

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Уральский государственный университет им.
А.М. Горького»

ИОНЦ «Экология и природопользование»

Химический факультет

Кафедра аналитической химии

СБОРНИК ЗАДАЧ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
**«ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ОБЪЕКТОВ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ**

ЕКАТЕРИНБУРГ 2008

Задачник подготовлен кафедрой аналитической химии

Составитель:

Буянова Е.С.

Емельянова Ю.В.

Уральский государственный университет

2008

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ПРЕДИСЛОВИЕ	4
ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	5
1. АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	5
1.1. МОЛЕКУЛЯРНАЯ АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В УФ- И ВИДИМОЙ ОБЛАСТЯХ СПЕКТРА	5
1.2. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ	34
1.3 ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	49
2. АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АТОМНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	51
2.1. АТОМНО-АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	53
2.2. АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	65
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	81

ПРЕДИСЛОВИЕ

Эта книга входит в учебный комплект, подготовленный кафедрой аналитической химии Уральского Государственного Университета им. А.М. Горького. Комплект включает: учебное пособие, практическое руководство для лабораторных работ и задачник.

Вопросы и задачи составлены в соответствии с программой по оптическим методам анализа для химических факультетов классических университетов. Книга содержит решения типовых задач по основным разделам курсам. Каждый раздел начинается с небольшого теоретического введения, которое содержит сведения, необходимые для самостоятельного решения задач, а также контрольные вопросы, облегчающие подготовку к сдаче коллоквиума или экзамена.

ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

К оптическим методам анализа относятся методы атомной спектроскопии, в которых основное внимание уделяется процессам испускания или поглощения света атомами и молекулярной спектроскопии, основанной на поглощении или излучении света молекулами вещества.

Некоторые примеры спектроскопических методов:

1. Атомная спектроскопия
2. Атомно-абсорбционная спектроскопия
3. Атомно-эмиссионная спектроскопия
4. Атомно-флуоресцентная спектроскопия
5. Молекулярная спектроскопия
6. Электронная спектроскопия
7. Колебательная спектроскопия
8. Масс-спектрометрия
9. Фурье-спектроскопия
10. Ядерный магнитный резонанс
11. Электронный парамагнитный резонанс

1. АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

1.1. МОЛЕКУЛЯРНАЯ АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В УФ- И ВИДИМОЙ ОБЛАСТЯХ СПЕКТРА.

Фотоколориметрический анализ (молекулярная абсорбционная спектроскопия) относится к оптическим методам анализа. Метод основан на способности вещества поглощать электромагнитное излучение оптического диапазона. Оптический спектр включает ультрафиолетовую, видимую и ИК-области. Наибольшее распространение получили фотометрические методы анализа, основанные на поглощении в видимой области спектра, т.е. в интервале длин волн 400 – 780 нм. Излучения видимой области спектра поглощают только окрашенные соединения.

Фотометрический метод анализа широко применяют для решения проблем технологического контроля; в санитарно-гигиеническом анализе для определения аммиака, нитратов, катионов различных металлов в воде; для определения витаминов в продуктах питания и т.д. Метод имеет низкий предел обнаружения ($10^{-5} - 10^{-6}$ М), относительная ошибка большинства определений 1 – 2 %.

В основе фотометрического метода анализа лежит избирательное поглощение света частицами (молекулами или ионами) вещества в растворе, при некоторых длинах волн светопоглощение происходит интенсивно, а при некоторых свет не поглощается. Поглощение квантов $h\nu$ электромагнитного излучения оптического диапазона молекулой или ионом обусловлено переходом электронов на орбитали с более высокой энергией.

Цветность как способность к поглощению определенных квантов электромагнитного излучения оптического диапазона определяется электронным строением молекулы. Обычно это связано с наличием в молекуле хромофорных групп. Конкретные хромофорные группы обуславливают возможность осуществления определенных электронных переходов.

За формирование аналитического сигнала ответственными являются в основном $d \rightarrow d^*$ - и $\pi \rightarrow \pi^*$ - переходы. $d \rightarrow d^*$ - Переходы характерны для аква-ионов и некоторых комплексных соединений d-элементов с неполностью заполненными d-орбиталями. $\pi \rightarrow \pi^*$ - Переходы свойственны молекулам органических соединений и обеспечивают их окраску, наряду с малоинтенсивными $n \rightarrow \pi^*$ - переходами. Если молекула органического соединения способна образовывать комплексы с ионами металлов, то изменение энергии $\pi \rightarrow \pi^*$ - перехода вызывает появление или изменение окраски комплекса по сравнению с исходным состоянием.

Каждая молекула обладает определенным набором возбужденных квантовых состояний, отличающихся значением энергии, поэтому интенсивно поглощаются те кванты света, энергия которых равна энергии возбуждения молекулы. Характер поглощения зависит от природы вещества, на этом

основан качественный анализ. Для количественного анализа используют зависимость светопоглощения от концентрации определяемого вещества.

Основной закон светопоглощения – закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$\lg \frac{I}{I_0} = A_\lambda = \varepsilon_\lambda lc \quad (1.1)$$

где I_0 – интенсивность первоначального излучения, падающего на объект; I – интенсивность излучения, прошедшего через объект; A_λ – оптическая плотность раствора C – концентрация, моль/л; l – толщина поглощающего слоя, см; ε_λ – молярный коэффициент светопоглощения при данной длине волны.

Молярный коэффициент светопоглощения характеризует чувствительность реакции и является постоянной величиной для данного окрашенного соединения. Для повышения чувствительности определения выбирают реакцию с максимальным значением ε . (см. справочник по аналитической химии). Значение ε для различных окрашенных соединений различны: для аква- комплексов меди и др. ε порядка 10, для аммиакатов $\varepsilon = 10^2$ - 10^3 , для органических соединений – 10^4 - 10^5 .

Молярный коэффициент поглощения раствора можно рассчитать, если приготовить серию растворов с известными концентрациями веществ и измерить оптическую плотность раствора. Коэффициент линейной регрессии зависимости $A = f(C)$ представляет собой молярный коэффициент поглощения.

Закон Бугера – Ламберта - Бера строго справедлив только для разбавленных растворов и в определенных условиях:

- постоянство состава и неизменность поглощающих частиц в растворе;
- исследуемые молекулы должны быть диспергированы до молекулярного, т.е. гомогенного уровня, они не должны рассеивать свет и взаимодействовать друг с другом;
- монохроматичность и параллельность проходящего через раствор лучистого потока небольшой интенсивности;
- постоянство температуры.

Отклонения от закона Бугера - Ламберта - Бера.

Часто наблюдаются явные и реальные отклонения от закона Бугера - Ламберта - Бера. Поэтому в сомнительных случаях необходимо экспериментальное подтверждение закона. Рассеяние и отражение от поверхности образца подобно поглощению также уменьшают интенсивность света, поэтому свет в образце должен ослабевать только из-за поглощения, но не отражения или рассеяния. Дальнейшие очевидные отклонения вызваны участием поглощающего вещества в реакциях, конкурирующих с основной, особенно с увеличением концентрации раствора (процессы ассоциации, полимеризации, комплексообразования и т.д.); а также при уменьшении концентрации раствора (процессы диссоциации, гидролиза, сольватации).

Пример: MnO_4^- ионы в водных растворах реагируют с водой по схеме:



С ростом концентрации KMnO_4 каталитические процессы разложения ускоряются, что сопровождается уменьшением концентрации MnO_4^- , вследствие чего наблюдается отклонение от основного закона светопоглощения. Поэтому при фотометрических измерениях применяют только свежеприготовленные растворы KMnO_4 невысоких концентраций.

Важно отметить, что часто наблюдаемое отклонение от закона Бугера - Ламберта - Бера связано с так называемым эффектом сита. Он обусловлен неоднородным распределением поглощающего вещества. В результате неомогенного распределения измеряемых молекул в образце образуются «дырки», через которые кванты света будут проходить без взаимодействия с поглощающим веществом (как сквозь сито). Следовательно, закон не будет выполняться.

Количественное определение вещества по светопоглощению основано на применении закона Бугера - Ламберта - Бера. Концентрацию можно определить пользуясь: методом градуировочного графика $A = f(C)$, методом сравнения или методом добавок.

Основные приемы фотометрического определения.

1. Метод градуировочного графика.

Закон Бугера - Ламберта - Бера аналитически выражается уравнением прямой зависимости A_λ от концентрации. Однако в силу химических и инструментальных причин эта линейная зависимость часто не выполняется. В таких случаях необходимо значительно увеличить число точек градуировочного графика зависимости A_λ стандартных растворов от их концентрации. Однако, даже в отсутствие нарушений линейности, нужно иметь не менее 3-4 точек, чтобы быть уверенным в надежности анализов. Недостатки метода: трудности приготовления эталонных растворов и влияние «третьих» компонентов (сами не определяются, но влияют на результаты измерения). Этот метод обладает высокой точностью, потому получил широкое применение.

2. Метод определения молярного коэффициента поглощения.

Применим к растворам, обязательно подчиняющимся основному закону фотометрии. Готовят несколько стандартных растворов ($c_{ст}$) и измеряют их $A_{см}$. Рассчитывают ε_λ по формуле $\varepsilon_\lambda = A_{см} / c_{см}$. Находят среднее арифметическое этих величин. Очень трудно определить истинное значение ε , поэтому $\varepsilon_{ср}$ лучше определить, используя табличные данные. Затем измеряют оптическую плотность исследуемого раствора и рассчитывают концентрацию вещества по формуле:

$$c = \frac{A_\lambda}{\varepsilon_\lambda} l \quad (1.2)$$

3. Метод добавок.

Сначала определяют оптическую плотность анализируемого раствора A_x с концентрацией c_x . После этого в исследуемый раствор добавляют известное количество определяемого компонента $c_{ст}$ и снова фотометрируют, измеряя $A_{x+см}$. Оптические плотности растворов равны:

$$A_x = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot c_x \text{ и } A_{x+ст} = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot (c_x + c_{ст}) \quad (1.3)$$

Поделим эти выражения и получим:

$$c_x = c_{ст} \cdot A_x / (A_{x+ст} - A_x) \quad (1.4)$$

Спектры поглощения одного и того же вещества в координатах $A - \lambda$ имеют одинаковый вид независимо от толщины слоя раствора или концентрации вещества в растворе и характеризуются максимумом при одной и той же длине волны, при которой и проводят все определения.

Анализ однокомпонентных систем.

Поглощение исследуемого раствора обычно измеряют относительно раствора сравнения, поглощение которого условно принимается равным нулю. Если раствор сравнения представляет собой чистый растворитель или так называемый «раствор контрольного опыта» (т.е. раствор, подвергнутый той же обработке и содержащий все компоненты измеряемого раствора за исключением исследуемого вещества), то такой метод измерения называют абсолютным.

С целью повышения точности молекулярного абсорбционного анализа и расширения диапазона определяемых концентраций используют дифференциальные методы. Различают метод определения высоких концентраций веществ, метод определения малых концентраций веществ и метод предельной точности. В аналитической практике наибольшее распространение получил метод определения высоких концентраций веществ. В этом методе в качестве раствора сравнения используют стандартный раствор с концентрацией c_o . Измеряемая этим методом относительная оптическая плотность исследуемого раствора $A_{отн}$ с концентрацией вещества c_x равна:

$$A_{отн} = A_x - A_o = \varepsilon(c_x - c_o), \quad (1.5)$$

где A_x и A_o – оптические плотности исследуемого раствора и раствора сравнения, измеренные абсолютным методом.

Выбор раствора сравнения является наиболее ответственной процедурой при выполнении дифференциальных измерений. Для достижения максимальной точности определения концентрации вещества следует использовать раствор сравнения, для которого значение условной оптической плотности $\varepsilon l c_o$ максимально. Точность дифференциальных определений

приближается к точности классических методов анализа, характеризующихся погрешностями 0.2-0.5%.

Анализ многокомпонентных смесей. Если полосы поглощения двух или более веществ, находящихся в одном растворе, не перекрываются, то анализ смеси сводится к определению каждого компонента в отдельности. Оптическая плотность смеси веществ A^λ определяется законом аддитивности оптических плотностей:

$$A^\lambda = \sum A_i^\lambda = l \sum \varepsilon_i^\lambda c_i, \quad (1.6)$$

где A_i^λ – парциальная оптическая плотность i -го вещества.

В случае перекрывания полос (рис.1.1) для анализа смеси используют методы, также основанные на законе аддитивности оптических плотностей. Из них наиболее известен метод Фирордта, заключающийся в измерении оптической плотности смеси при нескольких длинах волн и составлении системы уравнений, включающих неизвестные концентрации компонентов смеси. Пусть для смеси двух компонентов с концентрациями c_1 и c_2 измерены оптические плотности A_1 и A_2 при длинах волн λ_1 и λ_2 , соответственно (рис.1.1). Тогда

$$A_1 = \varepsilon_{1,\lambda_1} c_1 l + \varepsilon_{2,\lambda_1} c_2 l \quad (1.7)$$

$$A_2 = \varepsilon_{1,\lambda_2} c_1 l + \varepsilon_{2,\lambda_2} c_2 l \quad (1.8)$$

система уравнений с двумя неизвестными решается обычными приемами:

$$c_1 = (\varepsilon_{2,\lambda_2} A_1 - \varepsilon_{2,\lambda_1} A_2) / (\varepsilon_{1,\lambda_1} \varepsilon_{2,\lambda_2} - \varepsilon_{1,\lambda_2} \varepsilon_{2,\lambda_1}) l \quad (1.9)$$

$$c_2 = (\varepsilon_{1,\lambda_1} A_2 - \varepsilon_{1,\lambda_2} A_1) / (\varepsilon_{1,\lambda_1} \varepsilon_{2,\lambda_2} - \varepsilon_{1,\lambda_2} \varepsilon_{2,\lambda_1}) l \quad (1.10)$$

Ответственным моментом при использовании метода Фирордта является выбор длин волн λ_1 и λ_2 , называемых аналитическими. В качестве их можно использовать длины волн с максимальными значениями разностей коэффициентов поглощения веществ. Найденные значения λ_1 и λ_2 могут не совпадать с максимумами поглощения компонентов смеси, лежать в неудобных для измерений областях спектра (крутовосходящие, крутоспадающие участки спектральных кривых) или наблюдаться в таких областях спектра, где значения $\varepsilon_{1,\lambda}$ или $\varepsilon_{2,\lambda}$ малы и измеряются с малой точностью. Поэтому при окончательном

выборе аналитических длин волн следует учитывать факторы, обеспечивающие повышение чувствительности и точности анализа двухкомпонентных смесей.

Чтобы относительная погрешность определения концентраций компонентов $\Delta c/c$ была наименьшей, значения A_1 и A_2 должны лежать в интервале 0.1-1.0.

Метод Фирордта может быть распространен и на многокомпонентные смеси.

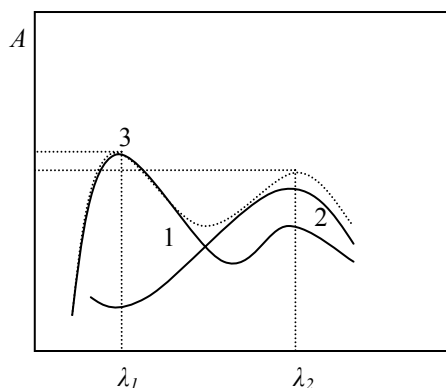


Рис.1.1. Спектр поглощения двухкомпонентной смеси: 1 – спектр компонента А; 2 – спектр компонента Б; 3 – суммарный спектр

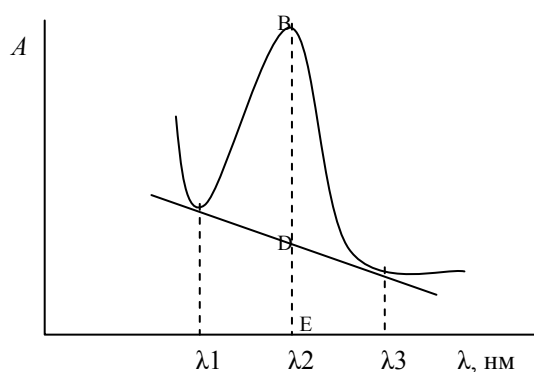


Рис.1.2. Иллюстрация метода базовой линии

Нередко в аналитической практике возникает необходимость определения одного вещества в сложной смеси, не прибегая к его выделению. Все остальные компоненты системы называют примесями, составляющими фон. В этом случае можно провести спектрофотометрический анализ без отделения примесей, используя различные методы.

1. Когда содержание определяемого вещества в смеси велико, а поглощением посторонних компонентов можно пренебречь, то содержание определяемого вещества можно рассчитать по уравнению основного закона светопоглощения:

$$C = A_{\lambda} / \varepsilon_{\lambda} l, \quad (1.11)$$

2. Если вблизи максимума поглощения определяемого вещества поглощение посторонних компонентов смеси аппроксимируется линейной зависимостью от длины волны $A = a_0 + a_1 \lambda$, концентрацию определяемого вещества можно рассчитать, используя метод базовой линии. Для этого на

кривой светопоглощения анализируемого раствора между двумя минимумами по обеим сторонам от полосы поглощения определяемого вещества проводят прямую линию (рис.1.2) и считают, что отрезок BD в выбранном масштабе равен оптической плотности определяемого вещества, а отрезок DE – оптической плотности посторонних компонентов смеси. Концентрацию определяемого вещества рассчитывают по формуле:

$$c = BD / \varepsilon l \quad (1.12)$$

3. При линейном характере поглощения посторонних компонентов от длины волны концентрацию определяемого вещества в сложной смеси можно определить методом Брайса - Швайна. Для этого измеряют оптическую плотность анализируемого раствора при трех равноотстоящих длинах волн в области максимума поглощения определяемого вещества (рис.1.2). Концентрацию определяемого вещества рассчитывают по формуле:

$$c = 2 A_{\lambda 2} - A_{\lambda 1} - A_{\lambda 3} / (2\varepsilon_{\lambda 2} - \varepsilon_{\lambda 1} - \varepsilon_{\lambda 3})l \quad (1.13)$$

Исследование химических систем спектрофотометрическими методами. Характерное поглощение света частицами в растворах открывает широкие возможности для изучения химических систем. Все они основаны на сдвиге химического равновесия под влиянием различных факторов и изменении вследствие этого оптических характеристик растворов. Спектрофотометрические измерения позволяют определять: число поглощающих компонентов смеси; состав образующихся в растворах соединений; константы химических равновесий, в том числе константы диссоциации и константы устойчивости комплексных соединений.

