

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Оренбургский государственный университет»

Кафедра химии

Л.М. РАГУЗИНА, Ж.П. АНИСИМОВА, Е.В. САЛЬНИКОВА

# **ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ**

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом  
государственного образовательного учреждения высшего профессионального  
образования «Оренбургский государственный университет»

Оренбург 2009

УДК 543.4 (07)  
ББК 24.4  
Р 14

Рецензенты

кандидат технических наук, доцент Т.Ф. Тарасова,  
кандидат химических наук, доцент Е.В. Кощей

Р 14            **Рагузина, Л.М.**  
**Оптические методы анализа.: методические указания / Л.М. Рагузина, Ж.П. Анисимова, Е.В. Сальникова. - Оренбург: ГОУ ОГУ, 2009. – 41 с.**

Методические указания предназначены для выполнения лабораторных работ по курсам «Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа», «Инструментальные методы анализа» студентами факультетов пищевых производств, химико-биологического, геолого-географического.

ББК 24.4

© Рагузина Л.М.,  
Анисимова Ж.П.,  
Сальникова Е.В., 2009  
© ГОУ ОГУ, 2009

## Содержание

Введение .....	4
1 Абсорбционные методы анализа .....	5
1.1 Фотоколориметрия, краткие теоретические сведения .....	5
1.2 Молярный коэффициент поглощения .....	7
1.3 Спектры поглощения .....	7
1.4 Методы определения концентрации окрашенных веществ в растворах .....	9
1.5 Лабораторная работа “Фотоколориметрическое определение хрома и марганца при их совместном присутствии в растворе” .....	15
1.6 Лабораторная работа “Спектрофотометрическое определение перманганата калия методом добавок” .....	17
1.7 Спектрофотометрическое (фотоколориметрическое) титрование .....	19
1.8 Лабораторная работа “Количественное определение $Fe^{3+}$ методом фотометрического титрования с индикатором салициловой кислотой” .....	22
1.9 Нефелометрия и турбидиметрия .....	24
1.10 Лабораторная работа “Турбидиметрическое определение концентрации сульфат-иона” .....	28
2 Люминесцентный анализ .....	30
2.1 Виды люминесценции .....	30
2.2 Правило Стокса .....	30
2.3 Квантовый и энергетический выходы .....	31
2.4 Применение люминесцентного анализа .....	33
2.5 Аппаратура .....	34
2.6 Лабораторная работа “Определение малых количеств флуоресцеина” .....	35
3 Фотометрия пламени .....	36
3.1 Происхождение спектра испускания .....	36
3.2 Применение пламенной фотометрии .....	37
3.3 Аппаратура .....	38
3.4 Лабораторная работа “Определение калия в макаронах” .....	39
Список использованных источников .....	41

## Введение

Оптические методы анализа основаны на взаимодействии лучистой энергии с анализируемым веществом. По характеру взаимодействия анализируемой системы с лучистой энергией и способу ее измерения различают множество методов, среди которых:

1) абсорбционный анализ, основанный на поглощении света однородными анализируемыми системами в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра;

2) анализ по поглощению и рассеянию лучистой энергии взвешенными частицами определяемого вещества (турбидиметрия и нефелометрия);

3) анализ, основанный на измерении вторичного излучения, возникающего в результате взаимодействия лучистой энергии с определяемым веществом (флуориметрический или люминесцентный анализ);

4) анализ, основанный на измерении длины волны, интенсивности и других характеристик света, излучаемого атомами и ионами вещества в газообразном состоянии (эмиссионный спектральный анализ).

# 1 Абсорбционные методы анализа

Абсорбционные (фотометрические) методы анализа основаны на избирательном поглощении света анализируемым веществом.

В зависимости от используемой аппаратуры в фотометрическом анализе различают спектрофотометрические методы – анализ по поглощению монохроматического света, и фотоколориметрические – анализа по поглощению полихроматического света. Оба метода основаны на общем принципе – существовании пропорциональной зависимости между светопоглощением и концентрацией поглощающего вещества.

В спектрофотометрических методах применяются достаточно сложные приборы – спектрофотометры, позволяющие проводить анализ как окрашенных, так и бесцветных соединений.

Фотоколориметрические методы при использовании сравнительно несложной аппаратуры, обеспечивают достаточную точность (1-2% отн. ошибки) и широко применяются в количественном анализе для определения концентрации окрашенных веществ в растворах.

## 1.1 Фотоколориметрия. Краткие теоретические сведения

При прохождении света интенсивностью  $I_0$  через слой окрашенного раствора часть его отражается ( $I_{от.}$ ), часть поглощается ( $I_n$ ) и часть выходит из кюветы без изменения направления ( $I$ ) (рисунок 1), т.е.

$$I_0 = I + I_n + I_{от.}$$

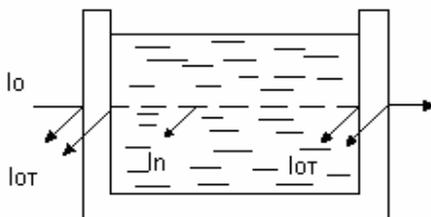


Рисунок 1

Кюветы оптического прибора изготавливают из материала, отражающего постоянную и малую часть светового потока. Ослабление интенсивности светового потока происходит, в основном, за счет поглощения (абсорбции) световой энергии  $I_n$  окрашенным веществом (раствором), при этом  $I_0$  и  $I$  могут быть определены экспериментально. Отношение  $I/I_0$  обозначили  $T$  и назвали коэффициентом светопропускания или светопропусканием:

$$T = I/I_0$$

Величина  $T$  изменяется от 0 до 1 или от 0 до 100 %.

Связь между интенсивностями падающего светового потока  $I_0$  и светового потока, прошедшего через слой окрашенного раствора  $I$ , устанавливается законом Бугера-Ламберта: «однородные слои одного в того же раствора одинаковой толщины поглощают одну и ту же долю падающей на них световой энергии (при постоянной концентрации растворенного вещества).

Отрицательный десятичный логарифм коэффициента светопропускания назвали оптической плотностью и обозначили:

$$\begin{aligned} A &= -\lg T \\ A &= -\lg I / I_0 = \lg I_0 / I \end{aligned} \quad (1)$$

Величина оптической плотности может изменяться от 0 до  $\infty$ , однако большинство приборов позволяет измерять оптическую плотность от 0 до 2.

Связь между концентрацией вещества в растворе и его оптической плотностью выражается законом Бера: «Оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации растворенного вещества при постоянной толщине слоя».

$$\lg I_0 / I = k \cdot c,$$

где  $k$  - коэффициент пропорциональности;

$c$  - концентрация растворенного вещества (в любых единицах).

Объединяя положения, установленные законами Бугера-Ламберта и Бера, можно получить зависимость интенсивности монохроматического светового потока, прошедшего через слой окрашенного раствора, от интенсивности падающего светового потока, концентрации окрашенного вещества и толщины слоя раствора

$$I = I_0 \cdot 10^{-kcl},$$

где  $k$  - константа – коэффициент погашения или поглощения, величина его зависит от природы растворенного вещества, температуры, растворителя, длины волны света и единиц измерения концентрации;

$c$  - концентрация окрашенного вещества в растворе, выраженная любыми единицами измерения концентрации;

$l$  - толщина поглощающего слоя.

Это соотношение, называемое законом Бугера-Ламберта-Бера, лежит в основе большинства фотометрических методов анализа.

Если концентрация  $c$  выражена в моль/л, толщина слоя  $l$  см, то  $k$  называется молярным коэффициентом поглощения (погашения) и обозначается  $\epsilon_\lambda$ . Тогда основной закон светопоглощения имеет вид:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon_\lambda \cdot c \cdot l} \quad (2)$$

Преобразовав и прологарифмировав выражения 1 и 2, получим еще одну формулу основного закона светопоглощения:

$$A = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot l, \quad (3)$$

где  $A$  - оптическая плотность раствора, безразмерная.

$\varepsilon_{\lambda}$  - молярный коэффициент поглощения, моль<sup>-1</sup>·л·см<sup>-1</sup>

Выражения 1 и 2 справедливы для монохроматического света, т.е. света с определенной длиной волны, который может быть выделен специальным оптическим устройством – монохроматором. В фотоколориметрии измерение интенсивности световых потоков осуществляется в полихроматическом свете, т.е. в интервале длин волн (20-100) нм. В этом случае в уравнение (3) следует подставить среднее значение молярного коэффициента поглощения ( $\bar{\varepsilon}$ ), зависящее от характеристики светофильтра ( $\bar{\varepsilon} < \varepsilon_{\lambda}$ ).

## 1.2 Молярный коэффициент поглощения

Если концентрация вещества в исследуемом растворе  $c = 1$  моль/л, а толщина поглощающего свет слоя раствора  $l = 1$  см, то из уравнения (3) следует, что  $\varepsilon_{\lambda} = A$ , т.е. молярный коэффициент поглощения представляет собой оптическую плотность одномолярного раствора, помещенного в кювету с толщиной слоя 1 см.

Величина молярного коэффициента поглощения  $\varepsilon_{\lambda}$  зависит от длины волны падающего на раствор света, температуры раствора и природы растворенного вещества и не зависит от толщины поглощающего слоя и концентрации растворенного вещества, т.е. выражает индивидуальные свойства окрашенных соединений и для разных веществ различна в пределах от сотен до ста – ста двадцати тысяч.

