 11) смонтированы на основании нижнего корпуса: осветитель, мотор с модулятором, опорный фотоэлемент, светофильтры, кюветодержатели, диафрагмы,

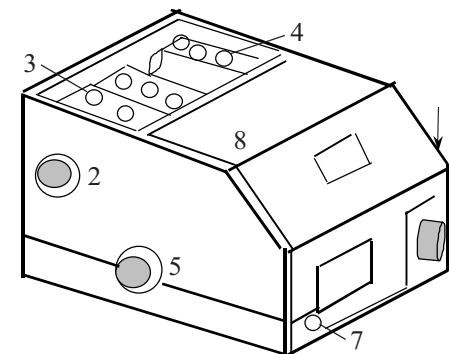


Рис. 11. Устройство фотоэлектроколориметра ФЭК-60

усилитель, фотоэлементы. К нижнему корпусу винтами крепится верхний корпус.

Светофильтры располагаются в двух барабанах 3, 4, связанных между собой цилиндрической зубчатой передачей. Вращение барабанов проводится от рукоятки 2. В барабаны установлено по 9 светофильтров, которые могут быть поочередно включены в ход световых пучков прибора. Положение каждого светофильтра фиксируется.

Кюветодержатели, правый и левый, расположены в кюветной камере 8. В правом кюветодержателе устанавливаются две кюветы, в левом — одна. Переключение кювет в правом световом пучке производят поворотом рукоятки 6 на правой боковой панели до упора.

Диафрагмы, измерительная (правая) и компенсационная (левая), представляют собой прямоугольник, две боковые грани которого при вращении рукоятки 5 могут перемещаться навстречу друг другу, при этом ширина щели изменяется от максимального значения до нуля. С измерительной диафрагмой связан отсчетный барабан 1, на котором нанесены две шкалы: шкала коэффициентов светопропускания (черная) и шкала оптической плотности (красная). Связь между делениями обеих шкал определяется формулой

$$D = -\lg 100/\tau,$$

где D — оптическая плотность; τ — коэффициент светопропускания.

Шкала нанесена таким образом, что максимальное раскрытие щелевой диафрагмы соответствует 100 % светопропускания, а полное ее закрытие – 0 %.

2. Подготовка к работе

Подсоединить ФЭК-60 к сети 220 В и включить тумблер «Сеть». Перед измерениями необходимо проверить «электрический нуль». Эта проверка осуществляется следующим образом: закрыть измерительную и компенсационную диафрагмы. Стрелка микроамперметра должна установиться на нуль. Если этого нет, то вращением в ту или другую сторону рукоятки потенциометра 7 (см. рис. 11) добиться нулевого положения стрелки.

3. Порядок работы

3.1. В основу прибора положен принцип уравнивания интенсивности двух световых модулированных потоков при помощи переменной щелевой диафрагмы. Правый световой пучок является измерительным, левый – компенсационным.

В случае работы с растворами на всех фильтровых колориметрах измеряется светопропускание исследуемого раствора по отношению к растворителю или контрольному раствору; при этом измерение светопропускания исследуемого раствора по отношению к растворителю называется абсолютным измерением, а измерение величины светопропускания исследуемого раствора по отношению к контрольному – относительным измерением.

3.2. Для измерения оптической плотности в правый и левый пучки света прибора поместить одинаковые кюветы с растворителем. Барабан измерительной диафрагмы установить на отсчет 100, левым барабаном произвести уравнивание обоих световых потоков. Затем в правое плечо прибора вместо кюветы с растворителем поместить кювету с раствором; при этом стрелка микроамперметра отклонится от нулевого положения. Снять показания с микроамперметра.

СПЕКТРОФОТОМЕТР HELIOS ALPHA

1. Описание прибора

Спектрофотометр Helios Alpha рассчитан для регистрации оптической плотности ABS , процента пропускания % T , интенсивности I исследуемого раствора, при этом будет измеряться интенсивность сигнала в луче, проходящем через образец. Возможна регистрация первой, второй, третьей и четвертой производной ($1D$, $2D$, $3D$, $4D$).

Система состоит из спектрофотометра с клавиатурной панелью, жидкокристаллического дисплея, дисковод под дискеты емкостью 1,44 Мб, программного обеспечения и устройства выхода (рис. 12).