Определение числа компонентов. Знание числа поглощающих частиц необходимо при изучении химических равновесий и при выборе метода анализа объекта.

Существует ряд простых тестов на однокомпонентные системы. Если система однокомпонентная, то должны выполняться следующие условия:

1. Отношение оптических плотностей одного и того же раствора при любых двух длинах волн постоянно для всех остальных растворов исследуемой системы:

$$A_{\lambda 1} / A_{\lambda 2} = \varepsilon_{\lambda 1} / \varepsilon_{\lambda 2} = \text{const} \quad (1.14)$$

2. Отношение оптических плотностей двух растворов при любой длине волны постоянно:

$$A_{1, \lambda} / A_{2, \lambda} = c_1 / c_2 = \text{const} \quad (1.15)$$

3. В координатах $\lg A - \lambda$ спектры любых двух растворов сдвинуты относительно друг друга по оси ординат на постоянную величину:

$$\lg A_{1, \lambda} - \lg A_{2, \lambda} = \lg c_1 - \lg c_2 \quad (1.16)$$

Следовательно, эти кривые должны совпадать при наложении.

Разработаны тесты для двух-, трех- и четырехкомпонентных систем.

Для более строгой оценки числа компонентов в фотометрируемой системе привлекают методы матричной алгебры.

Исследование кислотно-основных равновесий. Определение констант химических и, в частности, кислотно-основных равновесий методом молекулярной абсорбционной спектроскопии основывается на использовании закона действующих масс, основного закона светопоглощения и закона аддитивности оптических плотностей. Для получения надежных результатов оптическую плотность необходимо измерять в широком диапазоне длин волн, так как полосы поглощения молекулярной и ионизированной форм находятся в различных областях спектра (рис.1.3).

С увеличением рН раствора интенсивность полосы поглощения молекулярной формы (НА) уменьшается, а интенсивность полосы поглощения ионизированной формы (А) возрастает. Спектры поглощения эквимольных растворов с различным соотношением НА и А обычно пересекаются в изобестической точке. В этой точке коэффициенты поглощения молекулярной и ионизированной форм равны.

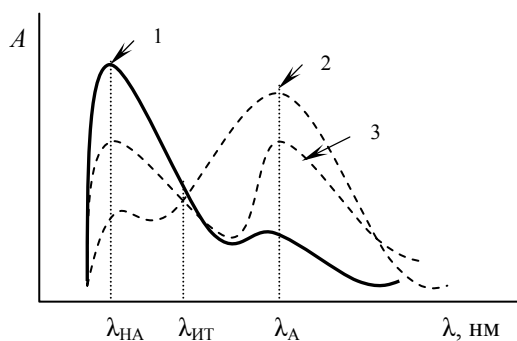


Рис.1.3.Спектры поглощения эквимольных растворов кислоты НА: 1- молекулярная форма НА; 2- ионизированная форма А⁻; 3- смесь молекулярной и ионизированной форм

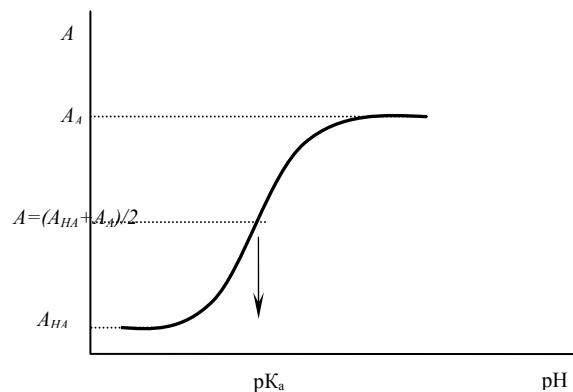


Рис.1.4. Зависимость оптической плотности раствора кислоты НА от рН при длине волны, отвечающей максимуму полосы поглощения ионизированной формы

Используя результаты абсорбционных и рН-метрических измерений, константу диссоциации кислоты НА рассчитывают по формуле:

$$K_a = (A - A_{HA}) \cdot 10^{-pH} / (A_A - A) \quad (1.17)$$

где A_{HA} , A_A – оптические плотности растворов, содержащих формы НА и А; A – оптическая плотность раствора, содержащего молекулярную и ионизированную формы.

Константу диссоциации можно определить графическим методом на основании изучения зависимости оптической плотности растворов при выбранной длине волны от величины их рН. Из уравнения (1.17) в результате преобразований получим:

$$A = (A_{HA} \cdot 10^{-pH} + A_A \cdot 10^{-pK_a}) / (10^{-pH} + 10^{-pK_a}) \quad (1.18)$$

Функция (1.18) является монотонной, непрерывной и имеет точку перегиба при $A = (A_{HA} + A_A)/2$ и две асимптоты $A = A_{HA}$ и $A = A_A$ (рис.1.4). В точке перегиба $[НА] = [А]$ и $pH = pK_a$. Таким образом, опустив перпендикуляр из точки перегиба кривой $A = f(pH)$ на ось абсцисс, можно найти значение pK_a (рис.1.4).

Исследование комплексных соединений. Метод молекулярной абсорбционной спектроскопии широко используется для исследования комплексных соединений: установление состава комплексов и определения констант их устойчивости.

Метод изомолярных серий заключается в приготовлении серии растворов с переменными концентрациями металла c_M и лиганда c_L , при этом их суммарная концентрация в растворе остается одной и той же, т.е. $c_M + c_L = \text{const}$. Измеряют оптические плотности приготовленных растворов и строят график зависимости оптической плотности от молярной доли лиганда α_L в растворе (рис.1.5). Максимальным поглощением обладает тот раствор, в котором соотношение концентраций компонентов отвечает их стехиометрическому соотношению в комплексе. Чем менее устойчив комплекс, тем более сглажен максимум на кривой.

Метод молярных отношений. В этом методе готовят серию растворов с постоянной концентрацией одного из компонентов (обычно иона металла) и переменной концентрацией другого. Измерив поглощение приготовленных растворов, строят график зависимости оптической

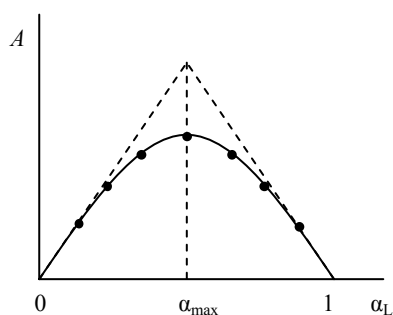


Рис.1.5. Зависимость оптической плотности от состава изомолярного раствора

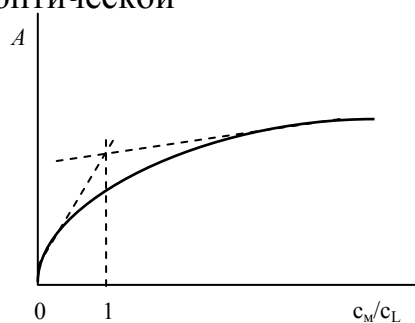


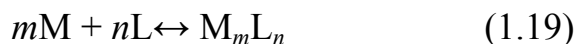
Рис.1.6. Исследование комплексообразования методом молярных отношений

плотности от молярного соотношения компонентов в растворе (рис.1.6.). Полученную кривую называют кривой насыщения. Абсцисса точки пересечения двух касательных (пунктирные линии) отвечает молярному соотношению компонентов в комплексе. Горизонтальный участок кривой позволяет рассчитать коэффициент молярного поглощения.

Константу устойчивости можно рассчитать по отклонениям экспериментальной кривой от касательных.

Метод отношения наклонов используют для определения состава малоустойчивых комплексов. В данном методе используется допущение, что в присутствии большого избытка одного компонента второй компонент

практически полностью связан в комплекс. Если в избытке находится лиганд L, то для реакции комплексообразования:



можно записать, что

$$A = \varepsilon/[M_mL_n] = \varepsilon l c_M / m \quad (1.20)$$

т.е. A линейно зависит от c_M .

В избытке металла оптическая плотность линейно зависит от c_L :

$$A = \varepsilon/[M_mL_n] = \varepsilon l c_L / n \quad (1.21)$$

Отношение углов наклона прямых равно отношению M и L в комплексе:

$$\varepsilon l / m : \varepsilon l / n = n : m \quad (1.22)$$

Решение типовых задач

Пример 1. Светопропускание исследуемого раствора равно 80%.

Вычислить оптическую плотность этого раствора.

Решение. Вычисление проводится по формуле:

$$A = -\lg T = -\lg 0.8 = 0.097$$

Пример 2. Коэффициент молярного поглощения $KMnO_4$ при длине волны 546 нм равен 2420. Оптическая плотность исследуемого раствора в кювете толщиной слоя 2 см равна 0.80. Чему равен $T(KMnO_4/Mn)$, г/см³?

Решение. Можно вычислить молярную концентрацию из уравнения:

$$c(KMnO_4) = \frac{0.8}{2420 \times 2} = 1.65 \times 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

$$T(KMnO_4 / Mn) = \frac{c(KMnO_4) \times M(Mn)}{100} = \frac{1.65 \times 10^{-4} \times 55}{1000} = 9.08 \times 10^{-6} \text{ г/см}^3,$$

где $c(KMnO_4)$ – молярная концентрация раствора, $M(Mn)$ – молярная масса марганца.

Пример 3. Рассчитать минимально определяемую массу (в мг) железа (III) по реакции с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде при использовании кюветы с толщиной слоя 5 см; объем окрашенного раствора равен 5.0 см³; коэффициент молярного поглощения равен 4000; минимальная оптическая плотность, измеряемая прибором, составляет 0.01.

Решение. Минимально определяемую концентрацию можно определить из уравнения

$$C_{\min} = \frac{A}{\varepsilon l},$$

подставив в него данные из условия задачи:

$$C_{\min} = \frac{0.011}{4000 \times 5} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ моль / дм}^3$$

Минимальную навеску определяют по уравнению $m = nM$, где m – масса вещества, г; M – молярная масса данного вещества, г/моль; n – число молей вещества; $n = CV$, отсюда

$$m_{\min}(Fe^{3+}) = 55.85 \times 5 \cdot 10^{-7} \times 5 \cdot 10^{-3} = 1.396 \cdot 10^{-4} \text{ мг}$$

Пример 4. Навеску стали 0.2500 г растворили в смеси кислот. Раствор разбавили в мерной колбе вместимостью 100.0 см³. К 25.0 см³ полученного раствора добавили для определения титана пероксид водорода, фосфорную кислоту, разбавили до 50.0 см³. Оптическая плотность полученного желтого раствора равна 0.220. К другой порции 25.0 см³ добавили раствор, содержащий 0.2000 мг титана, и обработали аналогично первому раствору. Оптическая плотность этого раствора оказалась равной 0.500. Чему равна массовая доля титана в стали?

Решение. В данном случае для определения массы титана использован метод добавок. В соответствии с основным законом светопоглощения можно записать два уравнения:

$$A_x = \varepsilon C_x l; \quad A(X + C_{см}) = \varepsilon (C_x + C_{см}) l$$

Поскольку ε и l не изменяются при измерениях первого и второго растворов, можно определить C_x (фактически это будет число, показывающее, сколько миллиграммов титана содержится в анализируемой пробе):

$$\frac{0.220}{0.500} = \frac{C_x}{C_x + 0.20}; \quad C_x = 0.1571 \text{ мг}$$

Поскольку для анализа взята аликвотная часть, равная 1/4 от всей пробы, содержание титана равно $m(Ti) = 0.1571 \times 4 = 0.6290$ мг.

Массовую долю титана можно определить из пропорций:

$$0.2500 \cdot 10^3 - 100\%$$

$$0.6290 - W_{Ti} \quad W_{Ti} = \frac{0.6290 \times 100}{250} = 0.25\%$$

Пример 5. Для определения никеля в катализаторе гидрирования жиров навеску катализатора, равную 0.2150 г, растворили, довели до метки в мерной колбе вместимостью 200.0 см³. К 10.0 см³ этого раствора добавили тартрата калия-натрия, аммиак, персульфат аммония, диметилглиоксим, подогрели в течение 5 минут, охладили. По градуировочному графику определили, что в анализируемом растворе содержится 2.1000 мг никеля. Определить массовую долю никеля в катализаторе.

Решение. По результатам измерений найдено, что в 1/20 части пробы содержится 2.1000 мг никеля. Следовательно, во всей пробе содержание никеля равно

$$m_{Ni} = 20 \times 2.1 = 42 \text{ мг}$$

Массовую долю никеля можно определить из пропорции:

$$215 \text{ мг} - 100\%$$

$$42 \text{ мг} - W_{Ni} \quad W_{Ni} = \frac{42 \times 100}{215} = 19.53\%$$

Задачи

1. Переведите данные измерения пропускания в оптические плотности:

а) 19.4%; б) 0.863; в) 27.2%; г) 4.51%; д) 0.1000; е) 79.8%

2. Пользуясь приведенными данными, рассчитайте недостающие в таблице величины:

Оптическая плотность А	Молярный коэффициент поглощения ε	Толщина слоя, см	концентрация
0.547		1.00	3.64*10 ⁻⁵ М
	3688	2.50	6.51 мкг/мл (мол. масса 200)
0.229	2.96*10 ³		3.86*10 ⁻⁵ М

0.477	6121	1.00	М
0.581	$4.27 \cdot 10^3$	1.50	мкг/мл (мол. масса 254)

3. Пропускание раствора с концентрацией 10 мкг/мл вещества, измеренное в кювете длиной 1.3 см равно 22%. Рассчитайте коэффициент поглощения вещества.

4. Пропускание раствора KMnO_4 с концентрацией 4.48 мкг/мл⁻¹, измеренное в кювете длиной 1 см при 520 нм, равно 0.309. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения.

5. Какое соединение - $\text{Co}(\text{SCN})_4$ ($\epsilon_{620}=10^3$) или $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ($\epsilon_{530}=10$) следует выбрать для определения «следов» ($\sim 10^{-4}$ моль/л) кобальта (II)?

6. Определить содержание меди (%) в 10 граммах образцах, 1.0000 грамм которого растворили в мерной колбе вместимостью 100.0 мл. Оптическое поглощение полученного раствора в кювете с толщиной слоя 3 см составило 0.675, а $\epsilon=4.5 \cdot 10^4$.

7. Пропускание раствора с концентрацией 3.7500 мг в 100.0 мл, измеренное в кювете длиной 1.50 см при 480 нм, равно 39.6%. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения этого вещества.

8. Молярный коэффициент поглощения комплекса висмута (III) с тиомочевинной равен $9.3 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 470 нм.

а) какова оптическая плотность $6.2 \cdot 10^{-5}$ М раствора комплекса, измеренная при 470 нм в кювете длиной 1 см?

б) каково пропускание этого раствора в процентах?

с) какова должна быть концентрация комплекса в растворе, чтобы оптическая плотность равнялась найденной в п.(а) при 470 нм и толщине слоя 5 см?

9. Молярный коэффициент поглощения комплекса FeSCN^{2+} при 580 нм (в максимуме поглощения) равен $7.0 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Рассчитайте:

- a) оптическую плотность $2.5 \cdot 10^{-5}$ М раствора комплекса, измеренную при 580 нм в кювете длиной 1 см,
- b) оптическую плотность раствора с концентрацией в два раза большей, чем в п.(a),
- c) пропускание растворов с концентрацией, указанной в п.(a) и (б),
- d) оптическую плотность раствора с концентрацией в два раза меньшей, чем в п.(a).

10. К аликвотной части 25.0 мл раствора, содержащего 3.8000 мкг/мл железа (III), добавили избыток KSCN и разбавили до конечного объема 50.0 мл. Какова оптическая плотность полученного раствора, измеренная при 580 нм в кювете длиной 2.50 мл? Молярный коэффициент поглощения равен $7.00 \cdot 10^3$ л·см⁻¹·моль⁻¹.

11. Цинк (II) с лигандом L образует продукт, сильно поглощающий при 600 нм. При пятикратном и большем избытке L оптическая плотность зависит только от концентрации катиона. Ни цинк (II), ни L не поглощают при 600 нм. Оптическая плотность раствора, содержащего $1.6 \cdot 10^{-4}$ М цинка (II) и $1.0 \cdot 10^{-3}$ М L, измеренная в кювете длиной 1 см при 600 нм, равна 0.464.

Рассчитайте:

- a) пропускание этого раствора в процентах;
- b) пропускание этого раствора в процентах при толщине слоя 2.50 см;
- c) толщину слоя, необходимую для уравнивания оптической плотности раствора (a) с оптической плотностью раствора с концентрацией комплекса $4.0 \cdot 10^{-4}$ М и толщиной слоя 3 см.

12. Рассчитайте средний молярный коэффициент поглощения ε (л·см⁻¹·моль⁻¹), для кислых и водных растворов KMnO₄ при $\lambda=528$ нм по следующим значениям молярной концентрации c и оптической плотности A растворов ($l=1.0$ см).

C , моль/л	$1 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$3.5 \cdot 10^{-4}$
A	0.24	0.36	0.48	0.60	0.72	0.84

13. Молярный коэффициент поглощения KMnO_4 при $\lambda=546$ нм равен 2420. Оптическая плотность исследуемого раствора в кювете толщиной слоя 2 см равна 0.80. Чему равен $T_{\text{KMnO}_4/\text{Mn}}$, г/см³?