## 1.3 Спектры поглощения

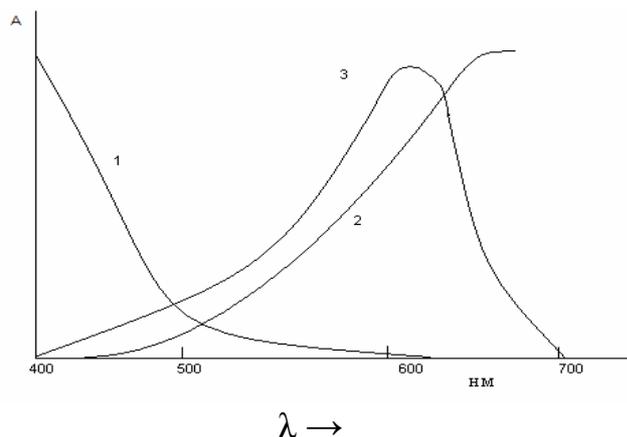
Спектр поглощения – это зависимость оптической плотности или молярного коэффициента поглощения от длины волны падающего света:

$$A = f(\lambda) \quad \text{или} \quad \varepsilon = f(\lambda)$$

Обычно эту зависимость выражают графически в виде кривой светопоглощения в координатах  $A = f(\lambda)$  или  $\varepsilon = f(\lambda)$ .

Для получения спектра поглощения проводят серию измерений оптической плотности одного и того же раствора в одной и той же кювете при разных длинах волн (разных светофильтрах) и строят кривую в координатах

$A = f(\lambda)$ . Как правило, получают кривые линии, например, кривые 1, 2, 3 на рисунке 2.



- 1 - спектр поглощения хромата калия в водном растворе;  
 2 - спектр поглощения сульфата меди в водном растворе;  
 3 - спектр поглощения роданида кобальта в ацетоне.

Рисунок 2 – Спектры поглощения

Длина волны, при которой наблюдается максимальное светопоглощение, обозначается  $\lambda_{\max}$ , этой длине волны соответствуют наибольшие значения  $A$  и  $\epsilon_{\lambda}$ .

Спектр поглощения, также как и молярный коэффициент поглощения - индивидуальная характеристика вещества в растворе, служит основой подбора оптимальной длины волны (или светофильтра) для проведения анализа. Наибольшая чувствительность и точность количественных определений достигается, если оптическую плотность измерять при длине волны, соответствующей максимальному светопоглощению анализируемого вещества.

## 1.4 Методы определения концентрации окрашенных веществ в растворах

### 1.4.1 Метод сравнения оптических плотностей стандартного и анализируемого растворов

Аликвоту исследуемого раствора разбавляют в мерной колбе известного объема и измеряют оптическую плотность при выбранной длине волны  $\lambda$ .

Аналогично готовят 1-2-3 стандартных окрашенных раствора, содержащих определяемое вещество (или ион) и измеряют их оптические плотности при той же длине волны и толщине слоя  $A_{cm}(1)$ ,  $A_{cm}(2)$ ,  $A_{cm}(3)$ .

Оптические плотности анализируемого и стандартного растворов должны быть близки. По закону Бугера-Ламберта-Бера

$$A_x = \varepsilon_\lambda \cdot C_x \cdot l$$
$$A_{cm} = \varepsilon_\lambda \cdot C_{cm} \cdot l$$

При делении получают

$$\frac{A_x}{A_{cm}} = \frac{\varepsilon_\lambda \cdot C_x \cdot l}{\varepsilon_\lambda \cdot C_{cm} \cdot l}$$

или

$$\frac{A_x}{A_{cm}} = \frac{C_x}{C_{cm}}, \text{ откуда}$$

$$C_x = C_{cm} \cdot \frac{A_x}{A_{cm}}$$

Рассчитывают  $C_x(1)$ ,  $C_x(2)$ ,  $C_x(3)$  в зависимости от

$$C_{cm}(1) \text{ и } A_{cm}(1)$$

$$C_{cm}(2) \text{ и } A_{cm}(2)$$

$$C_{cm}(3) \text{ и } A_{cm}(3),$$

и находят среднее значение неизвестной концентрации определяемого вещества. Можно проводить сравнение и с одним стандартным раствором, но рекомендуется сравнивать с несколькими, чтобы получить среднее, более близкое к истинному, значение неизвестной концентрации определяемого вещества (иона).

Есть и другой способ определения неизвестной концентрации  $C_x$ , основанный на сравнении оптических плотностей анализируемого и двух

стандартных растворов, концентрации которых чуть больше и чуть меньше концентрации анализируемого, т.е.

$$\left. \begin{array}{l} C_{cm}(1) < C_x \\ C_{cm}(2) > C_x \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{array}{l} A_{cm}(1) < A_x \\ A_{cm}(2) > A_x \end{array}$$

Концентрацию исследуемого раствора рассчитывают так:

$$C_x = C_{cm}(1) + \frac{C_{cm}(2) - C_{cm}(1)}{A_{cm}(2) - A_{cm}(1)} (A_x - A_{cm}(1))$$

При близких значениях  $A_x$ ,  $A_{cm}(1)$  и  $A_{cm}(2)$  этот способ более точен.

### 1.4.2 Определение концентрации вещества по калибровочному графику

Калибровочный или градуировочный график - это зависимость оптической плотности раствора от концентрации растворенного вещества. Для получения его готовят несколько растворов, содержащих определяемое вещество или ион с известными концентрациями, измеряют оптические плотности этих растворов при выбранной или заданной длине волны, по полученным данным строят калибровочный график в координатах  $A = f(c)$ . При соблюдении основного закона светопоглощения калибровочный график прямолинеен (рисунок 3).

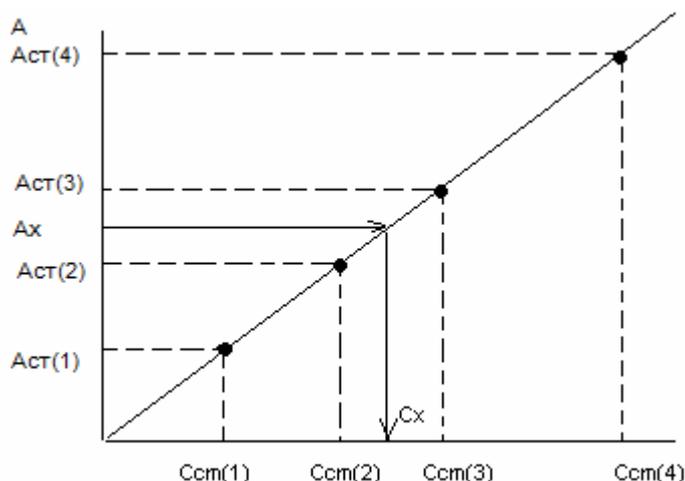


Рисунок 3 – Калибровочный график

Измеряют оптическую плотность исследуемого раствора  $A_x$ , наносят ее значение на ось ординат, и, используя калибровочный график, на оси абсцисс находят соответствующее значение концентрации анализируемого вещества  $C_x$ .

### 1.4.3 Определение концентрации веществ в растворах методом добавок

Метод добавок - это разновидность метода сравнения. Определение концентрации  $C_x$  основано на измерении и сравнении оптических плотностей исследуемого раствора  $A_x$  и того же раствора с добавкой известного количества определяемого вещества  $A_{(x+d)}$ ; концентрация второго раствора равна  $(C_x + C_d)$

Концентрацию добавки в фотометрируемом растворе можно рассчитать, зная концентрацию и объем стандартного раствора, содержащего определяемый ион и использованного в качестве добавки

$$C_d = C_{ст} \cdot \frac{V_d}{V_{колб}}$$

где  $C_d$  - концентрация добавки, измеряется в тех же единицах, что и  $C_{ст}$ ;  
 $C_{ст}$  - концентрация определяемого иона в стандартном растворе (моль/л, моль/мл, г/л, мг/мл, и т.д.);  
 $V_d$  - объем добавки, мл;  
 $V_{колбы}$  - объем мерной колбы, в которой готовится раствор для фотометрирования.

Как установлено в методе сравнения,

$$\frac{A_x}{A_{(x+d)}} = \frac{C_x}{C_x + C_d}, \text{ откуда}$$

$$C_x = C_d \frac{A_x}{A_{(x+d)} - A_x},$$

где  $C_x$  - неизвестная концентрация определяемого вещества в исследуемом растворе, выражается теми же единицами, что и  $C_d$ ;  
 $C_d$  - концентрация добавки в исследуемом растворе, может быть выражена любыми единицами измерения концентрации (моль/л, мг/мл, г/мл, мг/ в объеме колбы и т. д.);  
 $A_x$  и  $A_{(x+d)}$  - оптические плотности исследуемого раствора и исследуемого с добавкой соответственно.

### 1.4.4 Определение концентрации двух веществ при их совместном присутствии

Если в растворе имеются два окрашенных вещества А и В, не вступающих в химическую реакцию между собой, то оптическая плотность смеси равна сумме оптических плотностей каждого компонента в отдельности.

$$A_{\text{смеси}}(A+B) = A(A) + A(B)$$

Это свойство называется свойством сложения или аддитивности оптической плотности.

