

**Министерство образования и науки Российской Федерации**

**Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования**

**САНКТ – ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ РАСТИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

**Г.Ф.ПРУГЛО  
А.А.КОМИССАРЕНКОВ  
В.А.ФЁДОРОВ**

# **ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

**УЧЕБНО - МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ**

**Санкт-Петербург  
2010**

УДК 543.06 (075)

ББК 35я7

П 850

Пругло Г.Ф., Комиссаренков А.А., Фёдоров В.А. Оптические методы анализа: учебно-методическое пособие/ ГОУВПО СПбГТУРП.-СПб., 2010. -52 с.

Учебно-методическое пособие направлено на закрепление теоретического материала и формирование практических навыков по дисциплине «Физико-химические методы анализа». Изложены теоретические основы и аналитические возможности оптических методов анализа, приведены подробные методики проведения лабораторных работ и перечень инновационных работ. Предназначено для студентов всех форм обучения химико-технологического и инженерно-экологического факультетов по специальностям: 240100 «Химическая технология и биотехнология», 240401 «Химическая технология органических веществ», 240406 «Технология химической переработки древесины», 240501 «Химическая технология высокомолекулярных соединений», 261201 «Технология и дизайн упаковочного производства», 280200 «Защита окружающей среды» (бакалавриат), 280201 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», а также для магистров, занимающихся по магистерским программам по направлению «Химическая технология», и для специалистов в области аналитической химии.

Рецензенты: канд. хим. наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии СПбГТУРП Осовская И.И.;  
канд. хим. наук, профессор кафедры гражданского строительства и прикладной химии СПбГПУ Шишкин А.И.

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом в качестве учебно-методического пособия.

© Г.Ф.Пругло, А.А.Комиссаренков,  
В.А.Фёдоров, 2010

© Санкт-Петербургский государственный  
технологический университет  
растительных полимеров, 2010

## ВВЕДЕНИЕ

Оптические методы анализа являются важнейшим разделом спектроскопии, используемой в научных исследованиях, в любой отрасли промышленности, в космических исследованиях. Спектроскопические методы анализа основаны на способности атомов и молекул вещества испускать, поглощать или рассеивать электромагнитное излучение. Изменение интенсивности электромагнитного излучения после взаимодействия с веществом связано с качественным и количественным составом вещества, что обуславливает широкое распространение и интенсивное развитие методов спектроскопии в анализе.

В курсе «Аналитическая химия» физико-химические методы анализа включают методы спектроскопии, основанные на использовании излучения оптического диапазона шкалы электромагнитных волн. Их называют оптическими методами анализа.

В число оптических методов входят:

-молекулярно-абсорбционный спектральный анализ, основанный на измерении ослабления светового потока, происходящего вследствие избирательного поглощения света анализируемым веществом (системой) - фотоколориметрия и спектрофотометрия:

-атомная спектроскопия, использующая спектры испускания или поглощения вещества после перевода его в атомарное состояние внешним высокоэнергетическим воздействием – эмиссионная и абсорбционная атомная спектроскопия;

-рефрактометрический анализ, основанный на зависимости показателя преломления света от природы и концентрации вещества;

-люминесцентный анализ, в основе которого лежит зависимость интенсивности свечения вещества при поглощении внешней энергии от его состава - флуоресценция, катодолюминесценция, хемилюминесценция.

Настоящее пособие посвящено подробному рассмотрению методов молекулярной абсорбции: теоретических основ и практического использования фотоколориметрии и спектрофотометрии. В пособии приводятся описания устройства и принципы действия современных фотоколориметров и спектрофотометров и порядок работы на них. Представлены методики анализа, используемые студентами в лабораторном практикуме, а также инновационные методики определения компонентов сточных вод и технологических растворов, необходимость в которых возникла на различных производствах, и которых нет в числе аттестованных методик.

Пособие предназначено для студентов, изучающих курс «Физико-химические методы анализа», магистров, занимающихся по магистерским программам по направлению «Химическая технология», и для специалистов в области аналитической химии.

# 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ СПЕКТРОСКОПИИ

## 1.1. Свойства электромагнитного излучения

Электромагнитное излучение представляет собой вид энергии, которая распространяется с огромной скоростью. Эта энергия существует в различных формах - в виде рентгеновского, ультрафиолетового, видимого (светового), инфракрасного (теплого), микроволнового излучения и радиоизлучения. При взаимодействии с веществом свет может проявлять как волновые, так и корпускулярные свойства, проявляя присущий ему корпускулярно-волновой дуализм.