14. Рассчитайте минимальную определяемую массу (мг) железа (III) по реакции с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде при использовании кюветы с толщиной слоя 5 см, объем окрашенного раствора $V=5.0$ см³, молярный коэффициент поглощения равен 4000, минимальная оптическая плотность, измеряемая прибором, составляет 0.01.

15. Молярный коэффициент поглощения лекарственного препарата ретинола ацетата ($\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_2$) в спиртовом растворе равен $\varepsilon=50900$ при $\lambda=326$ нм. Рассчитайте оптимальную концентрацию в г/л ретинола ацетата в спиртовом растворе, если $l=1$ см.

16. Вычислите молярный коэффициент поглощения комплекса меди, если оптическая плотность раствора, содержащего 0.4000 мг меди в 250.0 мл при $l=1$ см равна 0.150.

17. Молярный коэффициент поглощения свинца с дитизоном при $\lambda=485$ нм равен $6.8 \cdot 10^4$. Чему равна оптическая плотность раствора, содержащего 3.0000 мкг PbO_2 в 5 см³ при измерении в 1-сантиметровой кювете?

18. Навеску стали 0.2500 г растворили в смеси кислот, раствор разбавили в мерной колбе вместимостью 100.0 мл. К 25.0 мл полученного раствора добавили для определения титана пероксид водорода, фосфорную кислоту, разбавили до 50.0 мл. Оптическая плотность, полученного желтого раствора равна 0.220. К другой порции 25.0 мл добавили раствор, содержащий 0.2000 мг титана, и обработали аналогично первому раствору. Оптическая плотность этого раствора оказалась равна 0.5000. Чему равна массовая доля титана в стали?

19. Рассчитать концентрацию Fe(III) в исследуемом растворе по следующим данным фотометрического определения его с сульфосалициловой кислотой (при 416 нм) и кювете 2 см (исследуемый и стандартный раствор подготавливали для фотометрирования в одинаковых условиях). Стандартный

раствор с концентрацией 2.0 мг/л имел оптическую плотность 0.285; раствор с концентрацией 4.0 мг/л – 0.56. Оптическая плотность исследуемого раствора равнялась 0.45. Рассчитать молярный коэффициент светопоглощения окрашенных растворов, полученных при данных условиях.

20. Рассчитать концентрацию раствора, содержащего Fe(III), по следующим данным и условиям фотометрического определения. К 1.0 мл раствора добавлен ацетон, раствор роданида аммония и вода до 100.0 мл. Фотометрирование проводилось в кювете 2 см. Оптическая плотность (при 480 нм) окрашенного раствора равнялась 0.75. Молярный коэффициент светопоглощения при данных условиях равняется 14000.

21. Из 1.0000 г руды получено (после отделения SiO_2 , выделения фосфата алюминия и растворения последнего в азотной кислоте) 200 мл азотнокислого раствора, содержащего фосфат-ионы.

К 20.0 мл этого раствора добавлен молибдат аммония, ванадат аммония и вода до 50.0 мл. Полученный раствор желтого цвета фотометрировали с синим светофильтром (400-480 нм). Оптическая плотность этого раствора (в кювете 2 см) равнялась 0.64.

К 20 мл стандартного раствора KH_2PO_4 , содержащего 0.0250 мг фосфора в 1.0 мл, добавили раствор молибдата аммония и воды до 50.0 мл. Оптическая плотность этого раствора равна 0.60 (при кювете 2 см).

Рассчитать содержание фосфора в руде.

22. Рассчитать концентрацию урана (VI) и урана (IV) в концентрированном растворе фосфорной кислоты по следующим данным.

Молярный коэффициент светопоглощения при 410 нм для урана (IV) равен 2.0, а для урана (VI) – 11; при 630 нм этот коэффициент равен для урана (IV) – 330, а для урана (VI) – 0.

При измерении исследуемого раствора найдены оптические плотности при 410 нм – 0.50, а при 630 нм – 0.80. Применялась кювета 1 см.

23. Рассчитать процентное содержание марганца в стали по следующим данным, полученных при указанных условиях.

Навеску стали 0.2000 г растворили в азотной кислоте. Затем марганец окислили персульфатом аммония (в присутствии Ag^{2+}). К раствору добавили фосфорную кислоту и раствор разбавили до 200.0 мл. Фотометрирование проводилось сравнением со стандартным и нулевым раствором, дифференциальным методом. Стандартный раствор содержал 20 мг Mn в 1 литре. Нулевым раствором был 0.0050 н. раствор KMnO_4 (т.е. раствор, содержащий $0.005 \cdot 54.9 \cdot 1000 / 5 = 55$ мг Mn/л); для этого раствора $D=0$ при полностью открытой диафрагме (отсчет по левому окну колориметра ФЭК-М). По отношению к нулевому раствору $D'_{\text{ст}}=0.28$; $D'_x=0.15$.

24. При колориметрическом титровании Fe^{3+} в присутствии салициловой кислоты 0.1000 н. раствором Na-ЭДТА при pH=2.4 были получены следующие данные:

V, мл	0	2.0	4.0	6.0	8.0
D_{525}	0.71	0.45	0.19	0	0

Рассчитать количество Fe^{3+} в растворе.

25. Пропускание раствора с концентрацией вещества 3.2000 мг Al в 100.0 мл, измеренное при 480 нм в кювете с $l=2$ см, равно 34.6%. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения этого вещества.

26. Коэффициент молярного поглощения комплекса $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ при 580 нм равен $6 \cdot 10^3$. Рассчитайте оптическую плотность $3 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ раствора комплекса, измеренную при 580 нм в кювете с $l=2$ см.

27. Коэффициент молярного поглощения комплекса бериллия с ацетилацетоном в CHCl_3 при 290 нм равен 30000. Какое минимальное содержание бериллия (в %) можно определить в навеске 1.0000 г, растворенной в 50.0 мл в кювете с $l=5$ см, если минимальное значение оптической плотности, которое с удовлетворительной точностью можно измерить на ФЭК-М, равно 0.02?

В окрашенном соединении соотношение бериллия и ацетилацетона равно 1:1.

28. Навеску стали 1.2000 г растворили в кислоте и разбавили раствор водой до 50.0 мл. Из 5.0 мл этого раствора после соответствующей обработки было получено 100.0 мл окрашенного раствора. Оптическая плотность этого раствора оказалась равной 0.12. Из стандартного раствора, содержащего 0.1124 г. $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 100.0 мл раствора, были отобраны указанные ниже объемы и после обработки фенилгидразином и разбавлении до 100.0 мл получены следующие оптические плотности:

V, мл	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
Оптическая плотность	0.05	0.11	0.16	0.21	0.25

Вычислить массовую долю молибдена в стали (в %).

29. Для определения меди в сплаве из навески 0.3000 г после растворения и обработки аммиаком было получено 250.0 мл окрашенного раствора, оптическая плотность которого в кювете с толщиной слоя 1 см была 0.250. Определить массовую долю меди в сплаве (в %); коэффициент молярного поглощения аммиаката меди равен 400.

30. Коэффициент молярного поглощения окрашенного комплекса никеля с α -бензоилдиоксимом при 406 нм равен 12500. Какую минимальную концентрацию никеля (в мг/мл) можно определить фотометрически в кювете с $l=0.5$ см, если минимальная оптическая плотность, регистрируемая прибором, равна ≈ 0.02 ?

31. При фотоколориметрическом определении Fe методом сравнения оптическая плотность стандартного раствора, содержащего 0.1750 мг Fe^{3+} равна 0.248. Какова массовая доля железа в руде, если навеску ее, равную 0.2000 г., растворили в 100.0 мл; для анализа отобрали 0.5 мл раствора, оптическая плотность полученного раствора после добавления всех реактивов равна 0.200?

32. Коэффициент молярного поглощения комплексного соединения алюминия с ализарином ϵ равен $1.6 \cdot 10^4$ при $\lambda=485$ нм. Какую кювету следует выбрать для фотометрирования, чтобы оптическая плотность раствора была не менее 0.3 при содержании алюминия 10^{-5} моль/дм³ в фотометрируемом растворе?

33. Коэффициент молярного поглощения свинца с дитизоном при $\lambda=485$ нм равен $6.8 \cdot 10^4$. Чему равна оптическая плотность раствора, содержащего 3.0000 мкг PbO_2 в 5.0 см^3 при измерении в 1-сантиметровой кювете?

34. Для фотометрического определения молибдена в минерале с дитиолом приготовлен стандартный раствор молибдата аммония растворением 0.1000 г его в 500.0 см^3 . Аликвотные части раствора после обработки реактивом и доведении объема до 50.0 см^3 отфотометрированы. Данные измерения приведены:

V, см^3	0.5	1.0	1.5	2.0
A	0.231	0.465	0.690	0.940

Определить содержание MoO_3 в минерале, если для анализа взята навеска 0.2400 г, растворена в 100.0 см^3 . К аликвотной части ее, равной 10.0 см^3 , прибавлен тот же реактив, объем доведен до 50.0 см^3 . Оптическая плотность такого раствора будет равна 0.510.

35. Для определения в сточной воде суммарного содержания тяжелых металлов (свинец, медь, кадмий и т.д.) их извлекают из воды в виде дитизонатных комплексов четыреххлористым углеродом, далее, после удаления избытка дитизона, обрабатывают солью Hg^{2+} для перевода в дитизонат ртути, который фотометрируют. Оптическая плотность дитизоната ртути, полученного обработкой 500.0 см^3 воды, равна 0.110 при $\lambda=485$ нм. 500.0 см^3 стандартного раствора, содержащего $2.0 \text{ см}^3 \text{ Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с $T=0.00001542 \text{ г/см}^3$, провели через все стадии анализа аналогично исследуемому раствору. Оптическая плотность его оказалась равной 0.280. Каково суммарное содержание тяжелых металлов в сточной воде (в моль/ дм^3)?

36. Для определения в сточной воде висмута (в мг/ дм^3) пробу ее 10.0 см^3 поместили в мерную колбу вместимостью 50.0 см^3 , подкислили разбавленной азотной кислотой, прибавили раствор висмута-1 (реагент на висмут), довели до метки водой. Оптическая плотность полученного раствора при $\lambda=440$ нм в кювете с $l=2 \text{ см}$ оказалась равной 0.150. Оптическая плотность стандартного раствора, полученного обработкой $1.0 \text{ см}^3 10^{-4} \text{ М}$ раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в

аналогичных условиях, равна 0.2000. Каково содержание висмута в воде? Не превышает ли оно ПДК, равную 0.5000 мг/дм³?

37. Из 1.0 мл раствора $ZnCl_2$ с $T_{ZnCl_2/Zn}=1$ мкг/мл цинк проэкстрагировали 10.0 мл четыреххлористого углерода. Оптическая плотность экстракта при 535 нм равна 0.408 в 3-сантиметровой кювете. К другой порции раствора $ZnCl_2$, также равной 1.0 мл, прибавили 10.0 мл пробы анализируемой воды, проделали все операции. Оптическая плотность экстракта оказалась равной 0.624. Определить содержание цинка в воде (в мг/л).

38. Для построения градуировочного графика с целью определения ионов NO_3^- в воде использовали стандартный раствор KNO_3 с $T(KNO_3/NO_3^-)=0.0100$ мг/см³. Пробы в интервале 0.1 – 0.8 см³ обработали необходимыми реактивами, прибавили 0.1% раствор хромотроповой кислоты, довели до объема 10.0 см³ концентрированной серной кислотой и измеряли оптическую плотность в трехсантиметровой кювете. Результаты измерений представлены ниже:

V, см ³	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8
A	0.100	0.202	0.318	0.603	0.802

2.5 см³ анализируемой воды провели через все стадии анализа, как и стандартный раствор; оптическая плотность этого раствора оказалась равной 0.550. Определить содержание ионов NO_3^- в анализируемой воде (мг/дм³), во сколько раз концентрация ионов NO_3^- ниже ПДК, которая равна 10 мг/дм³?

39. Образец стали содержит 0.5% кремния. Какую навеску стали (г) следует растворить в 100.0 мл, чтобы, отобрав 25.0 мл этого раствора в колбу на 50.0 мл, получить раствор β -кремнемолибденовой гетерополикислоты $H_4SiMo_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ ($\varepsilon=2.2 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹ при $\lambda=400$ нм), поглощение которого в кювете с $l=1.0$ см отвечало бы минимальной погрешности фотометрических измерений ($A_{opt}=0.434$)?

40. В результате погрешности, допущенной при градуировке шкалы пропускания спектрофотометра, величина пропускания дистиллированной воды оказалась равной 92%. Измеренное на этом спектрофотометре

пропускание анализируемого раствора равно 41.5%. Каково истинное значение пропускания этого раствора?

41. Содержание антрацена в растворе определяли по его поглощению при $\lambda=253$ нм. Относительная оптическая плотность стандартного раствора, содержащего 35 мг/л антрацена, равна 0.412. У анализируемого раствора эта величина равна 0.396. В кювете сравнения в обоих случаях находился раствор с содержанием антрацена 30 мг/л. Вычислите концентрацию (мг/л) антрацена в анализируемом растворе.

Вопросы:

1. Укажите, какое из нижеперечисленных выражений характеризует связь между коэффициентом пропускания (Т, %) и оптической плотностью (А):

1) $A = 2 - \ln T$; 2) $A = 2 - \lg T$; 3) $A = -\lg T$; 4) $A = 2 \cdot \lg T$

2. Какой фактор не влияет на молярный коэффициент поглощения?

- a) температура
- b) длина волны проходящего света
- c) концентрация раствора
- d) природа вещества

3. Укажите, в каких случаях сохраняется линейная зависимость оптической плотности от концентрации:

- a) состав анализируемого вещества с разбавлением не изменяется
- b) при разбавлении раствора происходит гидролиз определяемого вещества
- c) при разбавлении раствора происходит диссоциация определяемого вещества, например, $\text{Fe}(\text{SCN})_3 \leftrightarrow \text{Fe}(\text{SCN})_2^+ + \text{SCN}^-$
- d) с изменением pH раствора происходит смещение равновесия, например, $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$.

4. Можно ли по цвету вещества предсказать его спектр поглощения в видимой и УФ- области? И наоборот – можно ли по спектру вещества предсказать его цвет? Приведите примеры для обоснования своего ответа.

5. Некоторое вещество имеет один максимум поглощения при 380 нм.

Какой цвет оно может иметь? Рассмотрите случаи разной формы спектра.

6. Комплекс иона Fe^{2+} с органическим лигандом 1,10-фенантролином имеет красный цвет и применяется для количественного определения ионов железа(II) в водном растворе (максимум поглощения при 510 нм). Какой цвет будет иметь небо в яркий солнечный день, если смотреть на него через интерференционный фильтр, который пропускает почти монохроматический свет при 510 нм с шириной полосы пропускания 5 нм? Почему через этот фильтр не удастся разглядеть предметы в комнате?

7. Обсудите возможности применения метода спектрофотометрии в видимой и УФ-области для качественного анализа химических соединений и их смесей. Возможно ли применить этот метод, например, для анализа смеси алифатических спиртов? Смесей алифатических кетонов? Отличить растворы нафталина и антрацена? Приведите другие примеры.

8. Что вы можете сказать об использовании метода спектрофотометрии в видимой и ультрафиолетовой области для анализа примесей в веществе? Можно ли таким способом определить процентное содержание воды в спирте? От чего зависит чувствительность этого метода и как ее можно повысить? Приведите другие примеры.

9. Для количественного определения не слишком разбавленных водных растворов солей Sm^{3+} можно использовать оптическое поглощение этих солей, которое проявляется в виде очень узкой (менее 5 нм) линии в спектре при 401 нм. Какова может быть причина ошибки при анализе этих ионов указанным методом? Как следует записывать спектр этого вещества для получения корректных результатов?

10. В спектре поглощения гептана в области 240 – 280 нм регистрируется ряд полос ($A \leq 0.3$) из-за примесей ароматических углеводородов. Что можно предпринять (и в каких случаях это необходимо), чтобы изучить оптическое поглощение конкретного вещества в растворе гептана именно в этой области?

11. Почему при записи спектров в ультрафиолетовой и видимой области практически не используют такой распространенный в ИК-спектроскопии прием, как вычитание полос поглощения растворителя путем помещения чистого растворителя в кювету сравнения?

12. Почему практически все современные спектрофотометры двулучевые?

13. Ваш образец слегка мутный, отфильтровать его не удастся. Как это может отразиться на его спектре поглощения в видимой и ультрафиолетовой области? Какие меры можно предпринять, чтобы этот спектр улучшить?

14. У спектрофотометра, на котором вы работаете, сбита настройка шкалы длин волн, а вы об этом не знаете. Например, в области 600 – 700 нм прибор завышает все показания на 10 – 15 нм, а в области 250 – 300 нм – занижает на 5 – 6 нм. Каковы могут быть последствия этого незнания? Что можно предпринять, если у вас появились такие подозрения?

15. В ИК-спектрометрах кювета с образцом, как правило, расположена между источником излучения и монохроматором, и это весьма облегчает работу с нестандартными образцами; например, можно использовать различные громоздкие держатели образцов и при этом не закрывать крышку кюветного отделения. В то же время в спектрофотометрах, работающих в УФ и видимой области, кювета с образцом обычно располагается между монохроматором и приемником излучения; при этом крышка кюветного отделения должна быть плотно закрыта (иначе прибор не будет работать). В чем причина такого различия и как оно сказывается на практической работе с указанными приборами?

16. Чем будут отличаться спектры поглощения соединения в УФ- и видимой области при их записи на приборе, дающем линейную развертку по длинам волн, и на приборе, дающем линейную развертку по волновым числам?

17. Дайте определения, и поясните следующие термины: спектр, интенсивность излучения, длина волны, волновое число, спектральная ширина линии, поглощение, испускание, основное состояние, возбужденное состояние.