При определении концентрации каждого из веществ в смеси можно встретиться с тремя случаями:

1) спектры поглощения определяемых компонентов не накладываются друг на друга (рисунок 4). В этом случае применим принцип дробного анализа, определение концентрации каждого из компонентов проводится с использованием разных светофильтров (для определения количества вещества А - светофильтр «а», для В-светофильтр «в») одним из описанных выше методов анализа (I.4.1, I.4.2, I.4.3);

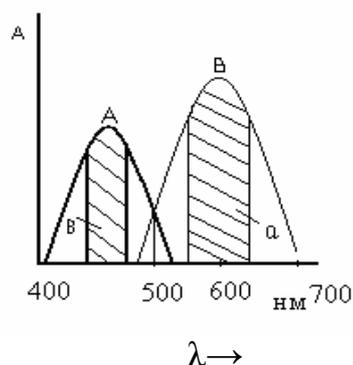


Рисунок 4 - Спектры поглощения определяемых компонентов не накладываются друг на друга

2) спектры поглощения определяемых компонентов накладываются друг на друга на протяжении всей видимой области спектра. В этом случае нельзя выбрать таких участков спектра, где можно было бы пренебречь светопоглощением одного из компонентов, т.е. анализ при помощи фотоэлектрокалориметров осуществить практически невозможно. Количественное определение производят при помощи спектрофотометров;

3) спектры поглощения определяемых компонентов частично накладываются друг на друга. В этом случае (рисунок 5) при фотометрировании с различными светофильтрами можно пренебречь светопоглощением одного компонента, например, при фотометрировании с использованием светофильтра «а» можно пренебречь светопоглощением компонента В и считать, что  $A_{a(\text{смеси})} = A_a(A)$ .

При фотометрировании смеси с другим светофильтром (в), оптическая плотность смеси равна сумме оптических плотностей компонентов А и В.

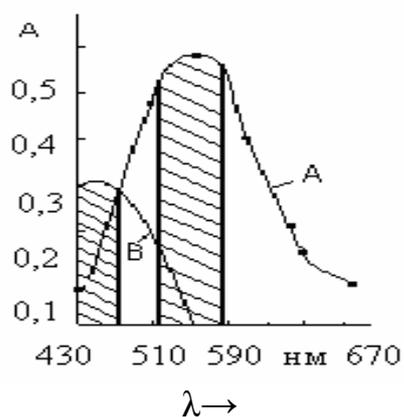


Рисунок 5 - Спектры поглощения определяемых компонентов частично накладываются друг на друга

$$A_{в(смеси)} = A_a(A) + A_в(B)$$

Для анализа готовят серии стандартных растворов компонентов А и В, измеряют оптические плотности раствора А со светофильтрами «а» и «в», а раствора В - только со светофильтром «в» и строят калибровочные графики:

$$A_a(A) = f(C(A)); A_в(A) = f(C(A)) \text{ (рисунок 6) и}$$

$$A_в(B) = f(C(B)) \text{ (рисунок 7)}$$

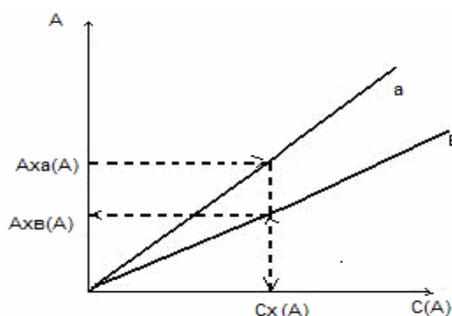


Рисунок 6 - Калибровочный график для определения концентрации компонента А

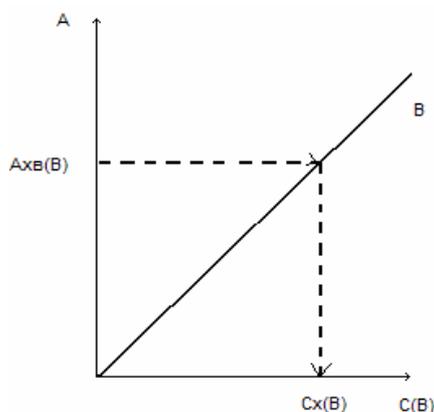


Рисунок 7 - Калибровочный график для определения концентрации компонента В

Затем измеряют оптическую плотность окрашенной смеси компонентов А и В со светофильтром «а» и по измеренному значению  $A_{\text{св}}(A)$  и калибровочному графику  $A_{\text{св}}(A) = f(C(A))$ -кривая а на рисунке 6 сразу же находят неизвестную концентрацию  $C_x(A)$  компонента А в смеси. Далее, используя кривую «в» на рисунке 6 определяют оптическую плотность раствора компонента А со светофильтром «в» -  $A_{\text{св}}(A)$ . После этого измеряют оптическую плотность исследуемой смеси компонентов А и В со светофильтром «в». Измеренная величина оптической плотности - суммарная

$$A_{\text{св}}(\text{смеси}) = A_{\text{св}}(A) + A_{\text{св}}(B)$$

Так как величина  $A_{\text{св}}(A)$  уже известна (см. рисунок 6), то по разности находят  $A_{\text{св}}(B)$

$$A_{\text{св}}(B) = A_{\text{св}}(\text{смеси}) - A_{\text{св}}(A)$$

По найденному значению оптической плотности  $A_{\text{св}}(B)$  и калибровочному графику «в» рисунок 7, находят неизвестную концентрацию  $C_x(B)$  компонента В в исследуемой смеси.

## 1.5 Лабораторная работа

### Фотоколориметрическое определение хрома и марганца при их совместном присутствии в растворе

Количественное определение методами абсорбционной спектроскопии основаны на прямой пропорциональной зависимости между оптической плотностью ( $A$ ) и концентрацией вещества в растворе (закон Бугера-Ламберта-Бера).

I Задание: определить массы бихромата калия и перманганата калия при их совместном присутствии в растворе фотоколориметрическим методом.

2 Приборы, посуда, реактивы:

- 1) прибор для измерения оптической плотности растворов (фотоколориметр или спектрофотометр) с набором кювет;
- 2) 8 мерных колб объемом 50,0 мл;
- 3) 3 измерительные пипетки объемами 10,0 - 10,0 - 2,0 (5,0) мл;
- 4) стандартные растворы перманганата калия  $C(1/z KMnO_4) = 0,02$  моль/л и бихромата калия  $C(1/z K_2Cr_2O_7) = 0,02$  моль/л;
- 5) раствор серной кислоты  $C(1/z H_2SO_4) = 2,0$  моль/л.

3 Определение основано на частичном наложении спектров поглощения окрашенных перманганат - и бихромат - ионов в растворе (см.п.1.4.4(3)). Измерения оптической плотности проводят на фотоэлектроколориметре с набором светофильтров от 400 до 700 нм.

Выполнение работы делится на 3 основные этапа:

- 1) построение спектров поглощения и выбор длин волн для дальнейших измерений;
- 2) построение калибровочных графиков;
- 3) решение аналитической задачи по заданию преподавателя.

4 Выполнение работы:

1) в 4 мерные колбы объемом 50,0 мл поместить 2,5 - 5,0 - 7,5 - 10,0 мл стандартного раствора  $KMnO_4$ , в другие четыре - такие же объемы стандартного раствора бихромата калия. Во все колбы добавить по 2,0 мл раствора серной кислоты,  $C(1/z H_2SO_4) = 2,0$  моль/л, довести до метки водой и перемешать;

2) для построения спектров поглощения измерить оптическую плотность раствора перманганата калия максимальной концентрации при разных длинах волн, т.е. используя все светофильтры имеющегося прибора в видимой части спектра (от 400 до 700 нм). То же проделать и с раствором бихромата калия максимальной концентрации. Вести запись (таблица 1):

Таблица 1 - Зависимость оптической плотности растворов  $KMnO_4$  и  $K_2Cr_2O_7$  максимальной концентрации от длины волны

$\lambda$ , нм					
$A(KMnO_4)$					
$A(K_2Cr_2O_7)$					

3) по полученным данным построить спектры поглощения растворов  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  как две графические зависимости в одной системе координат  $A = f(\lambda)$ . По спектрам поглощения выбрать два светофильтра для дальнейших измерений: один (условно  $\lambda_1$ ) - соответствующий максимуму поглощения раствором перманганата калия (и минимуму или отсутствию поглощения бихроматом калия); второй (условно  $\lambda_2$ ) – соответствующий суммарному поглощению света раствором перманганата и бихромата (пересечение спектров поглощения);

4) для построения калибровочных графиков измерить оптические плотности растворов разной концентрации перманганата калия при светофильтрах  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  и бихромата калия – при  $\lambda_2$ .

Вести запись (таблица 2):

Таблица 2 - Зависимость оптической плотности растворов от концентраций (или объема) стандартного раствора

A	V(раствора), мл			
	2,5	5,0	7,5	10,0
$A_{\lambda_1}(\text{KMnO}_4)$				
$A_{\lambda_2}(\text{KMnO}_4)$				
$A_{\lambda_2}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$				

При смене растворов кювету прибора промывать дистиллированной водой, ополаскивать тем раствором, оптическую плотность которого предполагается измерять, наружную поверхность тщательно осушить фильтровальной бумагой. По полученным данным построить калибровочные графики (см.п. 1.4.4(3));

5) для решения аналитической задачи получить у преподавателя в чистую мерную колбу объемом 50,0 мл, куда заранее введено 2,0 мл раствора серной кислоты  $C(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,0$  моль/л, смесь неизвестных объемов растворов перманганата калия и бихромата калия. Довести смесь до метки дистиллированной водой, тщательно перемешать, измерить оптическую плотность при светофильтрах  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ . По полученным значениям  $A_{\lambda_1}$  и  $A_{\lambda_2}$  (записать) и по калибровочным графикам установить (по п. 1.4.4.(3)), какие объемы растворов перманганата калия и бихромата калия были выданы в смеси. Проверить результат у преподавателя, вычислить ошибку определения для каждого вещества отдельно, а также массы каждого из веществ и массы  $\text{Mn}^{+7}$  и  $\text{Cr}^{+6}$  в контрольной смеси, мг.