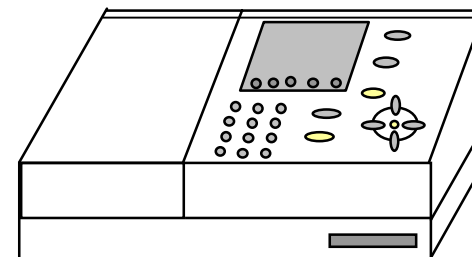


Рис. 12. Внешний вид спектрофотометра Helios Alpha

Особенности конструкции Helios Alpha:

- двухлучевая оптическая схема;
- кварцевое покрытие оптических элементов, установленных на литом алюминиевом основании, и оригинал голографической дифракционной решетки;
- детектор-фотодиод;
- 7-позиционный программируемый держатель кювет;
- встроенная микропроцессорная система управления и графический VGA-дисплей;
- дисковод 1,44 Мб;
- порт RS232 для подключения к компьютеру и управления прибором с помощью программного обеспечения Vision 32;
- встроенный принтер (опция);
- блок CVC (опция) с набором сертифицированных фильтров для автоматической поверки прибора.

ОПИСАНИЯ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Лабораторная работа 1 Колориметрическое определение нитрита

Цель работы

Нахождение оптимальных условий фотоколориметрического определения, определение концентрации вещества в растворе методом градуировочного графика.

Сущность работы

В основе метода определения нитрита лежит реакция образования яркоокрашенных азокрасителей. При этом азотистая кислота сначала реагирует с ароматическими аминами с образованием диазосоединений, которые с солями ароматических аминов, кислот, сульфокислот, фенолов и т. п. образуют азокрасители. Примером такого определения служит реакция образования диазотированной сульфаниловой кислоты, которая вступает в реакцию с фенолом, в результате чего образуется 4-сульфо-4-оксиазобензол $\text{SO}_3\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{OH}$, окрашенный в желтый цвет. Интенсивность этой окраски пропорциональна содержанию нитрита.

Работа выполняется на фотоколориметре КФК-2.

Реактивы и оборудование

1. Стандартный раствор нитрита. Навеску нитрита натрия квалификации «х. ч.» массой 0,150 г растворяют в 1 л дистиллированной воды и прибавляют 1 мл хлороформа. Для дальнейшего использования 5,0 мл этого раствора необходимо разбавить водой до 50,0 мл в мерных колбах. Разбавленный раствор содержит 0,01 мг NO_2^- в 1 мл.

2. Смесь сульфаниловой кислоты и фенола. Навеску сульфаниловой кислоты массой 1 г растворяют при нагревании в 100 мл насыщенного раствора хлорида аммония, к полученной жидкости прибавляют 1,5 г фенола и 100 мл 2 н раствора соляной кислоты.

Прибор обеспечивает регистрацию спектров поглощения в диапазоне 190–1100 нм с возможностью проведения температурных исследований. Точность установки длины волны – 0,05–0,1 нм. Кюветы кварцевые – 1 см. Спектрометр имеет встроенные графический LCD-дисплей, дисковод, клавиатуру и программное обеспечение, а также управляется от персонального компьютера. Программное обеспечение включает разделы:

Scan – для управления регистрацией спектров;
Quant – для обеспечения количественного анализа;
MCA – для многокомпонентного анализа;
Rate – для кинетических измерений;
Mathem – для математической обработки спектров.

2. Подготовка к работе

2.1. Включить тумблер «Сеть».

2.2. Выждать несколько минут, чтобы прибор провел автоматическое тестирование оптической системы. После проведения тестирования на дисплее прибора появится страница HOME.

3. Порядок работы

Чтобы войти в режим сканирования, выбрать опцию SCAN из меню страницы HOME и нажать ENTER. На экране появится меню, содержащее опции программного обеспечения. Для снятия спектра в определенном диапазоне длин волн выбрать опцию SCAN. Для снятия величины пропускания при фиксированной длине волны выбрать опцию FIXED. На данных страницах можно ввести параметры анализа. Для этого переместить курсор к требуемому параметру, используя клавиши курсора ВВЕРХ/ВНИЗ. Нажать ENTER, чтобы зафиксировать изменение параметра. После установки параметров метода нажать ZERO/BASE, чтобы выполнить сканирование базовой линии, а затем нажать RUN. Спектрофотометр проведет сканирование и высветит его результаты на странице SCAN GRAPH. На этой странице спектр можно сохранить на дискету, используя опцию SAVE DATA.