18. Дайте классификацию методов спектрального анализа (по изучаемым объектам, по характеру взаимодействия электромагнитного излучения с веществом, по используемой области электромагнитного спектра, по природе энергетических переходов).

19. Какие условия следует соблюдать, чтобы при фотометрировании растворов аммиаката меди (II) получить линейную зависимость $A-c_{Cu}$.

20. Оптические плотности трех исследуемых растворов равны 0.10; 0.44; 0.80. В каком случае относительная ошибка измерения будет наименьшей?

21. Как изменится оптическая плотность и пропускание раствора при увеличении толщины светопоглощающего слоя?

22. При определении никеля с диметилглиоксимом можно использовать методы прямой и дифференциальной фотометрии. Какой метод предпочтительнее, если исследуемый раствор имеет оптическую плотность >1.0 ?

23. Представьте графически зависимости: а) $A=f(c)$; $T=f(c)$; $\epsilon=f(c)$; б) $A=f(l)$; $T=f(l)$; $\epsilon=f(l)$.

24. На рис.1.7. приведены электронные спектры поглощения трех растворов вещества В различной концентрации ($c_1 < c_2 < c_3$). Обозначьте оси координат на рисунках.

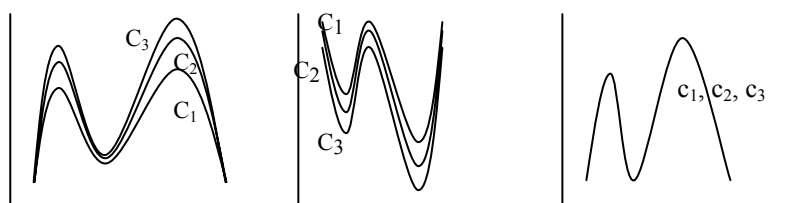


Рис. 1.7. Электронные спектры поглощения соединения В.

25. Какой из графиков, приведенных на рис.1.7., отвечает основному закону светопоглощения?

26. Выведите уравнение, связывающее пропускание смеси веществ с парциальными пропусканиями каждого компонента смеси.

27. Какие фотометрические реакции используются для определения Si, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu? Укажите условия их проведения и изобразите формулы фотометрируемых соединений.

28. Как выбрать оптимальную длину волны для проведения фотометрического анализа, если в спектре поглощения наблюдается несколько максимумов?

29. Фотометрическое определение P_2O_5 в виде фосфомолибденово-ванадиевой кислоты выполняют при $\lambda=400$ нм. Используемые реагенты – смесь метаванадата и молибдата аммония – поглощают в этой же области длин волн. Как в этом случае выбирают условия фотометрирования.

30. В каких единицах выражается коэффициент поглощения, если концентрация выражена в мкг/мл?

31. Какие преимущества дает преобразование спектральных кривых дифференцированием (первая, вторая и последующие производные оптической плотности по частоте или длине волны)?

32. Перечислите основные причины погрешностей в спектрофотометрии?

33. В чем заключаются метод сравнения и градуировочного графика? Почему при серийных определениях целесообразнее использовать метод градуировочного графика?

34. В каких случаях для определения содержания элементов целесообразно использовать метод добавок?

35. Укажите физический смысл молярного коэффициента поглощения:

- a) спектральная плотность внешнего поля излучения;
- b) величина, определяющая скорость излучения в диэлектрике;
- c) убыль интенсивности излучения на единицу длины пути;
- d) вероятность перехода из основного в возбужденное состояние.

36. Назовите критерий разрешения двух спектральных линий:

- a) положение максимумов отличается на 1 нм;
- b) положение максимумов отличается на 10 нм;

- c) глубина провала между ними составляет 20% высоты максимумов;
- d) глубина провала между ними составляет 10% высоты максимумов.

37. Какой фактор не вызывает уширения спектральных линий?

- a) увеличение температуры;
- b) уменьшение давления;
- c) увеличение массы частиц в результате изотопного обмена;
- d) изменение агрегатного состояния (переход из газообразного в жидкое в результате конденсации).

38. Что является основной характеристикой величины поглощения среды (раствора) при данной длине волны?

- a) интенсивность падающего излучения;
- b) молярный коэффициент поглощения;
- c) коэффициент пропускания;
- d) оптическая плотность;
- e) интенсивность прошедшего излучения.

39. В каком случае тангенс угла наклона градуировочного графика в методе спектрофотометрии будет наибольшим?

- a) при малом значении ε и монохроматическом излучении;
- b) при работе с источниками возбуждения со сплошным излучением;
- c) при возбуждении монохроматическим излучением и большим значении ε .

40. Какому требованию должен удовлетворять реагент, используемый при спектрофотометрическом определении?

- a) реагент окрашен;
- b) реагент растворим в воде;
- c) значения $\Delta\varepsilon$ и $\Delta\lambda$ комплекса и реагента велики;
- d) значения $\Delta\varepsilon$ и $\Delta\lambda$ комплекса и реагента малы.

41. Что нельзя использовать в качестве монохроматора в спектрофотометрах?

- a) светофильтры;

- b) призма и щель;
- c) дифракционные решетки.

42. В какой области спектра целесообразно использовать приборы с кварцевой оптикой?

- a) УФ область;
- b) видимая область;
- c) ближняя ИК;
- d) дальняя ИК.

43. Что используют в качестве раствора сравнения в дифференциальном спектрофотометрическом методе в случае соблюдения основного закона светопоглощения?

- a) чистый растворитель;
- b) раствор реагента;
- c) раствор поглощающего соединения любой концентрации.

44. Какой характер имеют молекулярные спектры поглощения веществ в конденсированном состоянии?

- a) сплошной спектр;
- b) спектр с широкой полосой;
- c) линейчатый спектр;
- d) спектр с тонкой структурой на основной полосе.

1.2. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Интенсивность люминесценции и концентрация люминофора. Если интенсивность люминесценции характеризовать числом квантов, испускаемых люминофором в единице объема в единицу времени, то зависимость интенсивности люминесценции от концентрации люминофора в растворе будет выражаться формулой:

$$I = \varphi_x I_0 (1 - T) = \varphi_x I_0 (1 - 10^{-klc}) \quad (1.23)$$

где I_0 – интенсивность возбуждающего излучения (число возбуждающих квантов, падающих на единицу объема в единицу времени); T – пропускание

люминофора при длине волны возбуждения; k – коэффициент поглощения при длине волны возбуждения.

Если доля поглощенного люминофором возбуждающего излучения мала ($k l c \ll 0.05$), то уравнение (1.23) упрощается: $I = 2.303 \varphi_k I_0 k l c$ (1.24)

Таким образом, интенсивность люминесценции пропорциональна квантовому выходу, интенсивности возбуждающего излучения, коэффициенту поглощения и концентрации люминофора. Уравнение (1.24) является математическим основанием количественного люминесцентного анализа. Зависимость интенсивности люминесценции от концентрации люминофора часто сохраняет линейный характер в пределах трех-четырех порядков величины концентрации. Отклонения от линейности вызваны рядом причин:

- невыполнением соотношения $k l c \ll 0.05$;
- явлением концентрационного тушения, ограничивающим верхний диапазон линейности концентраций на уровне 10^{-4} М.
- эффектами внутреннего фильтра – экранирующим эффектом и эффектом реабсорбции.

Эффект экранирования связан с поглощением части возбуждающего излучения посторонними веществами, вследствие чего уменьшается количество фотонов, поглощенных самим люминофором. Это вызывает снижение интенсивности люминесценции последнего. С учетом эффекта экранирования выражение для интенсивности люминесценции при монохроматическом возбуждении примет вид: $I = \varphi_x I_0 (1 - T'/T) A / (A' + A)$. (1.25)

где A и T – оптическая плотность и пропускание люминофора; A' и T' – оптическая плотность и пропускание посторонних веществ. Отношение $A / (A' + A)$ показывает долю излучения, поглощенного люминофором.

Под реабсорбцией понимают поглощение квантов в толще раствора. Испускаемые люминофором фотоны люминесценции могут поглощаться как самим люминофором, так и молекулами других веществ, присутствующих в растворе. Реабсорбция минимальна в случае:

- слабо поглощающих растворов;
- если возбуждение люминесценции проводят при длине волны, соответствующей максимуму поглощения люминофора.

Тушение люминесценции. Выход люминесценции зависит от концентрации люминофора в растворе, температуры, присутствия посторонних веществ. Уменьшение выхода люминесценции под влиянием этих факторов называют тушением люминесценции.

Концентрационное тушение проявляется при довольно высоких концентрациях люминофора, начиная с некоторой «пороговой» концентрации c_0 . При этом имеет место экспоненциальная зависимость выхода люминесценции от концентрации:

$$\varphi = \varphi_0 e^{-\theta(c-c_0)} \quad (1.26)$$

где φ_0 – выход люминесценции при бесконечном разбавлении; θ – константа.

Величина «пороговой» концентрации c_0 и константа θ специфичны для различных веществ. При $c \ll c_0$ $\varphi = \varphi_0 = \text{const}$. Эффект концентрационного тушения обратим: при разбавлении концентрированных растворов выход люминесценции вновь достигает максимального значения, указывая на отсутствие сложных физико-химических превращений молекул люминофоров.

Уменьшение квантового выхода с увеличением концентрации люминофора вызвано, с одной стороны, ассоциацией молекул люминофора с образованием нелюминесцирующих агрегатов различного состава, а с другой - миграцией энергии от возбужденных молекул к невозбужденным. Концентрационное тушение может развиваться вследствие миграции энергии от возбужденных молекул на нелюминесцирующие агрегаты молекул люминофора.

Температурное тушение. Повышение температуры вызывает уменьшение выходов флуоресценции и фосфоресценции. Это связано с тем, что безызлучательная дезактивация электронно-возбужденных состояний осуществляется преимущественно при соударениях излучающих молекул, а

частота таких соударений в растворах прямо пропорциональна температуре. Охлаждение, наоборот, увеличивает выходы флуоресценции и фосфоресценции. В области комнатных температур выход флуоресценции обычно возрастает на несколько процентов при уменьшении температуры на 1°С. Увеличение выхода флуоресценции по мере охлаждения раствора наблюдается до того момента, когда температура и вязкость раствора становятся благоприятными для испускания квантов фосфоресценции. При дальнейшем охлаждении раствора выход флуоресценции остается постоянным, а выход фосфоресценции возрастает до тех пор, пока их сумма не приблизится к единице.

Тушение посторонними веществами. Выход люминесценции может уменьшаться в присутствии посторонних веществ, называемы тушителями. Взаимодействие тушителя с люминофором по своей природе может иметь либо химический (статическое тушение), либо физический (динамическое тушение) характер.

В первом случае тушение обусловлено образованием нелюминесцирующих продуктов взаимодействия Z между люминофором L и тушителем Q :



Если поглощение люминофора L и комплекса Z одинаково, то можно записать:

$$\frac{\varphi}{\varphi_0} = 1 + \beta[Q] \quad (1.28)$$

где φ и φ_0 - выход люминесценции в отсутствие и в присутствии тушителя, соответственно; β - константа устойчивости нелюминесцирующего комплекса. Если поглощение комплекса отлично от поглощения люминофора, то уравнение (1.28) не соблюдается. Однако для слабо поглощающих растворов справедливо отношение

$$\frac{I}{I_0} = 1 + \beta[Q] \quad (1.296)$$

Отличительными признаками химического тушения являются:

- уменьшение доли молекул люминофора, обладающих люминесценцией;
- изменение спектров поглощения и люминесценции люминофора в присутствии тушителя;
- неизменность выхода люминесценции раствора люминофора, содержащего тушитель, при разбавлении;
- наличие стехиометрии между количествами люминофора и тушителя.

Когда взаимодействие люминофора и тушителя имеет физический характер, тушение люминесценции осуществляется за счет передачи энергии от электронно-возбужденных молекул люминофора к частицам тушителя. В этом случае степень тушения люминесценции частицами тушителя выражается уравнением Штерна-Фольмера:

$$\varphi/\varphi_0 = 1 + K[Q] \quad (1.30)$$

где K - константа тушения.

Если в присутствии тушителя поглощение люминофора не изменяется, уравнение (1.30) можно представить в виде:

$$I/I_0 = 1 + K[Q] \quad (1.31)$$

Уравнения (1.30) и (1.31) идентичны уравнениям (1.28) и (1.29), соответственно.

Отличительными признаками физического тушения являются:

- неизменность спектров поглощения и люминесценции люминофора в присутствии тушителя;
- отсутствие стехиометрии между количествами люминофора и тушителя;
- сокращение длительности люминесценции (или среднего времени жизни возбужденного состояния) молекул люминофора.

Решение типовых задач.

Пример 1. Ниже приведены результаты измерения квантового выхода флуоресценции органолюминофора X с увеличением его концентрации в

водном растворе:

$C_x \cdot 10^4, \text{ М}$	1.00	3.00	5.00	7.00	9.00	11.00	13.00	15.00
φ	0.901	0.899	0.900	0.571	0.353	0.232	0.141	0.090

Как можно интерпретировать полученные результаты?

Решение. Уменьшение квантового выхода с ростом концентрации органолюминофора свидетельствует о развитии концентрационного тушения, описываемого соотношением (1.26). Преобразуя формулу (1.26) имеем:

$$\lg \frac{\varphi_0}{\varphi} = \theta(c - c_0) \lg e$$

При $c \leq 5.0 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, $\varphi = \varphi_0 = 0.900$. Дополним экспериментальные данные значениями $\lg \varphi_0/\varphi$:

$C_x \cdot 10^4, \text{ М}$	1.00	3.00	5.00	7.00	9.00	11.00	13.00	15.00
$\lg \varphi_0/\varphi$	0.000	0.000	0.000	0.198	0.406	0.589	0.805	1.000

и построим график зависимости $\lg \varphi_0/\varphi - C$ (рис. 1.8). Из графика находим пороговую концентрацию $c_0 = 5.0 \cdot 10^{-4} \text{ М}$. По величине тангенса угла наклона рассчитываем константу концентрационного тушения:

$$\theta = \frac{1.0 \cdot 10^3}{\lg e} = 2.30 \cdot 10^3 \text{ М}^{-1}$$

Пример 2. В присутствии вещества Q интенсивность флуоресценции люминофора F снижается:

$C_Q \cdot 10^3, \text{ М}$	0	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.60	0.80	1.00
$I, \text{ у.е.}$	100.0	80.0	66.7	50.2	40.0	33.3	25.1	20.0	16.6

Спектры поглощения и флуоресценции люминофора F в отсутствие и в присутствии тушителя Q не изменяются. Какую информацию можно извлечь из приведенных результатов? Можно ли использовать этот эффект для аналитических целей?

Решение. В рассматриваемом случае тушение люминесценции, вероятно, имеет физический характер. Степень тушения флуоресценции люминофора F веществом Q описывается уравнением (1.31). Рассчитываем из экспериментальных данных отношение I/I_0 , приняв $I=100.0$:

$C_Q \cdot 10^3, \text{ М}$	0.05	0.10	0.20	0.30	0.40	0.60	0.80	1.00
$I/I_Q \dots\dots\dots$	1.25	1.50	1.99	2.50	3.00	3.98	5.00	6.02

и строим график зависимости I/I_Q от C_Q (рис. 1.9). Прямая пропорциональность между степенью тушения I/I_Q и концентрацией тушителя Q может быть использована для определения концентрации тушителя. Из рис. 1.9 находим константу тушения: $K = 5.0 \cdot 10^3 \text{ М}^{-1}$. Константа тушения характеризует чувствительность определения тушителя Q.

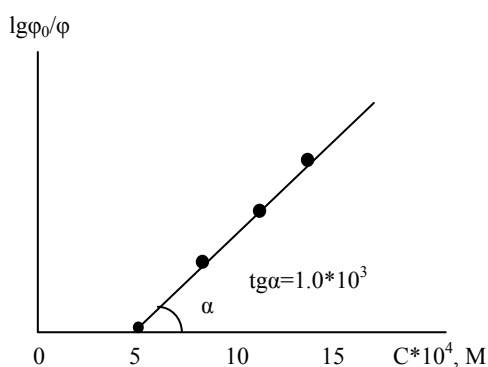


Рис.1.8. Зависимость логарифма относительного квантового выхода от концентрации

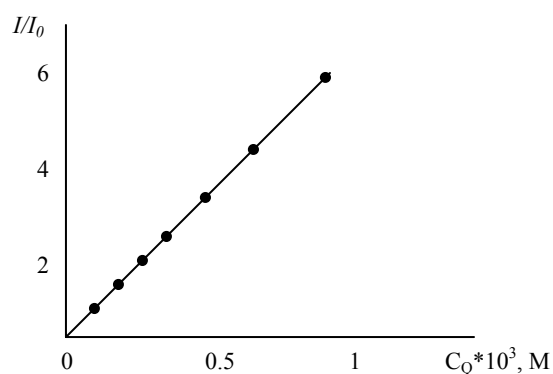


Рис.1.9. Зависимость относительной интенсивности люминесценции от концентрации тушителя

Пример 3. Навеску урановой руды массой 0.1500 г растворили и после соответствующей обработки раствор разбавили водой до 100.0 мл. Интенсивность флуоресценции раствора составила 60.0 у.е. После добавления к 20.0 мл этого раствора 5.0000 мкг урана интенсивность флуоресценции увеличилась до 110.0 у.е. Рассчитайте массовую дота урана (ω , %), считая, что интенсивность флуоресценции пропорциональна концентрации урана, а интенсивность флуоресценции контрольного опыта эквивалентна флуоресценции 1 мкг урана. Какое количество урана (кг) содержится в 1 т руды?

Решение. Массовая доля урана равна

$$\omega, \% = \frac{(0.1500\omega/100 + 1.0 \cdot 10^{-6}) \cdot \frac{20.00}{100.00}}{(0.1500\omega/100 + 1.0 \cdot 10^{-6}) \cdot \frac{20.00}{100.00} + 5.0 \cdot 10^{-6}} = \frac{60}{110}$$

$\omega, \% = 1.9 \cdot 10^{-2}$, следовательно, в 1 т урановой руды содержится 0.19 кг урана.