## 1.6 Лабораторная работа

### Спектрофотометрическое определение перманганата калия методом добавок

1 Задание. Определить массу перманганата калия в анализируемом растворе спектрофотометрическим методом добавок.

2 Приборы, посуда, реактивы:

1) прибор для измерения оптической плотности растворов с набором кювет;

2) 2 мерные колбы объемом 50,0 мл;

3) измерительные пипетки объемом 10,0 и 2,0 мл;

4) стандартный раствор  $\text{KMnO}_4$ ,  $C(1/2 \text{KMnO}_4) = 0,02$  моль/л;

5) раствор серной кислоты с концентрацией  $C(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4) = 2,0$  моль/л.

3 Выполнение работы:

1) в мерной колбе на 50,0 мл приготовить раствор  $\text{KMnO}_4$ , взяв 7,5 мл стандартного раствора, 2,0 мл раствора серной кислоты и доведя до метки дистиллированной водой;

2) измерить оптическую плотность раствора  $\text{KMnO}_4$  (п.1) при разных длинах волн. Каждое измерение повторять трижды, вести запись:

Таблица 1 – Зависимость оптической плотности от длины волны

$A_\lambda$	$\lambda$ , нм				
	400	440	490	540	590
$A_1$					
$A_2$					
$A_3$					
$A_{\text{ср}}$					

3) вычислить среднее из 3 значений оптической плотности раствора  $\text{KMnO}_4$  при каждой длине волны, записать в таблицу 1;

4) по полученным данным построить спектр поглощения раствора  $\text{KMnO}_4$  в координатах  $A_{\text{ср}} = f(\lambda)$  и выбрать оптимальную длину волны, соответствующую максимальному значению  $A_{\text{ср}}$ ;

5) получить у преподавателя анализируемый раствор в две чистые мерные колбы, в обе добавить по 2,0 мл серной кислоты;

6) в одну из колб добавить определенный объем стандартного раствора  $\text{KMnO}_4$ , объемы растворов в обеих колбах довести до метки дистиллированной водой, тщательно перемешать;

7) измерить значения оптической плотности обоих растворов (каждого – трижды) при выбранной (п.4) длине волны.

Результаты измерений записать в таблицу 2;

Таблица 2 – Зависимость оптической плотности от концентрации

A	C(1/z KMnO <sub>4</sub> ), моль/л	
	колба № 1	колба № 2
A <sub>1</sub>		
A <sub>2</sub>		
A <sub>3</sub>		
A <sub>ср.</sub>		

8) по средним значениям  $A_{ср} (x)$  и  $A_{ср} (x+d)$  рассчитать концентрацию (1/zKMnO<sub>4</sub>) и массу (мг) перманганата калия в анализируемом растворе, предварительно вычислив концентрацию добавки (см. п. 1.4.3).

## 1.7 Спектрофотометрическое (фотоколориметрическое) титрование

Фотометрическое титрование – это группа методов объёмного анализа, в которых точка эквивалентности при титровании определяется по изменению оптической плотности титруемого раствора. Метод прост в исполнении, достаточно точен при титровании разбавленных растворов, сильно- и слабоокрашенных, а также бесцветных для глаза растворов и мутных систем.

### 1.7.1 Сущность метода

Метод основан на измерении при заранее заданной длине волны оптической плотности титруемого раствора после добавления малых известных объёмов титранта. При подчинении титруемой системы закону Бугера – Ламберта – Бера кривая титрования в координатах  $A = f(v)$  состоит из 2 пересекающихся отрезков. Точка пересечения соответствует точке эквивалентности.

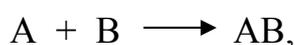
Спектрофотометрическое титрование можно проводить без индикатора и с индикатором. При титровании без индикатора могут быть использованы реакции тех же типов, что и в химическом объёмном анализе. При титровании с индикатором чаще всего применяются реакции комплексообразования.

### 1.7.2 Фотометрическое титрование без индикатора. Вид кривых титрования

Фотометрическое титрование без индикатора возможно, если в точке эквивалентности происходит резкое изменение светопоглощения титруемого раствора.

В зависимости от соотношения величин молярных коэффициентов светопоглощения растворов титруемого вещества, титранта и продукта их взаимодействия и изменения концентраций всех веществ системы при титровании, кривые фотометрического титрования могут иметь разный вид.

Предположим, при титровании протекает реакция:



где А – титруемое вещество;

В – титрант;

АВ – продукт реакции.

Концентрация веществ в титруемой системе изменяются так:

до точки эквивалентности

[А] – уменьшается,  
[В] = 0, не возрастает

[АВ] – увеличивается,

после точки эквивалентности

[А] = 0, не возрастает

[В] – увеличивается,

[АВ] = const, не возрастает

Следует, что изменение оптической плотности титруемой системы до точки эквивалентности определяется разностью

$$\Delta A = A(AB) - A(A), \quad (4)$$

а после точки эквивалентности –

$$\Delta A = A(B) - A(AB) \quad (5)$$

В точке эквивалентности оптическая плотность титруемой системы равна  $A(AB)$ . В выражениях (4) и (5)

$A(A)$  – оптическая плотность титруемого раствора;

$A(B)$  – оптическая плотность титранта;

$A(AB)$  – оптическая плотность продукта реакции.

Пользуясь уравнениями (4) и (5), а также основным законом светопоглощения, ход кривых титрования до и после точки эквивалентности, можно предположить и объяснить:

если  $\Delta A > 0$ , на кривой – подъём;

если  $\Delta A = 0$ , на кривой – горизонталь;

если  $\Delta A < 0$ , на кривой – спад.

На рисунке 8 приведены некоторые возможные виды кривых спектрофотометрического титрования для случаев:

Кривая 1  $\varepsilon(AB) > 0$  (вещество окрашено при заданной  $\lambda$ )

$\varepsilon(B) = 0$  (вещество бесцветно)

$\varepsilon(AB) = 0$

Кривая 2  $\varepsilon(A) = 0$

$\varepsilon(B) = 0$

$\varepsilon(AB) > 0$

Кривая 3  $\varepsilon(A) = 0$

$\varepsilon(B) > 0$

$\varepsilon(AB) = 0$

Кривая 4  $\varepsilon(A) > 0$

$\varepsilon(B) > 0$

$\varepsilon(AB) = 0$

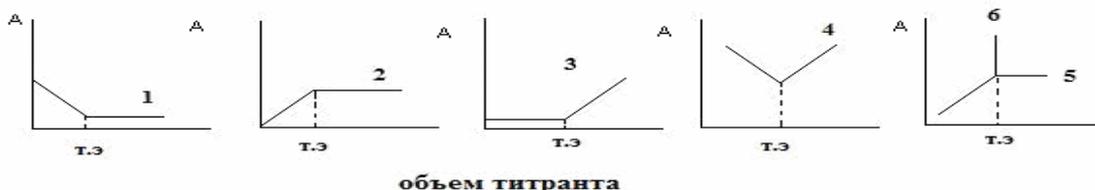


Рисунок 8 – Кривые спектрофотометрического титрования

Кривая 5  $\varepsilon(A) = 0$

$\varepsilon(B) > 0$

$\varepsilon(AB) > 0$

$\varepsilon(AB) > \varepsilon(B)$

Кривая 6  $\varepsilon(A) = 0$

$\varepsilon(B) > 0$

$\varepsilon(AB) > 0$

$\varepsilon(AB) < \varepsilon(B)$

Возможен ещё один случай: поглощают свет при заданной длине волны, т.е. окрашены все компоненты ( $\epsilon(A) > 0$ ;  $\epsilon(B) > 0$ ;  $\epsilon(AB) > 0$ ). Вид кривых в этом случае показан на рисунке 9:

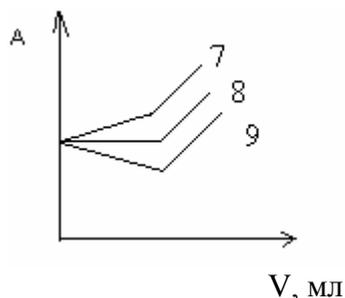


Рисунок 9

Кривая 7:  $\epsilon(A) < \epsilon(AB)$

Кривая 8:  $\epsilon(A) = \epsilon(AB)$

Кривая 9:  $\epsilon(A) > \epsilon(AB)$

Возможно проводить спектрофотометрическое титрование нескольких веществ при совместном присутствии в растворе. При этом на кривой титрования будет несколько точек эквивалентности. Но условия титрования требуют особого рассмотрения (порядок взаимодействия компонентов титруемой смеси с титрантом, одинаковые или разные длины волн света требуются для определения каждого компонента, мешающее действие всех веществ титруемой системы друг на друга и т.п.).

### 1.7.3 Фотометрическое титрование с индикатором

Фотометрическое титрование с индикатором применяют тогда, когда титруемое вещество, титрант и продукт реакции не поглощают свет (бесцветны). Чаще всего при этом используют реакции комплексообразования.

В качестве индикатора могут быть применены вещества, не поглощающие свет заданной длины волны ( $\epsilon_\lambda(\text{Ind}) = 0$ ), но образующие хотя бы с одним из веществ титруемой системы соединение, поглощающее свет заданной длины волны ( $\epsilon_\lambda(A\text{Ind}) > 0$ , или  $\epsilon_\lambda(B\text{Ind}) > 0$  или  $\epsilon_\lambda(AB\text{Ind}) > 0$ ).