Волновые свойства света. Распространение электромагнитного излучения принято изображать в виде волнового процесса, который описывается синусоидальной зависимостью колебаний напряжённости электрического поля от расстояния вдоль оси, указывающей направление распространения поля (рис.1). Колебания величины вектора напряжённости происходят перпендикулярно направлению распространения волны, характеризующейся такими параметрами, как период излучения, частота, длина волны, скорость распространения, амплитуда волны, волновое число.

Период излучения ( $p$ ) – время, необходимое для прохождения каждого последующего максимума волны через фиксированную точку пространства (сек.).

Частота электромагнитных колебаний ( $\nu$ ) – число колебаний в секунду ( $c^{-1}$ ) - определяется источником излучения и остаётся неизменной независимо от среды, через которую проходит излучение:

$$\nu = 1/p.$$

Длина волны ( $\lambda_i$ ) – расстояние между двумя максимумами или минимумами волны (нм, мкм, см, Å), причем  $1\text{ нм} = 10^{-3}\text{ мкм} = 10^{-9}\text{ м} = 10^{-7}\text{ см} = 10\text{ Å}$ .

Скорость распространения ( $v_i$ ) – скорость, с которой фронт волны движется через какую-либо среду (см/с), зависит как от среды ( $i$ ), так и от частоты:

$$v_i = \nu \lambda_i.$$

Для передачи электромагнитного излучения не нужна среда: оно легко распространяется в вакууме, где скорость ( $c$ ) не зависит от частоты и достигает максимального значения:

$$c = \nu \lambda \approx 3 \cdot 10^{10}\text{ см/с}.$$

В любой другой среде скорость распространения понижается вследствие взаимодействия электромагнитного поля излучения с электронами среды. Поскольку частота излучения неизменна, длина волны должна уменьшаться при переходе излучения из вакуума в другую среду. Скорость излучения в воздухе всего на 0,03 % отличается от «с», что обычно не учитывается при рассмотрении процессов в воздушной среде.

Амплитуда электромагнитных колебаний ( $\alpha$ ) – максимальное отклонение вектора напряженности электрического поля от оси, указывающей направление его распространения.

Волновое число ( $\nu'$ ) – величина, обратная длине волны, определяется числом волн, приходящихся на 1 см ( $\text{см}^{-1}$ ):

$$\nu' = 1/\lambda.$$

Кроме того, излучение характеризуется мощностью и интенсивностью. Мощность излучения ( $P$ ) – это энергия потока, падающего на данную поверхность за 1 с. Интенсивность ( $I$ ) – мощность, приходящаяся на единицу телесного угла. Эти величины пропорциональны квадрату амплитуды ( $\alpha$ ) (см. рис.1).

Корпускулярные свойства света. При описании взаимодействия света с веществом его рассматривают как поток фотонов-частиц, обладающих определенной энергией ( $E$ ) (эВ, Дж), зависящей от частоты электромагнитного излучения:

$$E = h \nu,$$

где  $h$  – постоянная Планка ( $6,626 \cdot 10^{-34}$  Дж•с.).

Поскольку  $\nu = c/\lambda$ , энергия фотона связана с длиной волны и волновым числом соотношением:

$$E = hc/\lambda = hc \nu'.$$

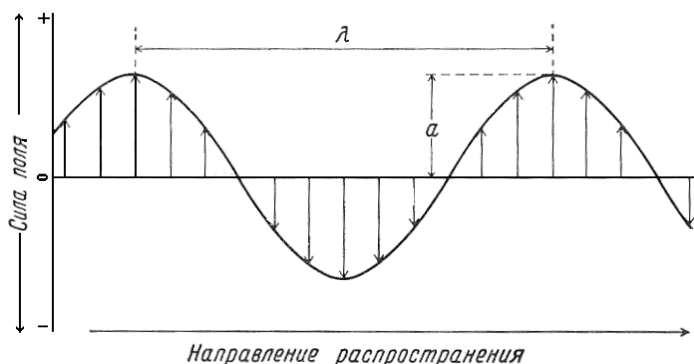


Рис. 1. Поток монохроматического излучения с длиной волны  $\lambda$  и амплитудой  $\alpha$ . Стрелки - электрические векторы излучения