Задачи.

1. На основании данных, характеризующих зависимость интенсивности флуоресценции раствора соединения люминола с аммиачным комплексом меди и пероксидом водорода от концентрации ингибитора – флороглюцина:

C_{flg}, M	$I, y.e.$	C_{flg}, M	$I, y.e.$
0	180	$1.41 \cdot 10^{-4}$	38.5
$1.30 \cdot 10^{-5}$	143	$4.46 \cdot 10^{-4}$	20.2
$2.30 \cdot 10^{-5}$	90.4	$7.08 \cdot 10^{-4}$	14.3
$7.10 \cdot 10^{-5}$	53.3		

а) Постройте график зависимости lgI от lgC_{flg} на основании его рассмотрения получите аналитическое выражение этой зависимости в виде функции $lgI=f(lgC_{flg})$.

б) Исходя из функции $lgI=f(lgC_{flg})$, рассчитайте коэффициент чувствительности флуориметрического определения флороглюцина.

2. Для различных значений оптической плотности люминесцирующего раствора (ϵlc : от 0.001 до 2.000) рассчитайте величины относительной погрешности, обусловленной использованием вместо точной формулы (1.23) упрощенной формулы (1.24) и представьте результаты расчета в виде таблицы. По данным таблицы постройте график зависимости относительной погрешности от оптической плотности люминесцирующего раствора. При каком значении оптической плотности относительная погрешность: а) не превышает 1%; б) не превышает 5%.

3. Интенсивность флуоресценции растворов, содержащих комплекс алюминия с салицилаль-о-аминофенолом, с учетом концентрационного

тушения описывается эмпирической формулой: $I = 100(1 - e^{-0.68c})e^{-0.13c}$, где I – интенсивность флуоресценции у.е.; c – концентрация алюминия, мкг/мл. Влияние концентрационного тушения в приведенной формуле учитывается множителем $e^{-0.13c}$.

а) Пользуясь эмпирической формулой, постройте график зависимости I от c и определите область его линейности (т.е, область, в которой отличие сигнала от величины, рассчитанной с использованием линейного приближения, не превышает 5%).

б) Оцените коэффициент чувствительности определения алюминия с салицилаль-о-аминофенолом (мл/мкг).

с) Принимая, что член $e^{-0.13c} = 1$ в приведенной выше формуле, постройте график зависимости I от c , пренебрегая концентрационным тушением.

д) Сравнивая оба графика, определите диапазон концентраций в котором концентрационным тушением можно пренебречь (т.е. диапазон, в котором различие сигналов, рассчитанных с учетом и без учета тушения, не превосходит 5%).

4. В таблице представлены результаты изменения квантового выхода родамина Б с изменением его концентрации в метаноле:

$C \cdot 10^3, \text{ М}$	φ	$C \cdot 10^3, \text{ М}$	φ
1.00	0.971	9.00	0.498
1.50	0.966	10.0	0.453
2.00	0.970	11.0	0.400
2.50	0.974	12.0	0.352
3.00	0.969	14.0	0.279
5.00	0.807	16.0	0.219
6.00	0.728	18.0	0.178
7.00	0.641	20.0	0.140
8.00	0.558		

Какие характеристики можно получить из этих данных?

5. Навеску руды массой 0.2500 г, содержащей цирконий, перевели в раствор и довели объем до 25.0 мл. Затем 2.0 мл этого раствора поместили в мерную колбу на 25.0 мл, добавили морин и измерили интенсивность флуоресценции. Она оказалась равной 35 у.е. Стандартный раствор цирконий-

моринового комплекса, содержащий 2 мкг циркония в 25.0 мл, имеет флуоресценцию 70 у.е. В оба раствора ввели избыток ЭДТА, подавляющего флуоресценцию цирконий-моринового комплекса. Остаточная флуоресценция для анализируемого раствора равна 3 у.е., а для стандартного раствора – 4 у.е. Рассчитайте массовую долю ($\omega, \%$) циркония в руде.

6. Две навески SiHCl_3 массой по 10.0000 г, в одну из которых ввели 0.0200 мкг Ta_2O_5 , разложили HF, добавили родамин 6Ж и проэкстрагировали образовавшиеся ионные ассоциаты $[\text{BH}^+][\text{TaF}_6^-]$ бензолом. Интенсивность флуоресценции полученных экстрактов ($I_x, I_{x+\Delta}$), а также экстракта контрольного опыта (I_0) измерили на флуориметре и получили следующие результаты (у.е.): $I_0=4.0$; $I_x=16.0$; $I_{x+\Delta}=22.0$. Рассчитайте массовую долю ($\omega, \%$) Ta_2O_5 в SiHCl_3 .

7. При флуориметрическом определении пенициллина в моче его предварительно экстрагируют хлороформом. К экстракту добавляют смесь бензола, ацетона, уксусной кислоты и производного акридина. Последний образует с пенициллином продукт конденсации, который реэкстрагируют подкисленным водным раствором. Реэкстракт обладает интенсивной желтой флуоресценцией. При анализе указанным способом двух проб мочи ($V_a = 10.0$ мл) с добавками 1.0000 и 2.0000 мкг пенициллина измеренные значения интенсивности флуоресценции составили 59.5 и 77.5 у.е., соответственно. Рассчитайте концентрацию пенициллина (мкг/мл) в пробе мочи, если контрольная проба дает сигнал 9.5 у.е.

8. Взяли три навески трихлорсилана массой по 5.0000 г. Первую навеску разложили HF и HCl и после добавления люмокупферона получили 50.0 мл раствора, интенсивность люминесценции которого составила 55.0 у.е.

Из второй навески в результате соответствующей обработки получили 10.0 мл раствора, добавили 5.0000 мкг меди, люмокупферон, а затем разбавили до 50.0 мл. Интенсивность флуоресценции этого раствора равна 110 у.е.

Третью навеску, не содержащую следов меди, обработали также как и первую, и получили 50.0 мл раствора, интенсивность флуоресценции которого

оказалась эквивалентной интенсивности флуоресценции 1.5000 мкг меди. Рассчитайте массовую долю меди (%) в трихлорсилане.

9. При флуориметрическом определении пенициллина в моче его предварительно экстрагируют хлороформом. К экстракту добавляют смесь бензола, ацетона, уксусной кислоты и производного акридина. Последний образует с пенициллином продукт конденсации, который реэкстрагируют подкисленным водным раствором. Реэкстракт обладает интенсивной желтой флуоресценцией. При анализе указанным способом двух проб мочи ($V_a = 10.0$ мл) с добавками 1.0000 и 2.0000 мкг пенициллина измеренные значения интенсивности флуоресценции составили 59.5 и 77.5 у.е., соответственно. Рассчитайте концентрацию пенициллина (мкг/мл) в пробе мочи, если контрольная проба дает сигнал 9.5 у.е.

10. Рассчитайте минимальную массовую долю циркония (ω , %), которая может быть определена в трихлорсилане флуориметрическим методом, пользуясь следующими данными. Из пробы трихлорсилана объемом 7.50 мл ($\rho = 1.344$ г/см³) после соответствующей обработки получают 2.50 мл анализируемого раствора. В прибор с анализируемым раствором добавляют 0.5 мл спиртового раствора морины и через 15 мин измеряют интенсивность флуоресценции комплекса циркония с морином. Минимальная величина аналитического сигнала, регистрируемого флуориметром, составляет 5 у.е. Максимальная величина аналитического сигнала, регистрируемая флуориметром, равна 100 у.е. и соответствует концентрации циркония 0.05 мкг/мл. Аналитический сигнал контрольного опыта составляет 5 у.е.

Вопросы.

1. Что такое люминесценция?

а) Свечение атомов, ионов, молекул или других более сложных комплексов, возникающее в результате электронного перехода в этих частицах при их возвращении из возбужденного состояния в основное.

б) Избирательное поглощение однородной нерассеивающей системой электромагнитных излучений различных участков спектра.

с) Излучение атомов, молекул, возникающее в результате электронных переходов между энергетическими уровнями возбужденных атомов или ионов.

2. Является ли люминесценция равновесным процессом?

а) Не является.

б) Является.

с) Является при комнатной температуре (25°C).

3. Сколько типов люминесценции различают С.И. Вавилов и В.Л.

Левшин по механизму свечения?

а) Один.

б) Два.

с) Три.

4. К какой из приведенных классификаций относятся термины: фотолюминесценция, рентгенолюминесценция, хемилюминесценция, катодолюминесценция?

а) По механизму свечения.

б) По источнику возбуждения.

с) По спектральному составу и длительности свечения.

5. Какой вид люминесценции преимущественно используют в аналитической химии?

а) Кратковременную флуоресценцию.

б) Замедленную флуоресценцию.

с) Фосфоресценцию.

6. Что такое спектр флуоресценции?

а) Графическая зависимость интенсивности флуоресценции от частоты (длины волны) излучения.

б) Графическая зависимость интенсивности флуоресценции от частоты (длины волны) возбуждающего света.

с) Графическая зависимость интенсивности возбуждающего света от частоты (длины волны) излучения.

7. Что представляет собой спектр возбуждения и что он характеризует?

а) Графическая зависимость интенсивности флуоресценции от частоты или длины волны возбуждающего света; эффективность поглощения флуоресцирующими молекулами возбуждающего излучения.

б) Графическая зависимость интенсивности флуоресценции от частоты или длины волны излучения; спектральное излучение флуоресцирующих частиц.

с) Графическая зависимость интенсивности возбуждающего света от его частоты или длины волны; активное возбуждение флуоресцирующих частиц.

8. Какое из приведенных выражений характеризует энергетический выход флуоресценции?

а) $\frac{E_n}{E_n}$

б) $\frac{E_n}{E_n}$

с) $E_n - E_n$

E_n – излучаемая веществом энергия;

E_n – поглощенная энергия возбуждающего излучения.

9. Какая из характеристик люминесценции зависит от длины волны возбуждающего света?

а) Спектр люминесценции.

б) Выход (квантовый, энергетический) люминесценции.

с) Величина стоксовского смещения.

10. Какая из приведенных формулировок выражает закон Стокса-Люммеля?

а) Спектр излучения в целом и его максимум смещены относительно спектра поглощения и его максимума в сторону больших длин волн.

б) Выход флуоресценции зависит от длины волны возбуждающего света, концентрации флуоресцирующего вещества, посторонних примесей, температуры.

с) Нормированные спектры поглощения и излучения зеркально симметричны относительно прямой, проходящей перпендикулярно к оси частот через точку пересечения обоих спектров.

д) Спектр люминесценции всегда имеет большую длину волны, чем возбуждающий свет.

11. Зависит ли интенсивность люминесценции от температуры?

а) Не зависит.

б) Зависит.

с) Зависит только молекулярная люминесценция.

д) Зависит только фосфоресценция.

12. Как меняется интенсивность люминесценции большинства веществ с понижением температуры?

а) Уменьшается.

б) Уменьшается только фотолюминесценция.

с) Увеличивается.

д) Увеличивается только у кристаллофосфоров.

е) Сначала уменьшается, а затем остается постоянной.

13. Какой выход флуоресценции больше?

а) Энергетический.

б) Квантовый.

с) Квантовый или энергетический в зависимости от свойств люминесцирующей частицы.

14. Объясните, почему градуировочный график при флуориметрических определениях линеен только в ограниченной области концентраций?

15. Почему люминесцентный метод анализа является более чувствительным, чем спектрофотометрический в УФ- и видимой областях? Чем объясняется более высокая селективность люминесцентного метода анализа по сравнению со спектрофотометрическим в УФ- и видимой областях?

16. Как добиться повышения чувствительности флуориметрических определений?

17. Дайте определение следующих терминов: экранирующий эффект, эффект реабсорбции, эффект внутреннего фильтра.

18. Что понимают под термином тушение люминесценции? Какие виды тушения существуют?

19. Чем объяснить, что диапазон линейности градуировочного графика в методе фосфориметрии значительно шире, чем в методе флуориметрии?

20. Почему при проведении люминесцентного анализа предъявляются повышенные требования к чистоте реактивов и посуды?

21. Приведите формулы 5-6 люминесцентных реагентов, наиболее часто применяемых для флуориметрических определений. Для определения каких элементов указанные реагенты могут быть использованы?

1.3 ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ (ИК-спектроскопия), раздел молекулярной оптической спектроскопии, изучающий спектры поглощения и отражения электромагнитного излучения в ИК области, т.е. в диапазоне длин волн от 10^{-6} до 10^{-3} м. В координатах интенсивность поглощенного излучения - длина волны (или волновое число) ИК спектр представляет собой сложную кривую с большим числом максимумов и минимумов. Полосы поглощения появляются в результате переходов между колебательными уровнями основного электронного состояния изучаемой системы. Спектральные характеристики (положения максимумов полос, их полуширина, интенсивность) индивидуальной молекулы зависят от масс составляющих ее атомов, геометрического строения, особенностей межатомных сил, распределения заряда и др. Поэтому ИК спектры отличаются большой индивидуальностью, что и определяет их ценность при идентификации и изучении строения соединений.

ИК-спектроскопию широко применяют для анализа смесей и идентификация чистых веществ. Количественный анализ основан на законе Бугера – Ламберта - Бера, т. е. на зависимости интенсивности полос поглощения от концентрации вещества в пробе. При этом о количестве вещества судят не по отдельным полосам поглощения, а по спектральным кривым в целом в широком диапазоне длин волн. В ближней ИК-области работают, как правило, с разбавленными растворами, поэтому особых осложнений при использовании формулы (1.1) не возникает. За пределами этой области ощущается недостаток в прозрачных для ИК-излучений растворителях, поэтому приходится уменьшать длину оптического пути и увеличивать концентрацию; при этом возможны отклонения от закона Бугера – Ламберта - Бера, что требует тщательной градуировки прибора по серии растворов с известной концентрацией.

Для определения концентрации обычно применяют метод градуировочного графика. Для измерения интенсивности полос исследуемого

компонента и фона используют метод базовой линии. Базовая линия проводится через крайние точки полосы (касательная к спектральной кривой по краям полосы, рис.1.2). Выбор точек, через которые проводят базовую линию, в известной степени произволен, необходимо лишь, чтобы эти точки были выбраны так же для спектра эталона. Полосы должны быть изолированными (или с минимальным перекрытием) и не самыми сильными.

Вопросы.

1. Какие типы колебаний наблюдаются у многоатомных молекул?
2. В каких областях спектра проявляются характеристические частоты колебаний «тяжелых» и «легких» молекулярных групп?
3. Перечислите основные особенности анализа вещества по ИК-спектрам.
4. Назовите основные источники излучения в ИК-спектрометрии.
5. В чем заключаются основные преимущества Фурье-спектрометрии.

2. АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АТОМНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ АТОМНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Название метода	Способ атомизации	Источник излучения	Способ введения пробы
Абсорбционные методы			
Пламенная атомно-абсорбционная	Пламя	Лампа с полым катодом	Анализируемый раствор распыляют в пламени
непламенная атомно-абсорбционная	Нагретая поверхность	То же	Анализируемым раствором капаем на нагретую поверхность
Рентгено-абсорбционная	Не требуется	Рентгеновская трубка	Определяемое вещество помещают в поток излучения
Эмиссионные методы			
Пламенно-эмиссионная	Пламя	Пламя	Анализируемый раствор распыляют в пламени
Дуговая	Электрическая дуга	Дуга	Определяемое вещество помещают в полость электрода
искровая	Электрическая искра	Искра	То же
Спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой	Электрогенерированная плазма в газе – носителе (индуктивно-связанная плазма ИСП, ICP)	ИСП	Анализируемый раствор распыляют в виде аэрозоля в газ-носитель
Атомно-флуоресцентная	Пламя, плазма	Разрядная лампа; лазер	Анализируемый раствор распыляют в пламени или плазме
Рентгено-флюоресцентная	Не требуется	Рентгеновская трубка	Определяемое вещество помещают на пути рентгеновских лучей

Механизмы возбуждения и возвращение в основное состояние в атомной абсорбции, атомной эмиссии и флуоресценции схематически показаны на рис. 2.1.

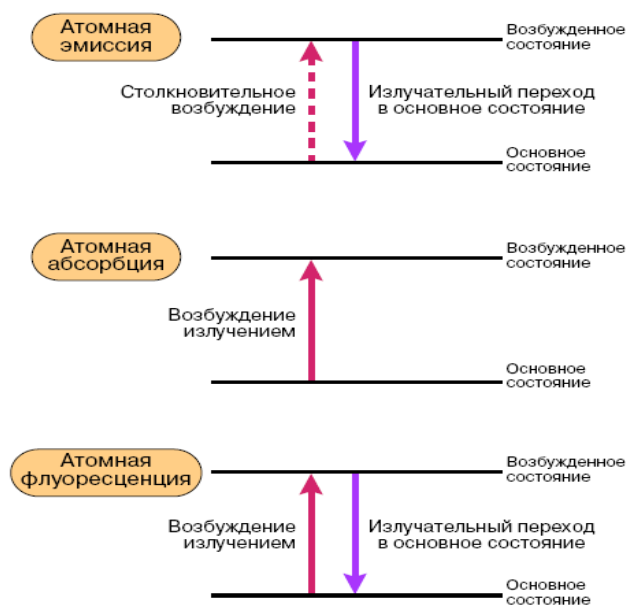


Рис.2.1. Механизмы возбуждения атомов

2.1. АТОМНО-АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Метод атомно-абсорбционного анализа основан на селективном поглощении излучения свободными атомами определяемого элемента при прохождении этого излучения через атомный пар анализируемого образца. Поглощая излучение на частоте резонансного перехода, атомы переходят из основного состояния в возбужденное, а интенсивность проходящего через слой атомов излучения на этой частоте ослабляется. Между количеством свободных атомов и интенсивностью света определенной длины волны, прошедшего через атомный пар, существует связь:

$$I = I_0 \exp(-K_\nu l N) \quad (2.1)$$

где I , I_0 – интенсивность падающего и прошедшего света; l – толщина поглощающего слоя; N – количество свободных атомов, зависящее от концентрации анализируемого элемента в пробе; K_ν – коэффициент поглощения света в центре линии поглощения

Величина $\lg \frac{I_0}{I}$, называемая оптической плотностью или атомной абсорбцией, прямо пропорционально зависит от концентрации элемента:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = K_\nu l C \quad (2.2)$$

Уравнение 2.2 можно представить в более простом виде, т.к. поглощающий слой атомного пара имеет практически одинаковую толщину, т.е. $l = \text{const}$, поэтому:

$$A = K C \quad (2.3)$$

где K – коэффициент пропорциональности.