Сущность титрования и кривые аналогичны рассмотренным в п.1.7.2.

## 1.8 Лабораторная работа

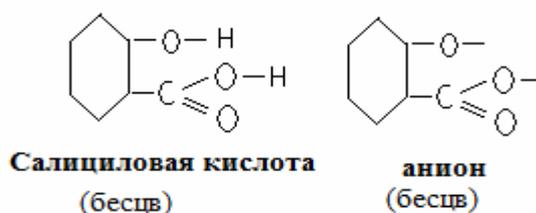
### Количественное определение $\text{Fe}^{3+}$ методом фотометрического титрования с индикатором салициловой кислотой

Определение основано на том, что салициловая кислота с  $\text{Fe}^{3+}$  образуют комплексный ион – салицилат железа, интенсивно окрашенный с максимумом поглощения при  $\lambda = 525\text{нм}$ . Этот комплекс в кислой среде ( $\text{pH} = 2,4$ ) менее устойчив, чем бесцветный комплекс с  $\text{Na}_2\text{-ЭДТА}$ , поэтому можно провести количественное определение  $\text{Fe}^{3+}$ , титруя фотометрически этот ион и его салицилат в кислой среде рабочим раствором  $\text{Na}_2\text{-ЭДТА}$  до полного обесцвечивания, наблюдающегося в точке эквивалентности.

Схематически взаимодействие определяемого иона с индикатором можно представить так:

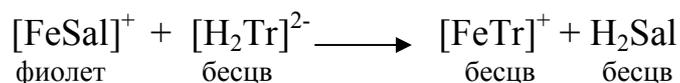


В этой схеме символом  $\text{Sal}^{2-}$  обозначен анион салициловой кислоты



Комплексный ион  $[\text{FeSal}]^+$  имеет фиолетовую окраску в кислой среде ( $\text{pH}=2,4$ ).

При титровании  $[\text{FeSal}]^+$  рабочим раствором  $\text{Na}_2\text{-ЭДТА}$  происходит разрушение  $[\text{FeSal}]^+$  как менее прочного комплекса и образование бесцветного, но более прочного комплекса железа (III) с  $\text{Na}_2\text{-ЭДТА}$ , что можно представить схемой:



1 Задание. Определить количество вещества и массу  $\text{Fe}^{3+}$  в анализируемом растворе методом фотометрического титрования.

2 Приборы, посуда и реактивы:

- 1) прибор для фотометрического титрования;
- 2) мерная колба объемом 50,0 мл;
- 3) микробюретка объемом 2,0 мл;
- 4) пипетка объемом 1,0 или 2,0 мл;
- 5) рабочий титрованный раствор трилона Б,  $\text{C}(\text{Na}_2\text{-ЭДТА}) = 0,01$  моль/л;
- 6) анализируемый раствор  $\text{Fe}^{3+}$  - салицилат железа (III)  $[\text{FeSal}]^+$ .

3 Выполнение работы:

- 1) подготовить прибор к работе по инструкции к прибору;

2) приготовить анализируемый раствор. Для этого 1,0 мл раствора салицилата железа поместить в мерную колбу объемом 50,0 мл и довести до метки дистиллированной водой, перемешать;

3) перенести весь объем раствора из мерной колбы в кювету прибора с магнитной мешалкой на дне. Наружная поверхность кюветы должна быть сухой;

4) микробюретку заполнить рабочим раствором  $\text{Na}_2\text{-ЭДТА}$  и направить носик бюретки в кювету с раствором. Включить мешалку;

5) титровать раствор  $[\text{FeSal}]^+$  раствором  $\text{Na}_2\text{-ЭДТА}$ , приливая по 0,1 мл и ведя запись;

Объём титранта, мл	0,0	0,1	0,2	0,3	и т.д.
Показания прибора					

6) титрование закончить, получив 5-6 одинаковых показаний прибора;

7) повторить титрование по п.п.2-6 еще раз;

8) по результатам двух титрований построить две кривые титрования в координатах «показания прибора -  $V(\text{Na}_2\text{-ЭДТА})$ » и определить по точкам эквивалентности два объема рабочего раствора  $\text{Na}_2\text{-ЭДТА}$ , затраченного на взаимодействие с 1,0 мл раствора  $[\text{FeSal}]^+$ , вычислить средний;

9) для решения аналитической задачи получить у преподавателя в чистую мерную колбу объемом 50,0 мл неизвестный объем раствора  $[\text{FeSal}]^+$  и выполнить работу по п.п. 2-6;

10) по результатам титрования построить кривую титрования и определить объем рабочего раствора  $\text{Na}_2\text{-ЭДТА}$ , затраченный на взаимодействие с неизвестным объемом  $[\text{FeSal}]^+$ ;

11) сравнивая результаты п.8 и п.10 найти объем контрольного раствора, проверить его правильность и вычислить абсолютную и относительную ошибки определения;

12) по известной концентрации рабочего раствора  $\text{Na}_2\text{-ЭДТА}$  ( $C(\text{Na}_2\text{-ЭДТА}) = 0,01$  моль/л) вычислить содержание в контрольном растворе массы и количества вещества  $\text{Fe}^{3+}$ .

## 1.9 Нефелометрия и турбидиметрия

### 1.9.1 Основные положения

Нефелометрия и турбидиметрия - методы количественного физико-химического анализа, основанные на измерении интенсивности света, рассеянного взвешенными частицами мутной среды (суспензии, эмульсии, различные взвеси) или пропущенного этими же средами.

Для осуществления нефелометрического или турбидиметрического анализа ионы определяемого элемента или определяемое вещество переводят в практически нерастворимое соединение, способное образовать относительно устойчивую дисперсную систему в начальный период формирования осадка. Этому условию удовлетворяют реакции образования сульфата бария, хлорида серебра, оксалата кальция ( $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ) и некоторые другие. Осадок образуется, когда

$$[\text{K}] \cdot [\text{A}] > K_s^0 [\text{KA}], \quad (6)$$

где  $[\text{K}]$  и  $[\text{A}]$  - концентрация катиона и аниона вещества KA в растворе (соответственно);

$K_s^0 [\text{KA}]$  или ПР - произведение растворимости практически нерастворимого вещества.

Формирование осадка, пригодного для количественного определения, зависит от условий осаждения: концентраций реагирующих веществ, температуры, pH растворов, скорости и порядка сливания растворов и др. Эти условия в каждом случае подбираются такими, чтобы образующаяся дисперсная система обладала агрегативной устойчивостью, т.е. сохраняла во времени постоянство размера частиц и равномерность распределения их во всем объеме системы (без отделения осадка от раствора, без взаимодействия дисперсных частиц). В реальных условиях агрегативная устойчивость достигается добавлением сильного электролита, препятствующего межфазовому взаимодействию, увеличением вязкости среды, что снижает скорость коагуляции.

### 1.9.2 Взаимодействие света с дисперсной системой

Если световой поток с интенсивностью  $I_0$  (рисунок 10) проходит через кювету, содержащую суспензию, эмульсию или взвесь, часть света рассеивается ( $I_p$ ) поверхностью частиц, часть света поглощается, а часть проходит через дисперсную систему ( $I_{пр.}$ )

Рассеяние света дисперсными частицами называется эффектом Тиндаля. Теория рассеивания разработана Дж. Релеем, Ми и Гансом.

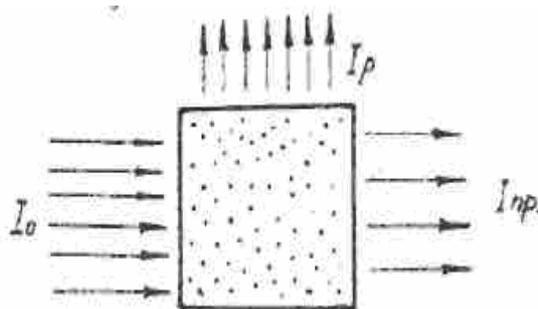


Рисунок 10

Интенсивность рассеянного света определяется законом Дж. Релея:

$$I_p = I_0 \cdot k^0 \cdot \frac{N \cdot V^2}{\lambda^4},$$

где  $k^0$  - коэффициент пропорциональности, зависящий от ряда условий;  
 $N$  - число частиц, рассеивающих свет, в единице объема раствора  
 (пропорционально концентрации);  
 $V$  - объем каждой частицы;  
 $\lambda$  - длина волны падающего света.

Эта зависимость выполняется для дисперсных частиц, малых по сравнению с длиной волны падающего света, и для очень низких концентраций.

### 1.9.3 Нефелометрический метод анализа

Метод нефелометрии основан на измерении интенсивности света, рассеянного дисперсной средой. Для количественного анализа уравнение Релея можно представить в виде:

$$I_p = I_0 k C,$$

где  $k$  - константа;

$C$  - концентрация.

Калибровочный график, построенный в координатах  $I_p/I_0 = f(C)$  будет линейным.

При измерении же кажущейся оптической плотности

$$A_{\text{каж}} = -\lg \frac{I_p}{I}$$

для сохранения линейности калибровочного графика его следует строить в координатах  $A_{\text{каж}} = f(\lg C)$ .

### 1.9.4 Турбидиметрический метод анализа

Турбидиметрия основана на измерении интенсивности светового потока, прошедшего через дисперсную систему. При достаточном разбавлении интенсивность прошедшего света ( $I_{пр.}$ ) подчиняется уравнению, аналогичному выражению закона Бугера-Ламберта-Бера

$$-\lg I_{пр}/I_0 = k'\ell C,$$

где  $c$  - молярная концентрация анализируемого вещества, моль/л;

$\ell$  - толщина слоя раствора;

$k$  - молярный коэффициент мутности.