## 1.2. Получение электромагнитного спектра излучения

Электромагнитный спектр излучения характеризуется широким диапазоном длин волн или энергий: от энергии фотона рентгеновского излучения ( $\lambda = 10^{-8}$  см) до в десять тысяч раз меньшей энергии, испускаемой раскаленной вольфрамовой нитью ( $\lambda = 10^{-4}$  см). Возникновение электромагнитного излучения объясняется с позиций квантовой теории, согласно которой атомы и молекулы обладают ограниченным числом дискретных, или квантованных уровней энергии ( $E_i$ ), низший из которых отвечает

основному состоянию ( $E_0$ ). При действии на вещество источника высокой энергии (высокотемпературного пламени, дуги, электрической искры, при бомбардировке элементарными частицами, при поглощении электромагнитного излучения) атомы и молекулы получают дополнительное количество энергии – возбуждаются, т.е. переходят на более высокий энергетический уровень. Время жизни в возбужденном состоянии мало ( $10^{-8}$  с). Возвращение на основной энергетический уровень сопровождается выделением энергии в виде тепла и/или электромагнитного излучения, энергия которого равна

$$h \nu = E_1 - E_0.$$

Излучающие частицы, удаленные друг от друга подобно молекулам в газообразном состоянии, ведут себя независимо друг от друга и испускают относительно мало характерных спектральных линий. В результате получается дискретный спектр, называемый линейчатым.

Твердые или жидкие тела, имеющие плотную упаковку атомов, испускают непрерывный (сплошной) спектр, представляющий собой совокупность всех длин волн излучения, возникающего в результате переходов всех атомов на соответствующий более низкий энергетический уровень.

Источники непрерывных спектров используют в аналитической химии в методах, основанных на взаимодействии излучения с веществом, таких, как спектрофотометрия. Линейчатые спектры применяют для обнаружения и определения соединений, испускающих излучение, например в эмиссионной спектроскопии.

В табл. 1 представлены области спектра, применяемые в аналитических целях, уровни взаимодействия вещества с электромагнитным излучением (ЭМИ) и молекулярные и атомные переходы, обуславливающие поглощение излучения в каждой области.

### 1.3. Поглощение излучения веществом

При прохождении излучения через прозрачный слой твердого тела, жидкости или газа происходит селективное (избирательное) поглощение (абсорбция) излучения с определенными частотами. Электромагнитная энергия излучения передается атомам и молекулам вещества и переводит их из основного в возбужденное энергетическое состояние, что можно выразить следующим образом:

$$E_0 + h \nu = E_1.$$

При этом увеличивается внутренняя энергия молекул вещества, которая определяется вращением молекулы вокруг центра тяжести, колебательным движением атомов в молекулах, движением электронов в атоме и приближённо может быть представлена в виде суммы вращательной, колебательной и электронной составляющих:



$$E_{\text{общ}} = E_{\text{колеб}} + E_{\text{вращ}} + E_{\text{эл.}}$$

Соотношение величин энергий: 1:100:1000.

Каждый вид внутренней энергии молекулы имеет квантовый характер и может быть охарактеризован определённым набором энергетических уровней, присущих данному веществу. Этим обусловлено избирательное поглощение света веществом, когда интенсивно поглощаются кванты света, энергия которых равна энергии возбуждения молекулы или атома. Зависимость величины светопоглощения от характеристики падающего света ( $\lambda, \nu, \nu'$ ) называют спектром поглощения, используемым в абсорбционном анализе.

Через короткий промежуток времени ( $10^{-8} - 10^{-9}$  с) атомы и молекулы возвращаются в исходное основное состояние в результате релаксационных процессов. В зависимости от энергии воздействующего электромагнитного излучения при релаксации выделяется энергия в виде светового кванта или в виде тепла и возможно возникновение флуоресценции или фосфоресценции (свечения) вещества. Полученные сигналы, которые могут быть зафиксированы на фотопластинке или преобразованы в электрические, характерны для данного вещества и называются спектрами излучения, изучением которых занимается эмиссионный спектральный анализ. Количество выделившегося тепла неощутимо. Вследствие этого при облучении вещества происходит незначительное его разрушение, что является преимуществом абсорбционных методов анализа.

Релаксация также может произойти в результате разрушения вещества в возбужденном состоянии с образованием новых соединений. Это явление называется фотохимической реакцией.