Коэффициент K определяется условиями анализа и включает в себя коэффициент атомного поглощения, коэффициент перехода от c_x к c , толщину поглощающего слоя атомов l и другие параметры. При изменении условий анализа коэффициент K может меняться в широких пределах.

Для определения концентрации элементов атомно-абсорбционным методом используют три способа: метод сравнения, метод градуировочного графика и метод добавок.

1. Сущность метода сравнения состоит в том, что при одном режиме работы атомно-абсорбционного спектрофотометра измеряют величины атомного поглощения стандартного (A_{cm}) и анализируемого (A_x) растворов и далее рассчитывают концентрацию определяемого элемента по формуле:

$$C_x = c_{cm} \times \frac{A_x}{A_{cm}} \quad (2.4)$$

Конечный результат рассчитывают с учетом величины навески анализируемой пробы и ее дальнейшего разбавления. Важным условием метода является близость химического состава исследуемого и стандартного растворов.

2. Широкое применение в практике находит и метод градуировочного графика. Готовят 5-7 стандартных растворов определяемого элемента и измеряют их атомные поглощения. Строят градуировочный график в координатах $A=f(C)$. Одновременно измеряют поглощение анализируемого раствора (A_x) и по градуировочному графику методом интерполяции находят концентрацию определяемого раствора (C_x).

3. Для уменьшения влияния примесей при определении элементов широко используют «метод стандартных добавок». Сущность его состоит в использовании в качестве растворов сравнения самих анализируемых проб. Пусть в анализируемом растворе концентрация определяемого элемента C_x . При подготовке пробы к анализу отбирают четыре одинаковые порции раствора в мерные колбы одинаковой вместимости. К трем из них прибавляют различные объемы стандартного раствора определяемого элемента и доводят дистиллированной водой до метки. В результате получают четыре пробы с концентрациями: C_x ; $C_x + C_1$; $C_x + C_2$; $C_x + C_3$, причем добавки стандартного раствора должны находиться в пределах $\approx \frac{1}{2} C_x$; $\approx C_x$ или $\approx 2 C_x$. Для каждого из полученных растворов измеряют атомное поглощение и строят градуировочный график в координатах $I - C$. Точка пересечения прямой с осью абсцисс дает величину C_x , т.е. концентрацию определяемого элемента в анализируемой пробе (рис.2.2).

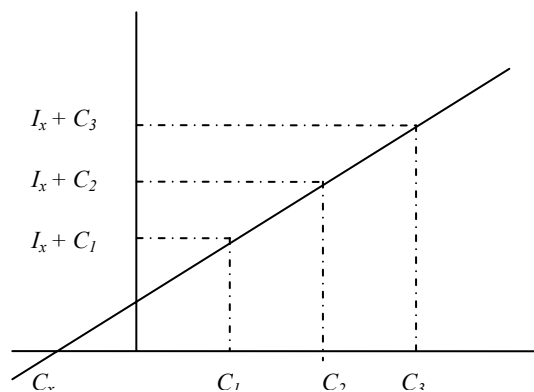


Рис. 2.2. Градуировочный график для определения концентрации
«методом стандартных добавок»

Возможен также аналитический путь расчета концентрации C_x по любой из точек:

$$C_x = C_1 \times \frac{A_x}{A_{x+c_1} - A_x} \quad (2.5)$$

Преимущество метода добавок заключается в том, что часто удается компенсировать влияние физических и инструментальных помех.

Решение типовых задач.

Пример 1. При определении магния методом сравнения взяли навеску сплава массой 0.1000 г, растворили ее в смеси кислот и перенесли в мерную колбу вместимостью 200.0 мл. Для анализа взяли 10.0 мл раствора в мерную колбу вместимостью 100.0 мл. Атомное поглощение этого раствора составило 35 единиц шкалы прибора при 285.2 нм. Стандартный раствор магния с концентрацией 1 мкг Mg в 1.0 мл характеризуется поглощением в 40 единиц шкалы. Определить массовую долю магния в сплаве.

Решение. В методе сравнения используют формулу (2.4). C_{cm} равна 1 мкг Mg в 1.0 мл; $A_x=35$ ед.; $A_{cm}=40$ ед. С учетом разбавления пробы m_x в 200.0 мл раствора равна:

$$m_x = 1 \times \frac{35}{40} \times 200 \times \frac{100}{10} = 1750 \text{ мкг Mg в } 200.0 \text{ мл.}$$

Массовая доля магния в сплаве равна:

$$W(Mg) = \frac{1750 \cdot 10^{-6} \times 100}{0.1} = 1.75\%$$

Пример 2. При определении марганца в алюминии атомно-абсорбционным способом был построен градуировочный график по следующим данным:

Концентрация стандартных растворов Mn, мкг/см ³	0.5	1.0	1.5	2.0
Атомное поглощение Mn при 279.5 нм (число делений)	12	25	37	49

Навеска анализируемого образца массой 0.2000 г растворена в смеси кислот и перенесена в мерную колбу вместимостью 100.0 мл. Атомное поглощение этого раствора составляет 23 деления шкалы. Определить массовую долю марганца в алюминии (в %).

Решение. Согласно данным задачи, строим градуировочный график в координатах $C_{cm} - A_{cm}$. По графику, методом интерполяции по величине A_x находим C_x ; получаем - $C_x = 0.925$ мкг Mn в 1.0 см³ (рис.2.3). Массовая доля марганца в алюминии равна:

$$W(Mn) = \frac{0.925 \times 100 \times 10^{-6} \times 100}{0.2} = 0.0462\%$$

Пример 3. При определении магния «методом стандартных добавок» в две мерные колбы вместимостью 50.0 см³ прилили по 20.0 см³ анализируемого раствора и в одну из них – 5.0 см³ стандартного раствора магния с концентрацией 4 мкг Mg в см³, после чего объемы растворов в мерных колбах довели до метки дистиллированной водой. Атомное поглощение этих растворов при 285.2 нм оказалось равным 15 и 23 ед. соответственно. Определить концентрацию магния в анализируемом растворе (в мг/дм³) расчетным и градуировочным способами.

Решение. 1) Расчет

$$C_x = C_{cm} \times \frac{A_x}{A_{x+cm} - A_x}; A_x = 15; A_{x+cm} = 23; C_{cm} = 20 \text{ мкг};$$

$$C_x = 20 \times \frac{15}{23 - 15} = 37.5 \text{ мкг (в } 20.0 \text{ см}^3\text{)};$$

$$m(\text{Mg}) = \frac{C_x \times 10^{-3} \times 1000}{20} = \frac{37.5 \times 10^{-3} \times 10^3}{20} = 1.875 \text{ мг} / \text{дм}^3$$

2) По градуировочному графику.

Строим график в координатах $C=f(A)$ (рис.2.4). По графику определяем

$$C_x, \text{ равное } 37.5 \text{ мкг Mg в } 20.0 \text{ см}^3. \text{ Тогда } m(\text{Mg}) = \frac{37.5 \times 10^{-3} \times 10^3}{20} = 1.875 \text{ мг} / \text{дм}^3$$

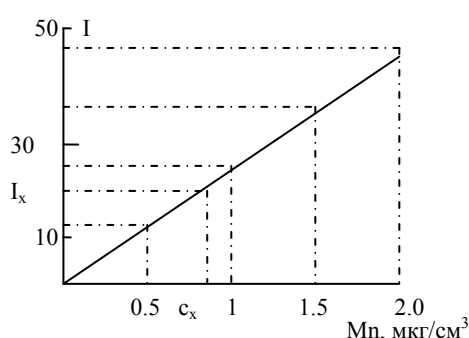


Рис.2.3. Градуировочный график для определения марганца атомно-абсорбционным способом

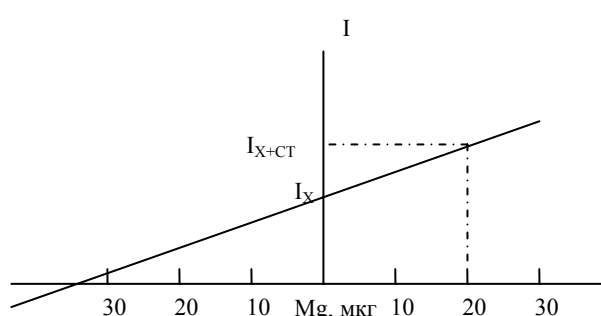


Рис.2.4. Градуировочный график для определения магния «методом стандартных добавок»

Пример 4. Для определения никеля в сточной воде используют атомно-абсорбционный метод. При измерении оптической плотности контрольного опыта и стандартного раствора никеля по известной методике получены следующие результаты:

C(Ni), мкг/мл	Оптическая плотность, A				
	0	0.018	0.013	0.021	0.012
0	0.018	0.013	0.021	0.012	0.015
0.10	0.315	0.310	0.330	0.324	0.308

Какую информацию можно извлечь из полученных результатов?

Решение. Полученные результаты позволяют оценить важнейшие метрологические характеристики – чувствительность и воспроизводимость определения, предел обнаружения.

Для оценки чувствительности рассчитаем коэффициент чувствительности (S) и предел обнаружения (c_{\min}). Для этого найдем:

$$\bar{A}_0 = \frac{\sum_i A_{0,i}}{n} = 0.0158; \quad \bar{A} = \frac{\sum_i A_i}{n} = 0.3174;$$

$$S = \frac{\bar{A} - \bar{A}_0}{c} = \frac{0.3174 - 0.0158}{0.10} = 3.0_{\text{мл}} / \text{мкг};$$

$$s(A_0) = \sqrt{\frac{\sum_i (A_{0,i} - \bar{A}_0)^2}{n-1}} = 3.70 * 10^{-3};$$

$$c_{\min} = 3s(A_0) / S = \frac{3 \times 3.70 * 10^{-3}}{3.0} \cong 4 * 10^{-3} \text{ мкг} / \text{мл}$$

Для оценки воспроизводимости рассчитаем относительное стандартное отклонение результатов измерения:

$$s_r = s(A) / \bar{A}; \quad s(A) = \sqrt{\frac{\sum_i (A_i - \bar{A})^2}{n-1}} = 9.37 * 10^{-3};$$

$$s_r = 9.37 * 10^{-3} / 0.3174 \cong 0.03.$$

Следует иметь в виду, что полученная величина s_r зависит от концентрации определяемого элемента. Поэтому для более корректной оценки воспроизводимости следовало бы провести ряд вычислений s_r и при других концентрациях никеля.

Задачи.

1. Два образца нефти (стандартный с содержанием ванадия 0.10% и анализируемый) массой 1.0000 г разбавили в 10 раз метилизобутилкетон и распылили в пламени атомно-абсорбционного спектрометра. Оптические плотности при длине волны линии ванадия составили 0.740 и 0.520, соответственно. Вычислите массовую долю (%) ванадия в анализируемом образце.

2. Для определения содержания свинца обработали пробу крови объемом 5.0 мл трихлоруксусной кислотой для коагуляции белка и отцентрифугировали. В полученном растворе установили pH=3, добавили раствор пирролидиндитиокарбамината аммония, экстрагировали образующееся внутрикомплексное соединение свинца двумя порциями по 5.0 мл метилизобутилкетона. Экстракты объединили, распылили в пламени ацетилен –

воздух. Оптическая плотность, измеренная при 283.3 нм, составила 0.502. Для двух аликвот по 5.0 мл стандартных растворов, содержащих 0.4000 и 0.6000 мкг Pb и обработанных аналогично, оптические плотности составили 0.396 и 0.599. Рассчитайте количество свинца (мкг) в пробе крови.

3. Для определения палладия по методу двух стандартов навеску образца массой 1.0000 г после разложения и соответствующей обработки перевели в раствор объемом 10.0 мл. Аликвоту полученного раствора объемом 100.0 мкл поместили в электротермический атомизатор атомно-абсорбционного спектрофотометра и записали сигнал поглощения в виде пика высотой 28.0 мм. Аликвоты по 100.0 мкл стандартных растворов палладия с концентрациями 0.0100 и 0.0500 мкг/мл в тех же условиях дали пики с высотами 8.5 и 45.0 мм. Рассчитайте массовую долю (%) палладия в анализируемом образце.

4. При определении свинца в моче атомно-абсорбционным методом в пламени ацетилен – воздух применили метод добавок. В три делительные воронки ввели одинаковые пробы мочи по 50. мл и добавили к ним 0.00, 0.25, и 0.50 мл стандартного раствора свинца (50 мг/л), соответственно. Пробы подкислили до pH=2.8 и проэкстрагировали 1.0 мл 4%-ного раствора пирролидиндитиокарбамата аммония в метил-*n*-амилкетоне. Органическую фазу отделили, распылили в пламя ацетилен – воздух и измерили оптическую плотность при 283.31 нм. Измеренные значения составили 0.214, 0.435 и 0.650, соответственно, а оптическая плотность раствора контрольного опыта составила 0.045. Определите концентрацию свинца в моче (мг/л).

5. Определение хрома в воде проводили атомно-абсорбционным методом по способу добавок. В мерные колбы 50.0 мл ввели пробы анализируемого и стандартного (12.0 мкг/мл) растворов хрома, разбавили до метки водой, распылили в пламя ацетилен – закись азота и измерили оптическую плотность при 357.9 нм. Результаты приведены ниже:

Объемы растворов, мл		<i>A</i>	Объемы растворов, мл		<i>A</i>
анализируемого	стандартного		анализируемого	стандартного	
10.0	0.0	0.205	10.0	20.0	0.383
10.0	10.0	0.296	10.0	30.0	0.472

Какова концентрация (мкг/мл) хрома в анализируемом растворе?

6. Косвенный атомно-абсорбционный метод определения альдегидов основан на восстановлении альдегидами ионов Ag^+ до металлического серебра. Выделившееся серебро отделяют, растворяют в азотной кислоте, разбавляют до 100.0 мл и фотометрируют на атомно-абсорбционном спектрофотометре при 328.1 нм в пламени ацетилен – кислород. Напишите уравнение реакции взаимодействия альдегидов с ионами серебра. Рассчитайте интервал определяемых содержаний альдегидов (мкмоль), если интервал определяемых концентраций серебра составляет 2-20 мкг/мл.

7. Для определения микроколичеств меди в природной воде использовали атомно-абсорбционный метод. При измерении поглощения раствора контрольного опыта и стандартного раствора получены следующие результаты:

C_{Cu} , мкг/мл	A	C_{Cu} , мкг/мл	A
0.0	0.040; 0.050; 0.035; 0.045; 0.040	1.0	0.110; 0.100; 0.105; 0.108; 0.102

Какую информацию можно извлечь из приведенных результатов?

8. При определении цинка в чистом алюминии методом сравнения взяли навеску алюминия массой 1.0000 г, растворили в кислоте и перенесли в мерную колбу вместимостью 100.0 мл. Атомное поглощение этого раствора при 213.9 нм составляет 6 делений на шкале прибора. Стандартный раствор цинка с концентрацией 0.6 мкг Zn в 1.0 см^3 дает показание по шкале 11.5 деления. Определить массовую долю цинка в алюминии.

9. При определении меди в электролите методом сравнения анализируемый раствор разбавили в 100 раз. Атомное поглощение этого раствора при 324.8 составляет 24 ед. шкалы прибора. Стандартный раствор с концентрацией 100 мкг Cu в 1.0 см^3 имеет поглощение 32 ед. Определить концентрацию меди в электролите (в г/дм³).

10. Для определения магния методом градуировочного графика получены следующие данные:

Концентрация стандартных растворов Mg, мкг/см ³	0.5	1.0	1.5
Атомное поглощение Mg при 285.2 нм (число делений)	19.5	36	55

Навеску сплава массой 0.1000 г растворили в смеси кислот и перенесли в мерную колбу вместимостью 200.0 см³. Перед анализом раствор разбавили в 20 раз. При этом атомное поглощение оказалось равным 30 делениям шкалы. Определить массовую долю магния в сплаве.

11. Навеску сплава массой 0.2500 г растворили в смеси кислот (HNO₃ + H₂SO₄), перенесли в мерную колбу вместимостью 500.0 см³. Интенсивность атомного поглощения марганца при 279.5 нм равна 25 делениям шкалы. Определить массовую долю марганца в сплаве методом градуировочного графика. Для построения графика приготовлена серия растворов с концентрацией 2.0; 4.0; 6.0; 8.0 и 10.0 мкг Mn в 1.0 см³. Для них была измерена интенсивность атомного поглощения 10; 20; 30; 40 и 50 делений шкалы.

12. При определении содержания свинца в биологическом объекте использовали «метод стандартных добавок». Для анализа взяли по 50.0 см³ исследуемого раствора и перенесли в две делительные воронки. В одну из них прибавили 0.5 см³ стандартного раствора свинца с концентрацией 60 мг/дм³. Свинец экстрагировали в органическую фазу его и содержание в ней определяли атомно-абсорбционным методом по линии поглощения при 283.3 нм. Определить концентрацию свинца в анализируемом объекте (в мг/дм³), если поглощение экстракта свинца в анализируемом растворе и в растворе с добавкой стандартного раствора равно 0.300 и 0.620, соответственно.