$-\lg I_{пр}/I_0$  можно представить как  $A_{каж}$ , тогда

$$A_{каж} = k'\ell C,$$

т.е. между кажущейся оптической плотностью дисперсной системы и концентрацией при достаточном разбавлении существует пропорциональная зависимость. Нарушение этой зависимости наблюдается, если размер частиц больше  $0,1\lambda$ .

### 1.9.5 Методы нефелометрии и турбидиметрии

Количественный анализ методами нефелометрии и турбидиметрии может быть осуществлен разными способами, подобными рассмотренным в спекрофотометрии и колориметрии:

1) прямая нефелометрия и турбидиметрия; в основе лежит измерение мутности дисперсных систем без проведения химических реакций, например, при определении прозрачности воды, мутности некоторых производственных растворов, нефтяных фракций, наличия пыли в газах и т.п.;

2) нефелометрическое и турбидиметрическое титрование.

Наиболее распространенным вариантом этого метода является титрование определяемого вещества раствором осадителя. В процессе титрования интенсивность рассеянного света растет примерно пропорционально количеству образующегося осадка, а в точке эквивалентности или вблизи нее рост помутнения прекращается. Излом на кривой титрования будет соответствовать объему затраченного на реакцию осадителя.

Разновидностью рассматриваемого метода служит кинетическое турбидиметрическое титрование, основанное на изменении мутности титруемого раствора во времени;

3) группа методов, основанных на применении подходящих химических реакций, с помощью которых определяемый ион или вещество переводят в малорастворимое соединение, образующее суспензию, взвесь. Измеряют интенсивность рассеянного света и находят содержание определяемого

компонента одним из известных методов (сравнение со стандартом; добавок; по калибровочному графику).

Методы нефелометрии и турбидиметрии менее точны, чем фотометрические, т. к. рассеяние и поглощение света твердыми частицами зависят не только от их числа (концентрации), но и от размера, формы, характера поверхности. Поэтому методы нефелометрии и турбидиметрии применяются для количественного анализа тех веществ, для которых нет других более точных и быстрых методов.

## 1.10 Лабораторная работа

### Турбидиметрическое определение концентрации сульфат-иона

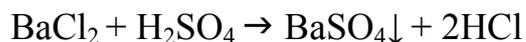
1 Задание: определить концентрацию сульфат-иона и массу  $\text{SO}_3$  в растворе серной кислоты турбидиметрическим методом по калибровочному графику.

2 Приборы, посуда, реактивы:

- 1) фотоэлектроколориметр с набором кювет;
- 2) мерные колбы объемом 100,0 мл (одна) и объемом 50,0 мл (пять);
- 3) пипетки объемом 20,0-10,0-2,0 мл и мерная пробирка;
- 4) химический стакан объемом 100,0 мл;
- 5) стеклянная палочка;
- 6) стандартный раствор серной кислоты  $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,005$  моль/л;
- 7) насыщенный раствор хлорида бария;
- 8) желатин;
- 9) дистиллированная вода.

3 Сущность определения.

Для определения концентрации сульфат-иона применяют химическую реакцию, с помощью которой сульфат-ион переводят в нерастворимое соединение – сульфат бария



Осаждение проводят в солянокислой среде при комнатной температуре в присутствии желатина, увеличивающего вязкость суспензии и стабилизирующего ее.

4 Выполнение работы:

1) приготовить рабочий раствор серной кислоты, для чего в мерную колбу объемом 100,0 мл поместить 20,0 мл стандартного раствора  $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)=0,005$  моль/л, довести до метки дистиллированной водой, тщательно перемешать. Раствор должен быть бесцветным, прозрачным;

2) приготовить раствор желатина в химическом стаканчике, «распустив» желатин в дистиллированной воде на электрической плитке при непрерывном помешивании стеклянной палочкой;

3) в 5 мерных колб объемом 50,0 мл внести по 2,0 мл насыщенного раствора хлорида бария, добавить небольшой произвольный объем воды и 2,0 мл раствора желатина;

4) в одну из пяти мерных колб внести 10,0 мл рабочего раствора серной кислоты, отметить время, после чего довести объем до метки дистиллированной водой, тщательно перемешать, дать постоять некоторое время;

5) ровно через 5 минут от момента приливания раствора серной кислоты заполнить суспензией соответствующую кювету прибора и измерить кажущуюся оптическую плотность;

6) работу по п.п. 4, 5 провести, добавляя в оставшиеся 4 мерные колбы последовательно 8,0-6,0-4,0-2,0 мл рабочего раствора серной кислоты. Вести запись;

V(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ),мл	10,0	8,0	6,0	4,0	2,0	X, мл H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
A <sub>каж</sub>						

7) по полученным данным построить калибровочный график зависимости кажущейся оптической плотности от концентрации или объема раствора серной кислоты:

$$A_{\text{каж}} = f(c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)) \text{ или } A_{\text{каж}} = f(V(\text{H}_2\text{SO}_4));$$

8) для решения аналитической задачи в чистую мерную колбу объемом 50,0 мл внести 2,0 мл насыщенного раствора хлорида бария, добавить небольшой произвольный объем воды, 2,0 мл раствора желатина и получить в эту колбу контрольный объем раствора серной кислоты, отметить время, довести до метки дистиллированной водой, тщательно перемешать, дать постоять;

9) завершить работу по п. 5. Используя калибровочный график и раствор контрольной суспензии, определить, какой объем раствора серной кислоты был выдан как контрольный. Проверить полученный результат у преподавателя, вычислить ошибку анализа;

10) вычислить концентрацию сульфат-иона в контрольном растворе в моль/л, а также массу SO<sub>3</sub> в мг и в мг/мл.

## 2 Люминесцентный анализ

Люминесцентный анализ - это группа спектральных методов, основанных на наблюдении люминесценции.

Люминесценцией называется собственное свечение веществ при их освещении невидимым ультрафиолетовым светом. Атомы и молекулы, поглощая энергию квантов, переходят в возбужденное состояние. При возвращении вещества в нормальное состояние часть энергии возбуждения выделяется в виде излучения (света) с длиной волны, большей, чем длина волны возбуждающего излучения. Длительность люминесценции (около  $10^{-10}$  с и более) зависит от природы веществ; для отдельных атомов и молекул она составляет  $10^{-10}$ - $10^{-8}$ с, для веществ в кристаллическом состоянии длительность люминесценции может составлять несколько суток. Все люминесцирующие вещества называются люминофорами.

### 2.1 Виды люминесценции

В зависимости от характера возбуждения различают следующие виды люминесценции:

1) фотолюминесценция – свечение, вызываемое видимым светом и ультрафиолетовым излучением. Люминесценцию, вызываемую УФ излучением, называют флуоресценцией; флуоресценция прекращается через очень малое время после ее возбуждения;

2) катодолюминесценция – свечение вызывается бомбардировкой быстро летящими электронами – катодными лучами;

3) хемилюминесценция – свечение вызывается энергией химической реакции, например, свечением фосфора при его окислении кислородом воздуха;

4) триболюминесценция – люминесценция, вызываемая трением.

Различают виды люминесценции по длительности свечения:

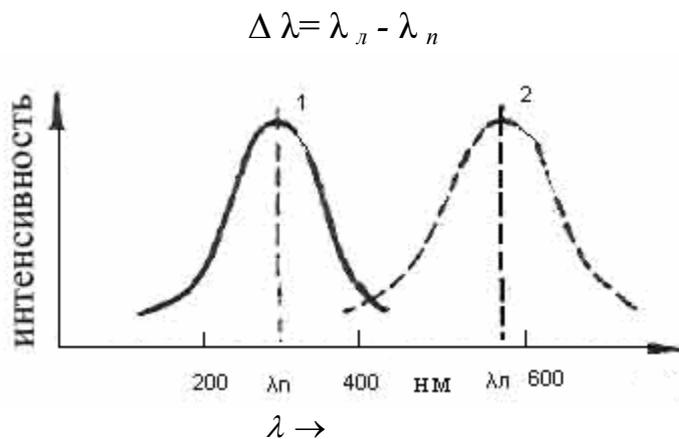
1) флуоресценция - свечение, прекращающееся с прекращением возбуждения;

2) фосфоресценция - свечение, продолжающееся и после прекращения возбуждения.

### 2.2 Правило Стокса

Исторически первой закономерностью, установленной в отношении фотолюминесценции растворов, было правило Стокса, согласно которому спектр флуоресценции растворов по сравнению со спектром абсорбции смещен в сторону больших длин волн (к красному концу спектра). Следовательно, вещества, поглощающие ультрафиолетовый свет, могут светиться любым светом; но вещества, флуоресценция которых возбуждается синим светом, не могут светиться фиолетовым, а только зеленым, желтым, красным светом, длины волн которых больше длины волны синего цвета.

Это правило установлено еще до появления квантовой теории. Расстояние между максимумом спектра поглощения ( $\lambda_n$ ) и максимумом спектра люминесценции ( $\lambda_l$ ) называется стоксовым смещением  $\Delta \lambda$  (рисунок 11);



1 – спектр поглощения  
2 – спектр люминесценции

Рисунок 11 – Зависимость интенсивности люминесценции от длины волны

Чем больше стоксово смещение, тем надежнее количественное определение этим методом.