3. Серная кислота ($\rho = 1,7 \text{ г/см}^3$).
4. Раствор аммиака 1 : 1.
5. Мерные колбы вместимостью 50 мл.
6. Мерные пипетки вместимостью 1 и 5 мл.
7. Фотоколориметр КФК-2.

Ход работы

Для построения градуировочного графика готовят серию окрашенных растворов из разбавленного стандартного раствора нитрита с содержанием нитрита от 0,01 до 0,07 мг в 50 мл (0,01, 0,02, 0,03 и т. д.). Для этого n мл раствора помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, разбавляют до 25 мл водой, прибавляют 0,25 мл серной кислоты, 1 мл смеси сульфаниловой кислоты и фенола и оставляют на 15 мин. После этого прибавляют 6 мл раствора аммиака, доводят водой до метки и перемешивают. Используя полученные растворы, проводят определение оптимальной длины волны для измерений (светофильтра) и выбор кюветы. При выбранных условиях измеряют интенсивность окраски полученных растворов. По полученным значениям оптической плотности для всей этой серии строят градуировочный график.

Полученную у преподавателя контрольную задачу анализируют, как указано выше, и по графику рассчитывают количество NO_2^- в мл.

Лабораторная работа 2

Изучение спектров поглощения редкоземельных элементов

Цель работы

Качественный и количественный анализ индивидуальных растворов редкоземельных элементов.

Сущность работы

Растворы различных соединений характеризуются различной зависимостью светопоглощения от длины волны падающего све-

та (спектр поглощения). Наличие характерных максимумов или минимумов в спектре позволяет сделать заключение о качественном составе раствора. Заключение о концентрации вещества в растворе можно сделать на основании измерения оптической плотности в максимуме светопоглощения (λ_{max}). Если известно значение молярного коэффициента поглощения, то расчет молярной концентрации производят с использованием закона Бугера – Ламберта – Бера, из которого следует:

$$C_x = \frac{A}{\epsilon \cdot b},$$

где A – измеренная оптическая плотность; ϵ – значение молярного коэффициента поглощения; b – толщина поглощающего слоя, см.

Растворы солей большинства редкоземельных элементов при визуальном рассмотрении бесцветны. Однако при изучении поглощения таких растворов в монохроматическом свете обнаруживаются четкие максимумы, положение которых точно соответствует природе элемента.

Ход работы

Контрольный раствор соли редкоземельного элемента помещают в прямоугольную кювету $b = 1$ см, снимают спектр поглощения этого раствора по отношению к дистиллированной воде на спектрофотометрах СФ-26, СФ-46, Helios Alpha в интервале длин волн от 220 до 1100 нм. Включение спектрофотометра производится только по разрешению преподавателя или лаборанта. Первоначально измерение производят через каждые 5–10 нм, затем в области намечающихся максимумов повторяют исследование спектра через 0,5–1 нм (на СФ-46). Пользуясь кривыми поглощения растворов солей редкоземельных элементов и табличными значениями, определяют, какой из редкоземельных элементов присутствует в растворе, и вычисляют его концентрацию.

Лабораторная работа 3

Фотометрическое определение кремния

Цель работы

Фотометрическое определение кремния в растворе в виде гетерополиоксидов.

Сущность работы

В основе фотометрических методов определения кремния лежит реакция образования молибденовой гетерополиоксидовой кислоты состава $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$. Гетерополиоксиды образуются в кислой среде при избытке молибдата в растворе. Молибденокремниевая кислота образуется в слабокислом растворе ($pH = 1,5-2,0$). При определении кремния следует иметь в виду, что реакционноспособной является лишь мономерная форма, образующая молибденокремниевую кислоту за 15 мин, в течение которых происходит деполимеризация димерной формы в мономерную. При действии восстановителей образуются вещества синего цвета – продукты восстановления молибденокремниевой кислоты, имеющие максимум светопоглощения в области 660–800 нм.

В настоящей работе в качестве восстановителя используют смесь растворов соли Мора и аскорбиновой кислоты.

Работа выполняется на фотоколориметре ФЭК-60.