13. При определении цинка «методом стандартных добавок» в каждую из четырех мерных колб вместимостью 50.0 см³ прилили по 20.0 см³ анализируемого раствора и во вторую, третью и четвертую – соответственно 2.0; 4.0 и 6.0 см³ стандартного раствора с концентрацией 0.5 мкг Zn в 1 см³. Объемы растворов в мерных колбах довели до метки дистиллированной водой. Атомное поглощение этих растворов при 213.0 нм равно 12; 16; 20 и 24 ед.

соответственно. Определить концентрацию цинка в анализируемом растворе (в мг/дм^3) графическим способом.

14. При определении железа в сточной воде использовали «метод стандартных добавок», для чего в две мерные колбы вместимостью 25.0 см^3 прилили 20.0 см^3 сточной воды и в одну из них – 2.0 см^3 стандартного раствора железа с концентрацией 0.5 мкг/см^3 . Объемы растворов в обеих мерных колбах довели до метки дистиллированной водой. Атомное поглощение этих растворов при 248.32 нм равно 25 и 15 ед., соответственно. Определить концентрацию железа в сточной воде в мг/дм^3 .

Вопросы.

1. На чем основан метод атомной абсорбции?

а) на измерении интенсивности излучения света возбужденными атомами;

б) на измерении интенсивности излучения света ионизированными атомами;

в) на измерении поглощения резонансного излучения атомами определяемого элемента;

г) на измерении переизлучения световой энергии, поглощенной свободными атомами.

2. С абсорбцией какого вида излучения имеют дело в атомно-абсорбционном анализе?

а) резонансного;

б) не резонансного;

в) излучения возбужденных атомов;

г) излучения ионизированных атомов.

3. Какие способы атомизации используются в серийных атомно-абсорбционных приборах?

а) дуга постоянного и переменного тока;

б) пламя и графитовая кювета;

- c) дуга переменного тока и графитовая кювета;
- d) пламя и искра.

4. Какое пламя и диапазон температур используются в аналитической атомной абсорбции?

- a) метан – воздух 1500-2000°C;
- b) паяльная горелка 1200-1500°C;
- c) ацетилен – воздух 2300-2500°C ;
- d) циан – кислород 3500-4000°C.

5. Что такое селективное поглощение?

- a) поглощение, обусловленное молекулами вещества в пламени;
- b) поглощение, обусловленное твердыми частицами определяемого компонента в пламени;

c) поглощение излучения в результате рассеяния света частицами в пламени;

- d) поглощение, обусловленное атомами определяемого компонента;
- e) поглощение, обусловленное присутствием мешающих компонентов.

6. Каким уравнением описывается поглощение атомной плазмы?

7. Каким требованиям должен удовлетворять источник света?

8. Какова роль лампы с полым катодом?

9. От каких факторов зависит чувствительность атомно-абсорбционного метода?

10. Как избежать образования труднолетучих соединений определяемого элемента при пламенном способе атомизации пробы?

11. Что такое внутренний стандарт? Для чего его используют?

12. В каких случаях в методе атомной абсорбции нарушается линейный характер зависимости оптической плотности от концентрации?

13. Каковы основные источники погрешностей в атомно-абсорбционном методе? Укажите способы борьбы с ними.

14. Какой атомизатор предпочтительнее при проведении анализа органических растворителей и масел атомно-абсорбционным методом: пламенный или непламенный? Почему?

15. Чем обусловлены более низкие пределы обнаружения, достигаемые в методе атомно-абсорбционной спектроскопии при использовании электротермических атомизаторов?

16. Пригодна ли дуга постоянного тока или высоковольтная искра в качестве непламенной атомизирующей системы в атомно-абсорбционной спектрометрии? Ответ мотивируйте.

17. Выберите спектральную линию кадмия, по чувствительности наиболее подходящую для его определения атомно-абсорбционным методом:

λ , нм	228.80	326.11	643.85	930.60
Нижний уровень, эВ	0	0	5.42	5.42
Верхний уровень, эВ	5.42	3.80	8.29	7.30
Интенсивность, у.е.				
дуга	1500	300	2000	8
	(самообращение)			
искра	300	300	1000	3
	(самообращение)			

18. Градуировочные графики для определения кальция в присутствии фосфат-иона представлены на рис. 2.5. Объясните взаимное расположение этих графиков.

19. Графики, иллюстрирующие влияние калия на определение стронция атомно-абсорбционным методом в пламени ацетилен – закись азота приведены на рис.2.6. Объясните, какие факторы обуславливают наблюдаемый эффект.

20. Определение следов ванадия в нефтепродуктах является достаточно сложным ввиду того, что ванадий в нефтепродуктах присутствует в низких концентрациях и, кроме того, главным образом в виде прочных порфириновых комплексов. Предложите атомно-спектроскопический метод быстрого

определения ванадия в нефтепродуктах. Какая подготовка пробы при этом необходима?

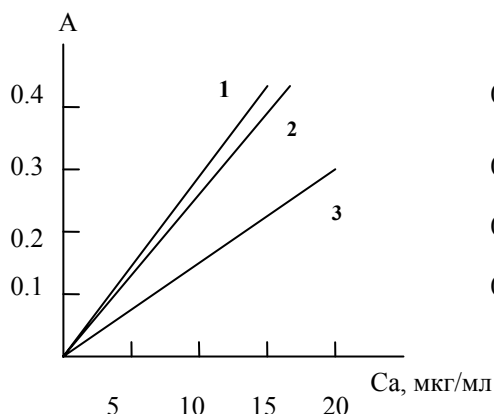


Рис.2.5. Градуировочные графики для определения Ca в присутствии фосфат-ионов: 1- 20 мкг/мл P + 2.5 мг/мл Sr; 2- мг/мл Sr; 3- 20 мкг/мл P.

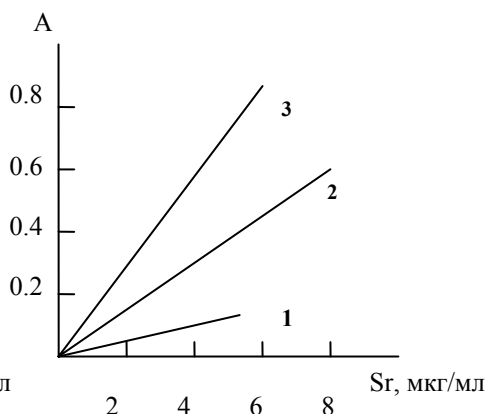


Рис.2.6. Градуировочные графики для атомно-абсорбционного определения Sr в присутствии K, c_K , г/л: 1-0; 2-1.0; 3-25.0

21. Присутствие незначительных количеств меди в растительном масле сильно изменяет его вкусовые качества. Предложите атомно-спектроскопический метод для быстрого определения меди в масле. Какая пробоподготовка требуется при выполнении анализа?

22. Сколько процентов атомов определяемого элемента формируют аналитический сигнал в абсорбционной спектроскопии пламени;

1) ~ 1%; 2) ~ 30%; 3) ~ 50%; 4) ~ 99%.

2.2. АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) основан на термическом возбуждении свободных атомов или одноатомных ионов и регистрации оптического спектра испускания возбужденных атомов. В газовой фазе молекулы диссоциируют на атомы, которые при столкновениях с электронами переходят в возбужденное состояние. Примерно через 10^{-6} - 10^{-9} секунды возбужденные атомы и ионы спонтанно, самопроизвольно переходят из возбужденного в основное состояние или возбужденное с меньшей энергией. Этот процесс ведет к излучению света и появлению спектральной линии.

Освобождаемая при этом энергия $\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$, где E_2, E_1 – энергия исследуемого и возбужденного состояния; h – постоянная Планка; c – скорость света; λ – длина волны излучения; ν – частота излучения.

Интенсивность линий в атомно-эмиссионном спектре связана с концентрацией определяемого элемента в образце соотношением (формула Ломакина):

$$I = ac^b \text{ или } \lg I = \lg a + b \lg c \quad (2.6)$$

где a и b – константы.

При малых концентрациях $b=1$ и I пропорциональна c . При больших концентрациях $b \approx 0.5$, т.е. I пропорциональна \sqrt{c} .

Формула (2.6) является математическим основанием количественного атомно-эмиссионного анализа.

При фотографической регистрации эмиссионных спектров непосредственно измеряемой величиной является почернение фотоэмульсии S :

$$S = \lg(\Phi_0 / \Phi) \quad (2.7)$$

где Φ_0, Φ – мощности световых потоков одного и того же источника света, прошедших через незасвеченные и засвеченные участки фотоэмульсии.

Величину почернения измеряют с помощью микрофотометра – прибора, позволяющего просвечивать пучком света участки фотоэмульсии размером 0.01×0.01 мм.

В определенном интервале почернений фотоэмульсии величина S линейно зависит от логарифма интенсивности спектральной линии. Это позволяет использовать для аналитических целей линейную функцию, связывающую почернение фотоэмульсии и логарифм концентрации определяемого элемента в образце (уравнение Шварцшильда):

$$S = \gamma b \lg c + \gamma \lg a - \gamma \lg j, \quad (2.8)$$

где γ и j – постоянные для данной фотоэмульсии.

В атомно-эмиссионном анализе, как правило, измеряют не интенсивность отдельной спектральной линии, а отношение интенсивностей двух

спектральных линий, принадлежащих разным элементам. Это позволяет снизить требования к постоянству условий возбуждения и регистрации эмиссионных спектров. Линию определяемого элемента называют аналитической, а линию второго элемента – линией сравнения. При анализе образцов, содержащих большие количества какого-либо элемента, в качестве линии сравнения обычно выступает линия основы.

При выборе пары линий руководствуются рядом требований.

1) Энергии возбуждения E и потенциалы ионизации V линий должны быть близки:

$$|\Delta E| \leq 1\text{эВ}, \quad |\Delta V| \leq 1\text{В}.$$

2) Обе линии должны находиться вблизи друг друга:

$$|\Delta \lambda| \leq 10\text{нм}$$

3) Отношение интенсивностей линии определяемого элемента I и линии сравнения $I_{осн}$ должно находиться в пределах:

$$0.10 \leq \frac{I}{I_{осн}} \leq 10$$

Пару линий, удовлетворяющих перечисленным выше требованиям, называют гомологической.

Для относительной интенсивности гомологической пары линий имеем:

$$\frac{I}{I_{осн}} = ac^b / I_{осн} \quad (2.9)$$

Считая концентрацию элемента основы постоянной, после логарифмирования уравнения (2.9) получаем выражение:

$$\lg \frac{I}{I_{осн}} = b \lg c + \lg a' \quad (2.10)$$

При фотографической регистрации эмиссионных спектров относительная интенсивность гомологической пары определяется разностью почернений:

$$\Delta S = S - S_{осн} = \gamma \lg \left(\frac{I}{I_{осн}} \right) \quad (2.11)$$

Из формул (2.10) и (2.11) получим основное уравнение для количественного спектрографического анализа:

$$\Delta S = \gamma b \lg c + \gamma \lg a' \quad (2.12)$$

Решение типовых задач

Способы определения концентрации элементов *методом пламенной фотометрии* аналогичны методам атомной абсорбции: метод сравнения, метод градуировочного графика и метод добавок (расчетный и графический). Решение задач аналогично приведенным выше.

Пример 1. Вычислить длину волны резонансной линии атома натрия, если энергия возбуждения резонансного уровня равна 2.1 эВ.

Решение. Длина указанной волны вычисляется из соотношения: $\lambda = hc / \Delta E$.

Поэтому $\lambda = hc / \Delta E = \frac{4.1354 \times 10^{-15} \times 2.9979 \times 10^{17}}{2.1} = 587.2 \text{ нм}$

Пример 2. В спектре пробы между линиями железа $\lambda_1=304.26$ 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 железа на 1.5 мм, а от второй – на 2.5 мм.

Решение. Вычисляем λ_x , воспользовавшись соотношением:

$$\lambda_x = \lambda_1 + \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{l} l_x, \text{ где}$$

l_x – расстояние от первой линии железа до неизвестной линии; l – расстояние между известными линиями железа.

Подставляя данные задачи, получаем:

$$\lambda_x = 304.266 + (304.508 - 304.266) \times 1.5 / 4.0 = 304.357 \text{ нм}$$

Пример 3. Определить массовую долю марганца (в %) в стали, если при фотометрировании спектрограммы получены следующие данные:

эталон	1	2	3
$C_{Mn}, \%$	1.20	0.94	0.48
ΔS	0.47	0.39	0.17

Анализируемый образец имеет $\Delta S_x=0.30$.

Решение. В методе трех эталонов используется зависимость почернения спектральной линии от логарифма концентрации определяемого элемента. Эта

зависимость близка к линейной. Логарифм концентрации равен: 1-й эталон (1.20%) – 0.08; 2-й эталон (0.94%) – 0.03; 3-й эталон (0.48%) – 0.32. По этим данным [$\Delta S = f(\lg C)$] строим градуировочный график и по значению $\Delta S_x = 0.30$ находим логарифм концентрации, равный -0.12. По таблицам находим численное значение массовой доли марганца в стали, равное 0.76% (рис.2.7).

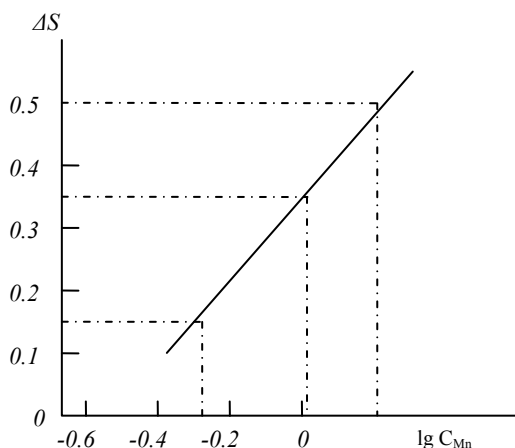


Рис.2.7. Градуировочный график для определения марганца в стали методом трех эталонов

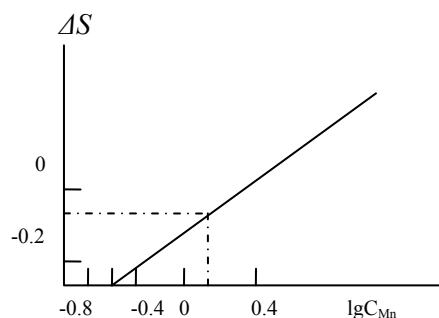


Рис.2.8. Градуировочный график для определения марганца спектральным методом

Пример 4. При анализе стали на содержание марганца методом трех эталонов на микрофотометре МФ-2 измерено почернение (S) линий гомологической пары в спектрах эталонов и анализируемого образца. Определить массовую долю марганца (в %) в стали по следующим значениям почернений (S) линий гомологической пары:

эталон	1	2	3
$C_{Mn}, \%$	0.33	0.89	3.03
$\lg C_{Mn}$	-0.48	-0.05	0.48
S_{Fe}	1.33	1.24	1.14
S_{Mn}	0.95	1.06	1.20

Решение. По показаниям измерительной шкалы микрофотометра находим для трех эталонов:

$$\Delta S = (S_{Mn} - S_{Fe}); \Delta S_1 = 0.95 - 1.33 = -0.38;$$

$$\Delta S_2 = 1.06 - 1.24 = -0.18; \Delta S_3 = 1.20 - 1.14 = 0.06$$

Для анализируемого образца $\Delta S_x = 0.96 - 1.08 = -0.12$.

По приведенным данным строим градуировочный график (рис.2.8) и по нему определяем $\lg C_{\text{Mn}}=0.10$; $C_{\text{Mn}}=1.26\%$.

Пример 5. Рассчитайте концентрацию элемента В в растворе при определении его методом атомной эмиссии в пламени с использованием внутреннего стандарта А по следующим данным:

$C_{\text{В}}, \text{мкг/мл}$	x	$x+0.05$	$x+0.10$
$I_{\text{В}}/I_{\text{А}}$	1.00	1.62	2.22

При расчетах величину сигнала контрольного опыта принять равной ≈ 0 .

Решение. Расчетный вариант. Так как относительная интенсивность пропорциональна концентрации определяемого элемента, то для трех пар значений $C_{\text{В}} - I_{\text{В}}/I_{\text{А}}$ находим:

$$(I-II) \quad (x+0.05)/x=1.62 \quad x=0.081 \text{ мкг/мл}$$

$$(I-III) \quad (x+0.10)/x=2.22 \quad x=0.082 \text{ мкг/мл}$$

$$(II-III) \quad (x+0.05)/(x+0.10) \quad x=0.085 \text{ мкг/мл}$$

$$x=0.0853 \text{ мкг/мл}$$

Задачи.

1. Для определения натрия в сточных водах был применен метод сравнения. Интенсивность стандартного раствора натрия с концентрацией 5 мг/дм^3 равна 20 у.е. Анализируемый раствор имел интенсивность 30 у.е. Определить концентрацию натрия в сточной воде в мг/дм^3 .

2. Для определения кальция в воздухе цементного завода была отобрана проба воздуха объемом 100.0 дм^3 . Воздух пропущен через кислотную ловушку. В результате получен анализируемый раствор объемом 500.0 см^3 . Для определения кальция использовали метод сравнения. Интенсивность излучения стандартного раствора кальция с концентрацией 50 мг/дм^3 составило 16 ед. Интенсивность излучения анализируемого раствора оказалась равной 35 ед. Определить концентрацию кальция в мг на 1 дм^3 воздуха.

3. При определении натрия в силикатах методом добавок навеску силиката 0.2000 г перевели в раствор и довели его объем до 100.0 см^3 . В 3 мерные колбы вместимостью 25.0 см^3 помещали по 10.0 см^3 анализируемого

раствора и, соответственно, во вторую и третью по 0.1250 и 0.2500 мг натрия в форме стандартного раствора. Объемы растворов в мерных колбах довели до метки дистиллированной водой и фотометрировали. Получены данные: $I_x=36$; $I_{x+cm1}=54$; $I_{x+cm2}=68$. Построить график и рассчитать массовые доли натрия в силикате.