В определенной области длин волн ( $\lambda \approx 520 \div 490$  нм) спектры поглощения и люминесценции перекрываются: на этом участке вещество может и излучать и поглощать свет одной и той же длины волна.

Для уменьшения влияния перекрывания спектров поглощения и люминесценции в приборах используются светофильтры или система светофильтров, позволяющая отделить спектр возбуждения от спектра люминесценции.

### 2.3 Квантовый и энергетический выходы

Полнота преобразования возбуждающей энергии в энергию люминесценции характеризуется энергетическим выходом ( $B_\lambda$ ), который представляет собой отношение излучаемой веществом энергии люминесценции ( $E_l$ ) к поглощенной энергии возбуждения ( $E_n$ ).

$$B_\lambda = \frac{E_l}{E_n}$$

Чем больше  $B_\lambda$  для какого-либо вещества, тем чувствительнее аналитический метод.

Квантовым выходом люминесценции ( $B_k$ ) называется отношение числа излучаемых квантов ( $N_l$ ) к числу поглощенных квантов ( $N_n$ ).

$$B_k = \frac{N_l}{N_n}$$

Если учесть, что энергия квантов равна

$$E = N h \nu,$$

можно выразить связь между квантовым и энергетическим выходами:

$$B_{\varepsilon} = B_k \frac{\nu_l}{\nu_n} \quad \text{или} \quad B_{\varepsilon} = B_k \frac{\lambda_n}{\lambda_l}$$

Данная зависимость энергетического выхода от длины волны возбуждающего света была установлена С.И.Вавиловым. Согласно этой закономерности: при возбуждении люминесценции коротковолновой частью спектра величина энергетического выхода растет пропорционально длине волны возбуждающего (поглощаемого) света (участок I, рисунок 12).

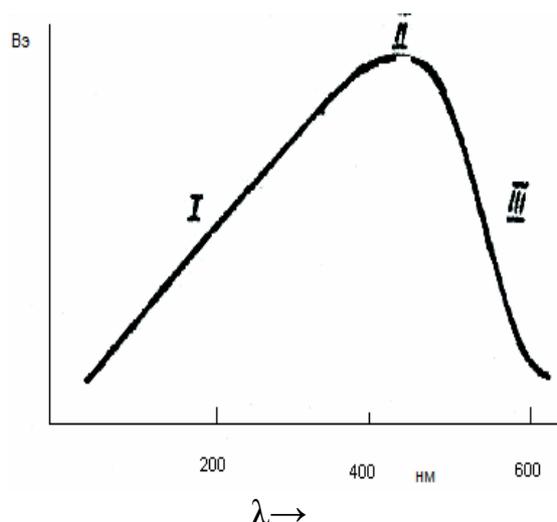


Рисунок 12 - Выход люминесценции в зависимости от длины волны возбуждающего излучения

Квантовый выход люминесценции постоянен в интервале тех длин волн поглощенного света, где соблюдается пропорциональность энергетического выхода длине волны; чем больше квантовый выход люминесценции, тем меньшее количество вещества можно обнаружить этим методом.

На интенсивность люминесценции влияют различные факторы.

Для количественных целей используется зависимость интенсивности люминесценции от концентрации растворённого вещества. Эта зависимость остается прямопропорциональной для большинства веществ в интервале концентраций  $10^{-7}$  -  $10^{-4}$  моль/л. При большей концентрации интенсивность люминесценции может даже уменьшаться, происходит так называемое

концентрационное тушение (гашение) люминесценции. Возможно также температурное тушение, т.е. уменьшение интенсивности люминесценции с повышением температуры.

Значительное влияние могут оказывать как на интенсивность, так и на цвет люминесценции примеси, природа растворителя и раствора.

Особенно сильно сказывается влияние рН на люминесценцию органических веществ, имеющих в своем составе способные к диссоциации функциональные группы или заместители.

## 2.4 Применение люминесцентного анализа

По характеру решаемых задач люминесцентный анализ разделяют на сортовой и химический (качественный и количественный). Основная задача сортового анализа - обнаружение различия между предметами, которые в видимом свете кажутся одинаковыми. Сортовой анализ основан на разной люминесценции веществ или предметов под действием какого-либо возбуждения. Используют этот метод для сортировки стекол, семян, обнаружения битумов в породах, микродефектов в металлических материалах и др. Широко используется метод люминесцентной микроскопии в биологии, фармакологии в медицине.

Качественный химический анализ использует способность отдельных элементов люминесцировать разным цветом, либо образовывать с люминесцентными индикаторами соединения.

Количественный люминесцентный анализ основан на использовании зависимости

$$I_n = k \cdot C,$$

где  $I_n$  – интенсивность люминесценции;

$k$  – коэффициент пропорциональности;

$C$  - концентрация вещества.

Линейная зависимость наблюдается только для малых концентраций. Чувствительность метода велика, для некоторых веществ она составляет  $10^{-7}$  –  $10^{-8}$  г/мл.

Многие неорганические вещества люминесцируют в твердом состоянии, в растворах это характерно лишь для солей уранила и редкоземельных элементов. В твердых растворах редкоземельные элементы сохраняют способность к люминесценции.

Широко используется люминесценция в анализе органических соединений. Для структуры молекул веществ, способных люминесцировать, характерны следующие особенности, проявляющиеся обычно не в одиночку, а в различных сочетаниях:

а) наличие цепочек сопряженных связей;

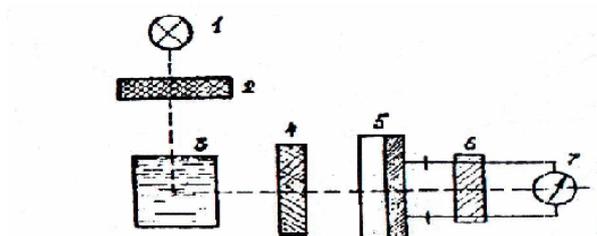
- б) способность к мезомерии и таутомерии;
- в) образование внутримолекулярных водородных связей;
- г) симметричность структуры молекулы.

На основе обширного экспериментального материала, полученного при изучении спектров, разработаны методы люминесцентного анализа для идентификации органических соединений (в том числе и канцерогенных веществ). Даже при концентрации  $10^{-9}$  г на 1 г вещества удается обнаружить, например, бензпирен. Преобладающие цвета люминесценции органических веществ - фиолетовый и синий, реже зеленый; красным цветом люминесцируют не многие соединения.

Люминесцентный анализ используют для определения витаминов, антибиотиков, гормонов, биологических сред. Фенолы, спирты, эфиры, перекиси, карбоновые кислоты определяют с помощью люминесцентных реагентов.

## 2.5 Аппаратура

Интенсивность люминесценции (флуоресценции) измеряют на флуориметре (рисунок 13). Источником ультрафиолетового излучения является ртутнокварцевая лампа 1, которая излучает и видимые лучи. Для поглощения видимого света служат светофильтры 2 и 4.



- 1 – источник УФ – излучения;
- 2, 4 – светофильтры;
- 3 – кювета с раствором;
- 5 – фотоэлемент;
- 6 – электронный усилитель;
- 7 – микроамперметр.

Рисунок 13 – Схема флуориметра

Ультрафиолетовые лучи от источника излучения 1 проходят через светофильтр 2 и попадают в кювету с анализируемым раствором 3. Возбужденное в кювете излучение проходит через светофильтр 4, задерживающий лучи большей длины волны, чем излучаемые, попадают на фотоэлемент 5. Электронный усилитель 6 и микроамперметр 7 позволяют регистрировать фототок и его изменения.

## 2.6 Лабораторная работа

### Определение малых количеств флуоресцеина

Метод основан на способности флуоресцеина светиться зеленым светом. Интенсивность флуоресценции пропорциональна концентрации вещества при малом содержании его в растворе.

Цель работы – овладеть приемами флуориметрического определения и методом градуировочного графика.

1 Задание: определить, используя метод градуировочного графика, содержание флуоресцеина в контрольном растворе.

2 Аппаратура, химическая посуда, реактивы:

1) флуориметр;

2) мерные колбы вместимостью 50 мл – 7 шт;

3) градуированная пипетка вместимостью 10,0 мл;

4) флуоресцеин, щелочной раствор с титром  $7 \cdot 10^{-10}$  г/мл;

5) дистиллированная вода.

3 Ход определения:

1) в мерные колбы на 50 мл внесите последовательно 1, 2, 3, 4, 5 и 6 мл стандартного раствора флуоресцеина, доведите объемы в колбах до метки дистиллированной водой, перемешайте;

2) подготовьте прибор к работе в соответствии с инструкцией к прибору или рекомендациями преподавателя. Измерьте интенсивность флуоресценции каждого раствора приготовленной серии, а затем контрольного раствора;

3) по данным измерений постройте калибровочный график в координатах «интенсивность флуоресценции – объем стандартного раствора».

Найдите по графику объем контрольного раствора, выданный преподавателем;

4) вычислите, используя концентрацию стандартного раствора флуоресцеина, содержание его в контрольном растворе в мг и погрешность.

### 3 Фотометрия пламени

Эмиссионная фотометрия пламени (или просто пламенная фотометрия) основана на использовании излучения световой энергии атомами элементов в пламени.