Реактивы и оборудование

1. Стандартный раствор, содержащий 0,1 мг/мл кремния. В платиновом тигле сплавляют 0,2140 г прокаленного оксида кремния с 2 г карбоната натрия. Плав растворяют в воде, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 л, добавляют до 900 мл воду, подкисляют 2 н серной кислотой до $pH = 1,5$, доводят раствор до метки водой. Стандартный раствор кремния перед началом работы разбавляют водой в 50 раз до концентрации 0,002 мг/мл.

2. Молибдат аммония, 5 %-й раствор.

3. Соляная кислота, 1 : 1 и 0,5 %-й раствор.

4. Соль Мора, 5 %-й раствор (свежеприготовленный).

5. Аскорбиновая кислота, 5 %-й раствор (свежеприготовленный).

6. Смесь восстановителей. Перед употреблением смешивают равные объемы растворов аскорбиновой кислоты и соли Мора.

7. Фотоколориметр ФЭК-60.

Ход работы

В пять мерных колб вместимостью 50,0 мл вносят по 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мкг кремния. В каждую колбу добавляют по 5 мл 0,5 %-го раствора соляной кислоты; 2 мл раствора молибдата аммония. Растворы перемешивают и через 15 мин приливают по 10 мл соляной кислоты 1 : 1 и по 2 мл раствора восстановителя, разбавляют раствор до метки водой и перемешивают. Через 40 мин измеряют оптическую плотность на ФЭК-60 при $\lambda = 670-750$ нм (светофильтр номер 6). Рабочая длина кюветы $b = 5$ см. В качестве раствора сравнения используют раствор, приготовленный в мерной колбе вместимостью 100 мл и содержащий все компоненты, кроме кремния.

По полученным данным строят градуировочный график. Получают контрольный раствор и определяют в нем содержание кремния.

Лабораторная работа 4

Определение никеля дифференциальным методом с помощью диметилглиоксима и окислителя

Цель работы

Фотоколориметрическое определение вещества в растворе методом полной дифференциальной фотометрии.

Сущность работы

Дифференциальный способ измерений оптических плотностей нашел значительное применение для определения высоких концентраций элементов. Все больше для дифференциальных измерений используются фотоэлектроколориметры с оптической компенсацией. Однако точные результаты получают лишь в тех случаях, когда определяемые концентрации близки к концентрациям этого

вещества в растворе сравнения. Естественно, что это требует построения градуировочных графиков для серии растворов сравнения с концентрациями $C_0, C_1, C_2, \dots, C_n$, что связано со снижением экспрессности анализа и значительным увеличением расхода реактивов. Было показано, что возможности дифференциальной спектрофотометрии могут быть значительно расширены путем использования метода двусторонней дифференциальной спектрофотометрии. В основе метода дифференциальной фотометрии лежит пропорциональная зависимость разности оптических плотностей исследуемого раствора и раствора сравнения ΔA ($A_{\text{отн}}$) от разности концентраций соответствующих растворов, вытекающая из следующих представлений:

$$\Delta C = C_x - C_0;$$

$$A_x = a \cdot C_x \cdot b;$$

$$A_0 = a \cdot C_0 \cdot b.$$

При вычитании второго уравнения из первого получается уравнение метода дифференциальной спектрофотометрии

$$A_{\text{отн}} = A_x - A_0 = a \cdot b \cdot (C_x - C_0),$$

где C_0, C_x – концентрации определяемого соединения соответственно в растворе сравнения и в фотометрируемом растворе; A_0, A_x – оптические плотности раствора сравнения и фотометрируемого раствора относительно растворителя; $A_{\text{отн}}$ – относительная оптическая плотность.

Уравнение (3) является общим уравнением фотометрии. Из него вытекают три возможных случая при измерениях.

1. $C_x > C_0$, тогда $A_x > A_0$ и $A_{\text{отн}} = A_x - A_0 > 0$, то есть относительная оптическая плотность имеет положительное значение. В этом случае калибровочная прямая выходит не из начала координат, а из точки на оси абсцисс, соответствующей концентрации определяемого соединения в растворе сравнения.

2. $C_x < C_0$, тогда $A_x < A_0$ и $A_{\text{отн}} = A_x - A_0 < 0$, то есть относительная оптическая плотность имеет отрицательное значение. Так как шкала оптических плотностей (и пропускания) не имеет отрицательных значений, то измерения в этом случае проходят в ином порядке: нуль прибора устанавливают при поме-

щении на пути светового потока растворов с концентрацией C_x , а компенсацию производят, когда на пути светового потока помещены растворы сравнения (C_0). В этом случае отсчет по шкале производят как обычно, но относительную оптическую плотность условно считают отрицательной. Возможность фотометрических определений при таком порядке измерений показана ранее.