4. Определить массовую долю (в %) хрома в стали, если при фотометрировании спектрограммы эталонного образца стали получены данные:

эталон	1	2	3
$C_{cr}, \%$	0.50	1.40	1.98
ΔS	0.051	0.42	0.67

Анализируемый образец имеет $\Delta S_x=0.20$.

5. Определить массовую долю марганца в алюминии, если при фотометрировании получены следующие данные:

эталон	1	2	3
$C_{Mn}, \%$	0.22	0.78	1.15
S_{Mn}	0.23	0.50	0.58
S_{Al}	0.38	0.40	0.38

Анализируемый образец $S_{Mn}=0.41$, $S_{Al}=0.30$.

6. Определить длину волны резонансной линии в атомных спектрах элементов по энергии возбуждения резонансного уровня.

элемент	K	Li	Cu	Be
Энергия возбуждения, эВ	1.6	1.9	2.8	5.3

7. Рассчитать почернение спектральной линии на фотопластинке, если при измерении интенсивности света, прошедшего через данную линию, показание микроамперметра равно 45 ед. деления, а показание для света, прошедшего через фон пластинки, 95 делениям.

8. Расстояние между двумя спектральными линиями железа 307.57 и 308.37 нм равно 10.5 мм. Расстояние от первой линии до линии определяемого элемента (в сторону второй линии) равно 8.4 мм. Рассчитать длину волны линии этого элемента.

9. Потенциал возбуждения для $4p$ -уровня атома кальция равен 2.95 эВ. Определить длину волны спектральной линии, соответствующей переходу с $4p$ -уровня на $4s$ -уровень основного состояния.

10. Для определения содержания сурьмы в свинце измерили почернение линий сурьмы (252.85 нм) и свинца (265.8 нм) в спектрах стандартных образцов:

$\omega(\text{Sb}),\%$	S_{Sb}	S_{Pb}	$\omega(\text{Sb}),\%$	S_{Sb}	S_{Pb}
0.063	0.51	1.66	0.90	1.49	1.55
0.12	0.85	1.63	1.26	1.71	1.65
0.23	1.01	1.59	1.79	1.63	1.49
0.42	1.20	1.56	2.82	1.83	1.58
0.66	1.42	1.61			

Исходя из полученных результатов: а) определить область линейности градуировочного графика; б) рассчитать коэффициент чувствительности определения сурьмы для линейного участка градуировочного графика.

11. При измерении эмиссии в пламени стандартных растворов, содержащих ионы калия, получены следующие результаты:

C , мкг/мл	I , у.е.	C , мкг/мл	I , у.е.
5.0	7.5	40.0	61.5
10.0	15.5	50.0	63.0
15.0	23.0	60.0	69.0
20.0	31.0	70.0	74.0
25.0	38.5	80.0	79.0
30.0	46.0	90.0	84.0
35.0	54.0	100	89.0

Определите, в каком диапазоне концентраций интенсивность излучения пропорциональна c , а в каком – пропорциональна $c^{1/2}$.

12. Рассчитайте массовую долю марганца в стали по измерениям почернений аналитических линий марганца (293.911 нм) и железа (294.440 нм) в спектрах анализируемой и трех стандартных проб:

$\omega(\text{Sb}),\%$	0.59	0.74	1.43	1.43	x
S_{Mn}	0.89	1.07	1.31	1.31	1.09
S_{Fe}	0.76	0.80	0.72	0.72	0.75

13. Определение кальция в природной воде проводили методом фотометрии пламени по излучению радикалов CaOH при 622 нм. Для анализируемого раствора измерено $I=31.0$ у.е., для раствора, полученного смешением 50.0 мл анализируемого и 25.0 мл стандартного ($C_{Ca}=50.0$ мкг/мл) – 80.2 у.е., а для раствора контрольного опыта – 3.5 у.е. Рассчитайте содержание кальция в анализируемом растворе.

14. К двум пробам анализируемой воды добавили равные объемы стандартных растворов калия ($c=50.0$ и 100.0 мкг/мл, соответственно) и измерили интенсивность излучения дублета калия (766.5 и 769.9 нм) в пламени. Соответствующие значения интенсивностей равны 46.5 и 76.5, а интенсивность излучения контрольного опыта - 5.5. Рассчитайте содержание калия в анализируемом образце.

15. Навеску удобрения 2.0000 г прокипятили с насыщенным раствором оксалата аммония, охладили, отфильтровали и разбавили водой до 500.0 мл. Аликвоту этого раствора (5.0 мл) разбавили до 250.0 мл и фотометрировали в пламени в тех же условиях, что и два стандартных раствора KCl. Получили следующие результаты:

$C_K, \text{мкг/мл}$	5.0	10.0	x
$I, \text{у.е.}$	16.0	29.5	24.2

Рассчитайте массовую долю калия (%) в удобрении.

16. Для определения содержания меди в морских донных отложениях измерили эмиссию их кислотных вытяжек в ИСП при $\lambda(\text{Cu})=324.754$ нм, а для внесения поправок на фоновый сигнал измерили также эмиссию при 324.719 и 324.789 нм, где испускание меди не наблюдается. Чтобы избежать искажения результатов, вызванных с присутствием железа в пробе, измерили также эмиссию линии железа при $\lambda(\text{Fe})=324.739$ нм. Результаты измерений приведены в таблице:

проба	$I, \text{мкА, при } \lambda \text{ (нм)}$			
	324.719	324.739	324.754	324.789
Стандартная проба меди, 50 мкг/г	23.1	-	63.71	8.1
Стандартная проба железа	-	$8.75 \cdot 10^5$	10.5	-

Анализируемая проба, m=1.0000 г	27.5	9.24*10 ⁴	27.49	9.2
------------------------------------	------	----------------------	-------	-----

Рассчитайте количество меди в пробе.

17. Результаты измерения эмиссии кальция в стандартном растворе и растворе контрольного опыта приведены ниже:

проба C_{Ca} , мкг/мл	I , мкА, при λ (нм)				
0	16.0	15.0	20.0	12.5	15.0
25.0	95.0	99.0	91.5	97.0	96.0

Какую информацию можно извлечь из полученных результатов, предполагая линейный характер зависимости $I=f(c)$?

18. Какую максимальную массовую долю таллия можно определить в образце массой 1.0000 г пламенно-эмиссионным методом, если объем раствора, в который переводится навеска образца, составляет 50.0 мл, измерительная шкала фотометра оцифрована в условных единицах 0-100, а уравнение градуировочного графика имеет вид $I=5.5 + 85.5c$ (c – концентрация таллия, мкг/мл)?

19. Определить содержание алюминия в соляной кислоте (плотность 1.18) по следующим данным люминесцентного определения его с салицилаль-*o*-аминофенолом. Из 5.0 мл анализируемой кислоты (после выпаривания, растворения в кислотном буфере) приготовлено три раствора: а) без добавления Al^{3+} , б) с добавлением 0.0300 мкг Al^{3+} , в) с добавлением 0.0500 мкг Al^{3+} . К этим растворам, а также холостому раствору добавлено одинаковое количество салицилаль-*o*-аминофенола. При измерении люминесценции получены следующие данные:

Количество Al^{3+} (мкг)	0	x	x+0.03	x+0.05
интенсивность	2	10	16	20

20. При косвенном атомно-эмиссионном определении первичных амидов анализируемую пробу массой 2.0000 г обрабатывают смесью Br_2 и $Ba(OH)_2$. Осадок $BaCO_3$, выделившейся в результате реакции $RCONH_2 + 2Ba(OH)_2 + Br_2 = RNH_2 + BaCO_3 + BaBr_2 + H_2O$ отфильтровывают, растворяют в 100.0 мл разбавленной азотной кислоты и впрыскивают в пламя горелки атомно-эмиссионного спектрометра. Рассчитайте

содержание (мкг/г) ацетамида (мол. масса 59.07) в пробе по следующим данным:

$C_{\text{вв}}, \text{мкг/мл}$	0	5.0	10.0	15.0	x
$I, \text{у.е.}$	0.3	17.8	34.3	51.3	24.0

21. Для определения натрия в сточной воде содового производства взяли пробу 500.0 см^3 , далее ее упарили до 100.0 см^3 и определили натрий методом сравнения. Интенсивность стандартного раствора натрия с концентрацией 10 мг/дм^3 была равна 25 ед. по шкале прибора. Интенсивность анализируемого раствора оказалась равной 10 единицам. Определить концентрацию натрия в сточной воде в мг/дм^3 .

22. Определить контрастность фотопластинки, если при уменьшении освещенности в 2 раза (например, с применением ступенчатого ослабителя с коэффициентом пропускания 50%) почернение линии изменилось с 1.0 до 0.6.

Вопросы.

1. На чем основан метод пламенной фотометрии пламени:
 - a) На измерении интенсивности света, излучаемого возбужденными атомами (или молекулами) при введении вещества в пламя.
 - b) На измерении вещества резонансного излучения атомами определяемого элемента.
 - c) На измерении переизлучения световой энергии, поглощенной свободными атомами.
 - d) На измерении свечения атомов, ионов, молекул или других более сложных центров, возникающего в результате электронного перехода в этих частицах при их возвращении из возбужденного в основное состояние.
2. Почему спектральная линия имеет конечную ширину?
 - a) Вследствие естественного уширения.
 - b) Вследствие доплеровского уширения.
 - c) Вследствие лоренцевского уширения.
 - d) Вследствие того, что уровень энергии, соответствующий переходу атома из одного энергетического состояния в другое, не бесконечно узкий.
 - e) Вследствие доплеровского и лоренцевского уширений.

f) Все ответы правильные.

3. Какая характеристика линии лежит в основе количественного спектрального анализа?

a) Положение линии в спектре.

b) Полуширина линии.

c) Интенсивность.

d) Потенциал возбуждения.

e) Потенциал ионизации.

4. Как изменится величина аналитического сигнала при введении ПАВ?

a) Не изменится.

b) Уменьшится.

c) Увеличится.

d) Увеличится, если при этом не изменится вязкость раствора.

e) Уменьшится, если это вещество легколетучее

5. Какая газовая смесь позволяет получить наиболее высокую температуру пламени?

a) Ацетилен – воздух.

b) Ацетилен – кислород.

c) Светильный газ – воздух.

d) Водород – кислород.

6. Что представляет спектр самого пламени;

a) Спектр молекул.

b) Спектр атомов.

c) Спектры молекул и атомов.

7. Какая из приведенных схем правильно отражает наиболее важные процессы в пламени при пламенно-фотометрических определениях?

a) Аэрозоль → испарение растворителя → образование твердого вещества → плавление → испарение твердых частиц → поглощение → переизлучение.

b) Аэрозоль → испарение растворителя → диссоциация твердых частиц → возбуждение → ионизация → излучение.

c) Аэрозоль → испарение растворителя → образование твердых частиц → плавление → испарение твердых частиц → диссоциация → возбуждение → излучение.

d) Аэрозоль → испарение растворителя → образование твердых частиц → диссоциация → образование свободных атомов → поглощение.

8. Чем отличается фотометр от спектрофотометра?

a) Имеет малую разрешающую способность, спектральная линия или полоса выделяется призмным монохроматором.

b) Имеет большую разрешающую способность, спектральная линия или полоса выделяется светофильтром.

c) Имеет малую разрешающую способность, спектральная линия или полоса выделяется дифракционной решеткой.

d) Имеет малую разрешающую способность, спектральная линия или полоса выделяется светофильтром.

9. Какой из приведенных факторов не влияет на линейную зависимость I от C ?

a) Самопоглощение.

b) Ионизация.

c) Время распыления раствора.

d) Образование труднолетучих (труднодиссоциирующих) соединений.

e) Нестабильная работа компрессора, подающего распыляющий газ.

10. Какой из приведенных факторов не влияет на степень атомизации элемента?

a) Дисперсность аэрозоля.

b) Вязкость раствора.

c) Поверхностное натяжение раствора.

d) Время диспергирования раствора.

е) Образование в пламени труднодиссоциируемых соединений, в состав которых входит определяемый элемент.

ф) Ионизация.

g) Температура пламени.

11. Как влияет температура распыляемого раствора на интенсивность излучения элементов в методе эмиссионной спектроскопии пламени?

а) При увеличении температуры интенсивность излучения увеличивается.

б) При увеличении температуры интенсивность излучения уменьшается.

с) При уменьшении температуры интенсивность излучения увеличивается.

12. Какие химические элементы можно определять методом фотометрии пламени?

13. Чем объясняется линейчатый характер атомных спектров в эмиссионном спектральном анализе.

14. Назовите достоинства и недостатки следующих средств возбуждения: пламени, электрической дуги, конденсированной искры.

15. Назовите достоинства и недостатки призм, изготовленных из стекла и кварца.

16. На чем основан количественный спектральный анализ?

17. Что такое характеристическая кривая фотопластинки?

18. Что называется гомологической парой линий?

19. Дайте сравнительную характеристику призмы и дифракционной решетки.

20. В чем состоят основные причины отклонения градуировочных графиков в атомно-эмиссионной спектроскопии от линейной зависимости?

21. Для определения каких элементов целесообразно использовать пламенный, для каких – искровой способ атомизации?

22. В чем сущность метода внутреннего стандарта? С какой целью он применяется? Каковы требования к внутреннему стандарту в атомно-эмиссионной спектроскопии?

23. Какой источник атомизации целесообразно использовать для атомно-эмиссионного определения:

- а) Кальция в природной воде.
- б) Никеля в стали.

24. Почему галогены и инертные газы нельзя определять пламенным эмиссионным спектроскопическим методом?

25. Почему для качественного элементного анализа рекомендуется использовать дуговой разряд, а для количественного – искровой?

26. Какие горючие смеси используют для пламенного эмиссионного определения щелочных и щелочноземельных металлов?

27. При качественном анализе образцов двух сплавов исследовали участок спектра 250-290 нм. Наиболее интенсивные линии были идентифицированы и сведены в таблицу:

Образец 1		Образец 2	
λ , нм (<i>I</i> , у.е.)	металл	λ , нм (<i>I</i> , у.е.)	металл
261.42(2)	Pb	259.81(3)	Sb
263.00(5)	Cu	261.42(6)	Pb
266.12(3)	Sn	265.12(3)	Ge
276.64(4)	Cu	266.32(5)	Pb
281.36(5)	Sn	268.51(3)	Ta
282.44(6)	Cu	279.83(4)	Mn
285.11(3)	Sb	280.20(6)	Pb

Используя данные таблицы, укажите, какой элемент составляет основу каждого сплава.

28. Как влияет присутствие солей алюминия в растворе на результаты определения кальция и стронция пламенным эмиссионным методом?

29. Чем объяснить, что при фотографировании с одной и той же экспозицией спектров, при распылении в пламени газовой горелки а) раствора хлорида бария; б) раствора хлорида кальция той же концентрации,

содержащего фосфорную кислоту, на второй фотопластинке линии и полосы имеют меньшую интенсивность? Появление какого эффекта можно предсказать, если добавить к каждому из растворов некоторое количество нитрата лантана или ЭДТА?

30. Изобразите градуировочные графики определения кальция пламенным эмиссионным методом: 1) в растворе хлорида кальция; 2) в растворе хлорида кальция, содержащим фосфат-ион; 3) в растворе хлорида кальция, содержащим фосфат-ион и ЭДТА.

31. Одновременное определение Pb и K методом эмиссионной фотометрии пламени затруднено, поскольку результаты определения зависят от их соотношения в анализируемом растворе. Как в данном случае избежать эффекта взаимного влияния определяемых компонентов?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пешкова В.М., Громова М.И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. М., 1976.
2. Барковский В.Ф., Горелик С.М., Городенцева Т.Б. Физико – химические методы анализа. М., 1972.
3. Алесковский В.Р., Бардин В.В. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство. Л., Химия. 1988.
4. Петрухин О. М. Практикум по физико – химическим методам анализа. М., Химия. 1987.
5. Основы аналитической химии. Практическое руководство. Под ред. Ю.А.Золотова. М., Высшая школа. 2001.
6. Основы аналитической химии. Задачи и вопросы. Под ред. Ю.А.Золотова. М., Высшая школа. 2004.
7. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. М.: Мир. 1976.
8. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-обсорбционный анализ. Л.: Химия, Ленинградское отделение. 1983.
9. Гармаш А.В. Введение в спектроскопические методы анализа. Оптические методы анализа. М.: Российская Академия Наук. Высший химический колледж. 1995.
10. Васильев В.П. Теоретические основы физико-химических методов анализа. М., 1979.
11. Орешенкова Е.Г. Спектральный анализ. М., 1982.
12. Тарасевич Н.И. Руководство к практикуму по спектральному анализу. М., 1977.
13. Тарасевич Н.И., Семененко К.А., Хлыстова А.Д. Методы спектрального и химико-спектрального анализа. М., 1973.
14. Терек Т., Мика Й., Гегуш Э. Эмиссионный спектральный анализ. Т.1, 2. М., 1982.

15. Свентицкий Н.С. Визуальные методы эмиссионного спектрального анализа. М., 1961.
16. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство. Алесковский В.Б., Бардин В.В., Булатов М.И. и др. Л., 1988.
17. Основы аналитической химии. Практическое руководство. Под ред. Ю.А.Золотова. М., Высшая школа. 2001.
18. Отто М. Современные методы аналитической химии (в 2-х томах). М., Техносфера. 2003
19. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. М., Техносфера. 2007.
20. Кизель В.А. Практическая молекулярная спектроскопия. М., МФТИ, 1998
21. Аналитическая химия. Проблемы и подходы (в 2-х томах). Под ред. Р.Кельнера. М., «Мир» «АСТ», 2004.
22. Задачник по аналитической химии. Под ред. Н.Ф.Клещева. М., Химия, 1993.
23. Задачник по физико-химическим методам анализа. М., Химия, 1972.