#### 3.1 Происхождение спектра испускания

Строение внешних электронных оболочек атомов определяет особенности атомных спектров. Атомы со сходными внешними оболочками электронов имеют близкие по строению оптические спектры. Наблюдать оптические спектры электронов можно лишь тогда, когда атомы изолированы друг от друга. Достигается это распылением раствора соединения металла в пламя. При этом происходит испарение растворителя, атомизация молекул вещества и затем возбуждение атомов. Спектр такого пламени может содержать как линии, так и полосы испускания. Линейчатый спектр характерен для атомов металлов, полосатые спектры - для молекул образующихся в ряде случаев оксидов ( $\text{MeO}$ ) и гидроксидов ( $\text{Me}(\text{OH})_n$ ). Последние часто образуются при исследовании щелочноземельных и редкоземельных элементов. Для щелочных металлов атомизация происходит легче и практически полностью. При температуре пламени газо-воздушной смеси около 1800-1900 градусов Цельсия возбуждаются только щелочные и щелочноземельные металлы. Для получения спектров большинства других элементов необходимо использовать кислород в качестве окислителя и другие газы (ацетилен, водород), делающие температуру пламени более высокой.

Возникновение спектров связано с переходом валентных электронов атомов с нормального на более высокий энергетический уровень. Энергия, которая затрачивается на это перемещение, называется энергией возбуждения, выражают ее в кДж (эВ).

Наименьшую энергию возбуждения имеют щелочные металлы, наибольшую - инертные газы. По истечении некоторого времени (около  $10^{-8}$  с) возбужденные атомы возвращаются в нормальное состояние. Освобождающаяся при этом энергия ( $\Delta E$ ) излучается в виде кванта определенной длины волны  $\lambda$ .

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu = (hc)/\lambda,$$

где  $E_1$  – энергия возбужденного состояния, В;

$E_0$  – энергия исходного состояния, В;

$h$  – постоянная Планка;

$\nu$  – частота излучения;

$\lambda$  – длина волны излучения, нм;

$c$  – скорость света, с.

Так как в излучении принимают участие много атомов с различными начальными энергиями, то в спектре излучения наблюдаются линии,

обусловленные всеми возможными переходами, присущими атомам данного элемента. Интенсивность спектральных линий зависит от числа атомов, участвующих в поглощении и в последующем излучении энергии; от температуры источника; от энергии верхнего уровня атома. Повышение температуры приводит к повышению интенсивности, но в то же время возможна при таком повышении ионизация атомов. Например, при температуре более 2000 градусов атомы калия ионизируются, а ионы испускают излучение другой длины волны, чем атомы, что может привести к ошибкам при измерении интенсивности излучения.

Для получения надежных результатов количественных пламеннофотометрических измерений необходимо строго соблюдать ряд требований. Эталонные растворы, используемые для получения градуировочного графика, по возможности должны иметь тот же общий состав, что и анализируемый раствор. Калибровочные растворы нужно фотометрировать одновременно с анализируемыми. Состав образца для анализа должен быть относительно прост, а определяемый компонент должен быть главным и содержаться в большем количестве.

Одинаково применимы метод построения калибровочного графика и метод добавок.

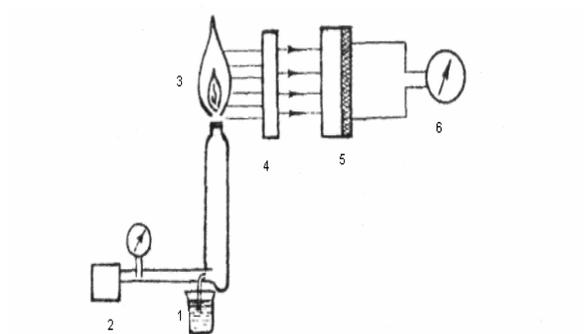
### **3.2 Применение пламенной фотометрии**

Метод пламенной фотометрии характеризуется низким пределом обнаружения: до 0,001 мкг/мл для щелочных металлов и до 0,1 мкг/мл для других металлов. Погрешность составляет от 1% до 3%. Этим методом могут быть определены Li, Na, K, Rb, Cs, Sr, Ba, Ca и другие элементы. Достоинством является также высокая производительность. Применяют метод для анализа многочисленных материалов, включая биологические среды, вещества растительного происхождения, цементы, стекла, природные воды.

### **3.3 Аппаратура**

Пламенный фотометр служит для измерения интенсивности излучения атомов элементов, возбуждаемых пламенем газовой горелки. Работа прибора основана на принципе последовательного сравнения интенсивности излучения атомов элемента в исследуемом растворе и дистиллированной воде (или растворе сравнения).

Анализируемый раствор 1 (рисунок 14) с помощью компрессора 2 под давлением сжатого воздуха вводится в пламя горелки 3. Излучение пламени атомов анализируемого элемента через светофильтр 4 попадает на фотозащитный элемент 5. Возникает фототок, сила которого пропорциональна концентрации определяемого элемента и измеряется микроамперметром 6.



1 - анализируемый раствор; 2 - компрессор; 3 - пламя; 4 - светофильтр; 5 - фотоэлемент; 6 - микроамперметр.

Рисунок 14 - Принципиальная схема пламенного фотометра

### 3.4 Лабораторная работа

#### Определение калия в макаронах

Калий относится к макроэлементам, концентрация его в тканях растительного организма составляет 314-1507 мг/100 г. продукта.

Метод основан на линейной зависимости величины фототока от содержания калия в анализируемом растворе.

Цель работы - освоить методику определения калия методом пламенной фотометрии.

1 Задание: Определить содержание калия в отваре макарон и сделать вывод о сорте изделия.

2 Аппаратура, химическая посуда, реактивы:

- 1) пламенный фотометр;
- 2) техно-химические весы;
- 3) мерные колбы вместимостью 50 мл - 8 шт.;
- 4) градуированная пипетка на 10 мл;
- 5) химический стакан 100-150 мл;
- 6) химическая воронка;
- 7) стандартный раствор соли калия с содержанием калия 100 мг/л;
- 8) дистиллированная вода.

3 Указания по технике безопасности.

Соблюдайте следующий порядок включения и выключения прибора: сначала откройте вентиль "воздух", включите компрессор; давление воздуха должно быть 3, 92266 Па ( $0,4 \text{ кгс/м}^2$ ), затем откройте редуктор на газовом баллоне, вентиль "газ" и немедленно зажгите газ. По окончании работы сначала перекройте вентиль "газ", закройте редуктор на баллоне, выключите компрессор и перекройте вентиль "воздух". Прибор включать только после приготовления всех растворов.

4 Ход определения. Приготовьте серию стандартных растворов:

1) в мерные колбы на 50 мл последовательно внесите 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0 мл стандартного раствора соли калия. Содержимое колбы доведите до метки дистиллированной водой и перемешайте;

2) 3,6 г макаронных изделий отварите в 50 мл дистиллированной воды до полуготовности, отвар отфильтруйте до получения прозрачного раствора, перенесите в колбу на 50 мл и доведите до метки водой, перемешайте;

3) включите прибор и компрессор в сеть, как было указано в п.3.4.3; установите давление воздуха  $0,4053 \cdot 10^5$  Па (0,4 атм) и следите, чтобы оно оставалось постоянным до окончания измерений. Откройте доступ газа в горелку, зажгите и добейтесь однородного пламени. Внутренний конус пламени должен быть высотой 2-2,5 см, внешний конус должен светиться голубовато-синеватым сиянием, не содержать желтой окраски (всплесков).

Распыляя в пламени горелки дистиллированную воду, установите "нуль" микроамперметра; введите в пламя раствор с максимальной концентрацией стандартного раствора и установите стрелку микроамперметра на деление 60 или 90. После каждого раствора промывайте распылитель дистиллированной водой, устанавливая "нуль" микроамперметра;

4) последовательно распыляя в пламени горелки стандартные растворы по возрастанию концентрации, измерьте величину тока. Затем, распыляя в пламени горелки раствор, полученный после отваривания макарон, запишите показание прибора;

5) по данным измерений при фотометрировании стандартных растворов постройте калибровочный график в координатах "содержание калия в мг/50 мл раствора - показания микроамперметра". Найдите по графику содержание калия в анализируемом растворе;

б) вычислите содержание калия:

а) в мг в анализируемой навеске;

б) в мг/100 г сухого продукта.

Сделайте вывод о сорте макаронных изделий, зная, что высший сорт содержит 150 мг/100 г продукта, сорт с добавкой яиц (яичные) содержит 170 мг/100 г продукта.

## Список использованных источников

- 1 **Васильев, В.П.** Аналитическая химия: в 2 ч. Ч.2. Физико-химические методы анализа/ В.П. Васильев. - М.: Дрофа, 2003. – 384 с. ISBN 5-7107-7606-8
- 2 **Коренман, Я.И.** Практикум по аналитической химии (оптические методы анализа): учебное пособие/ Я.И. Коренман. - Воронеж: ВГУ, 1989. - 232 с.
- 3 **Крешков, А.П.** Основы аналитической химии: учебник для вузов: в 3 ч./ А.П. Крешков. - М.: Химия, 1976. – Ч. 3 - 540 с.
- 4 **Бабко, А.К.** Количественный анализ: учебник для вузов/А.К. Бабко, И.В. Пятницкий.- М.: Высшая школа, 1968. - 494с.
- 5 Физико-химические методы анализа.: практическое руководство/ под ред. проф. В.Б. Алесковского и проф. К.Б. Яцимирского. - Изд. 2-е - Л.: Химия - 1971. - 432 с.
- 6 **Булатов, М.И.** Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа/ М.И. Булатов, И.П. Калинин. - Л.: Химия, 1968. - 384с.
- 7 **Степин, Б.Д.** Применение международной системы единиц физических величин в химии: практическое пособие/ Б.Д. Степин. - М.: Высшая школа, 1990. - 96 с.