3. $C_x = C_0$, тогда $A_x = A_0$ и $A_{\text{отн}} = A_x - A_0 = 0$, то есть получаем обычное уравнение фотометрии, являющееся частным случаем более общей закономерности. Графически при этом получаем прямую линию, выходящую из начала координат.

Если объединить два первых случая, т. е. с одним и тем же раствором сравнения производить измерения относительных оптических плотностей, когда $C_x < C_0$, и $C_x > C_0$, то получим общее уравнение дифференциальной фотометрии (3). Графически эта зависимость будет выражаться прямой линией, пересекающей ось абсцисс в точке, соответствующей $C_x = C_0$. Такой способ измерений, когда относительно одного и того же раствора сравнения измеряется поглощение растворов и с $C_x < C_0$, и с $C_x > C_0$, называется методом полной дифференциальной фотометрии.

Расчетная формула для метода полной дифференциальной фотометрии может быть записана в виде

$$C_x = C_0 \pm F \cdot A_{\text{отн}},$$

где F – фактор пересчета, представляющий собой обратный угловой коэффициент калибровочного графика. Фактор пересчета вычисляется по результатам измерений $A_{\text{отн}}$, серии стандартных растворов с концентрацией $C_0, C_1, C_2, \dots, C_n$, относительно одного и того же раствора с концентрацией определяемого элемента C_0 :

$$F = \frac{C_{\text{ст}} - C_0}{\pm A_{\text{отн}}}.$$

В случае различия в качестве кювет (длина оптического пути, состояние рабочих поверхностей) на калибровочном графике в точке $C = C_0$ будет наблюдаться изменение угла наклона калибровочного графика к оси абсцисс при переходе от измерений концентраций $C_x > C_0$ к концентрациям $C_x < C_0$. В этом случае для расчета концентрации определяемого компонента необходимо вычислить

два фактора пересчета: F_1 – для положительных значений относительных оптических плотностей, F_2 – для отрицательных значений, а расчет концентраций производить по формулам:

$$C_x = C_0 + F \cdot A_{\text{отн}} \quad \text{и} \quad C_x = C_0 - F \cdot A_{\text{отн}}.$$

Определение никеля основано на реакции образования в щелочной среде окрашенного в малиново-красный цвет внутрикомплексного соединения никеля с диметилглиоксимом и окислителем. Существует предположение, что в результате реакции происходит окисление никеля, вероятно, до Ni(III). Соотношение никель : диметилглиоксим в комплексе равно 1 : 3. Для подщелачивания раствора можно применить NH_3 , NaOH или KOH. В качестве окислителя пригодны персульфат аммония или бром. Раствор окрашенного комплекса имеет максимум поглощения в области 450–500 нм.

Реактивы и оборудование

1. Фотоколориметр КФК-3 или ФЭК-60.
2. Мерные колбы вместимостью 50 мл. Пипетки градуированные на 10 и 5 мл.
3. Эталонный раствор соли никеля. Навеску 1,1965 г $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ растворяют в дистиллированной воде, подкисляют раствор 3–5 мл концентрированной H_2SO_4 и разбавляют водой до 1,0 л. Эталонный раствор содержит 0,250 мг никеля в 1 мл.
4. Гидроксид натрия, 5 %-й раствор.
5. Персульфат аммония, 5 %-й раствор (свежеприготовленный).
6. Диметилглиоксим, 2 %-й щелочной раствор.
7. Раствор аммиака.

Ход работы

Построение градуировочного графика. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 50 мл последовательно вливают 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 мл стандартного раствора никеля, 5,0 мл NaOH, 3,0 мл раствора персульфата аммония и 3,0 мл раствора диметилглиоксима. Тщательно перемешивают, доводят до метки водой и снова перемешивают. Через 8–10 мин измеряют оптическую плотность с зеленым ($\lambda = 460$ нм)

светофильтром. В качестве нулевого раствора используют раствор, содержащий 1,0 мл никеля в мерной колбе вместимостью 50 мл. При работе на ФЭК-60 измерение оптической плотности раствора с концентрацией большей, чем в нулевом растворе, проводят как обычно, а при концентрациях меньших, чем в нулевом – помещая в оба световых потока вначале нулевые растворы. По полученным данным строят градуировочный график и рассчитывают факторы пересчета, затем получают две контрольные задачи на определение никеля.

Лабораторная работа 5

Изучение условий фотометрического определения железа с нитрозо-р-солью

Цель работы

Нахождение оптимальных условий фотоколориметрического определения железа с нитрозо-р-солью: оптимальный интервал значений pH, рабочая длина волны, время, необходимое для развития окраски; определение концентрации вещества.

Сущность работы

Железо (II) с нитрозо-р-солью (динатриевая соль 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты) в водных растворах образует растворимое комплексное соединение зеленого цвета. Соотношение железо : нитрозо-р-соль в комплексе составляет 1 : 1 и 1 : 2.

Реактивы и оборудование

1. Фотоколориметр КФК-2 (СФ-26, 46) или ФЭК-60.
2. Стандартный раствор железа, содержащий 10 мкг Fe в 1 мл, готовят растворением навески соли Мора с добавлением серной кислоты.
2. Нитрозо-р-соль, 1 %-й водный раствор.
3. Буферные аммонийно-ацетатные растворы со значениями pH = 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0.
4. Мерные колбы вместимостью 50 мл.

Ход работы

Влияние pH. Стандартный раствор Fe предварительно в стандартной пробирке нейтрализуют по каплям NH_4OH до $\text{pH} = 4,5-5,0$; 5 мл стандартного раствора железа помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл, приливают 20 мл буферного раствора с известным значением pH и 1 мл 1 %-го раствора нитрозо-р-соли, разбавляют раствор до метки. Через 10 мин записывают спектры поглощения растворов на спектрофотометре относительно воды. Одновременно снимают спектры контрольных растворов, содержащих все реактивы, кроме железа. На основании сравнения спектров выбирают для дальнейшей работы длину волны и значение pH.

Влияние времени. В мерную колбу вместимостью 50 мл вносят 5,0 мл стандартного раствора железа, 20 мл буферного раствора с выбранным значением pH, приливают 1 мл 1 %-го раствора нитрозо-р-соли, разбавляют до метки водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность на ФЭК-60, КФК-2 с использованием светофильтра, пропускание которого соответствует минимуму светопоглощения раствором комплекса. Измерение оптической плотности производят через 3, 5, 10, 15 и 20 мин после сливания всех растворов реактивов. Строят график зависимости оптической плотности от времени. Выбирают время, необходимое для полного развития окраски.

Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 50 мл вносят 1,0; 3,0; 5,0; 7,0; 9,0; 10,0 мл стандартного раствора железа, приливают по 20 мл буферного раствора, по 1 мл 1 %-го раствора нитрозо-р-соли, разбавляют раствор до метки. Измеряют оптическую плотность через выбранный интервал времени и при выбранном светофильтре. Строят градуировочный график. Получают контрольную задачу и находят содержание железа.

ЛИТЕРАТУРА

Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Колориметрический анализ. М., 1951.

Пешкова В. М., Громова М. И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. М., 1976.

Барковский В. Ф., Горелик С. М., Городенцева Т. Б. Физико-химические методы анализа. М., 1972.

Алесковский В. Р., Бардин В. В. Физико-химические методы анализа: Практ. руководство. Л., 1988.

Петрухин О. М. Практикум по физико-химическим методам анализа. М., 1987.

Основы аналитической химии: Практ. руководство / Под ред. Ю. А. Золотова. М., 2001.

Учебное издание

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Методические указания к лабораторным работам
по спецкурсу «Оптические методы анализа»
для студентов 4 курса дневной формы обучения

Составители

Буянова Елена Станиславовна
Емельянова Юлия Валерьевна

Редактор и корректор
Компьютерная верстка

С. Г. Галинова
Н. В. Комардина

Оригинал-макет подготовлен
в редакционно-издательском отделе УрГУ

Лицензия ИД № 05974 от 03.10.2001. Темплан 2005 г., поз. 112.
Подписано в печать 27.07.2005. Формат 60×84 $\frac{1}{16}$. Бумага офсетная.
Гарнитура Times. Уч.-изд. л. 2,6. Усл. печ. л. 2,79. Тираж 50 экз. Заказ .

Издательство Уральского университета. 620083, Екатеринбург, пр. Ленина, 51.

Отпечатано в ИПЦ «Издательство УрГУ». 620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.