#### 1.4. Теоретические основы абсорбционной спектроскопии

Абсорбционный метод основан на измерении ослабления мощности (интенсивности) потока излучения при прохождении его через поглощающую среду. При прохождении монохроматического (одной длины волны) излучения через раствор поток излучения ослабляется в связи с поглощением энергии частицами данного вещества (рис. 2).

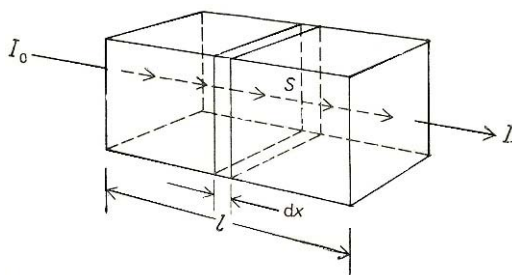


Рис. 2. Ослабление излучения  $I_0$  раствором с концентрацией «с» поглощающего вещества и толщиной слоя «l»:  $I < I_0$



Понижение интенсивности подчиняется объединённому закону Бугера-Ламберта-Бера, согласно которому интенсивность излучения при прохождении через вещество уменьшается в степенной зависимости от концентрации «с» и величины слоя вещества «l»:

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

где  $I_0$ - интенсивность падающего излучения,

$I$ - интенсивность прошедшего излучения,

$\epsilon$ - молярный коэффициент поглощения, характерный для данного вещества, зависит от длины волны, температуры, давления.

При выводе закона светопоглощения рассматривается поглощение фотона слоем вещества площадью  $S$  и бесконечно малой толщиной  $dx$ , содержащего  $dn$  поглощающих частиц. Изменение интенсивности за счёт поглощения этим слоем  $dI_x$  пропорционально количеству частиц в нём, и относительное изменение интенсивности  $I/I_0$  при поглощении излучения всем объёмом  $V=S \cdot l$  пропорционально концентрации вещества  $c=n/V$ .

Величину  $-\lg I/I_0 = \epsilon lc = A$  называют оптической плотностью, или абсорбционностью.

Очевидно, оптическая плотность возрастает пропорционально концентрации поглощающего вещества и толщине слоя, через который проходит поток:

$$A = \epsilon lc.$$

Величина  $I/I_0 = 10^{-\epsilon lc}$  называется пропусканием  $T$ , которое характеризует часть падающего излучения, прошедшую через раствор, выраженную в процентах.

Оптическая плотность и пропускание связаны соотношением

$$A = -\lg T.$$

Величина  $\epsilon = A/lc$  называется молярным коэффициентом поглощения (молярным коэффициентом экстинкции), если величина концентрации выражается в моль/дм<sup>3</sup>. Если величина концентрации выражается в г/дм<sup>3</sup> или мг/дм<sup>3</sup>, то  $A/lc = a$  и «а» называется коэффициентом поглощения. Молярный коэффициент поглощения - величина постоянная для растворов данного вещества при определённой длине волны и не зависит от концентрации раствора. Численное значение его равно оптической плотности раствора с концентрацией 1 моль при величине слоя поглощения 1 см.

Для учёта потерь излучения, происходящих за счёт отражения от грани кюветы, поглощения стенками кюветы и рассеяния при прохождении излучения через раствор, измерение интенсивности производят относительно холостой пробы, например, растворителя. В этом случае оптическая плотность, рассчитанная по формуле  $A = \lg I_{\text{холост}}/I_{\text{раствор}} = \lg I_0/I$ , близка к истинной.

Закон Бугера-Ламберта-Бера применим и к растворам, содержащим несколько поглощающих веществ, при условии, что между разными соединениями отсутствует взаимодействие. Тогда для системы, состоящей из  $n$  компонентов, справедлив закон аддитивности:

$$A_{\text{общ.}} = A_1 + A_2 + \dots + A_n = \varepsilon_1 l_1 c_1 + \varepsilon_2 l_2 c_2 + \dots + \varepsilon_n l_n c_n,$$

то есть общее свойство многокомпонентной системы складывается из свойств отдельных компонентов.

Существуют ограничения применимости закона Бугера – Ламберта – Бера. Линейная зависимость оптической плотности от толщины слоя поглощения всегда сохраняется при данной концентрации. Однако довольно часто возникают отклонения от линейной зависимости оптической плотности от концентрации при постоянной толщине слоя поглощения. Причины этих отклонений делятся на химические и инструментальные.

Основным условием ограниченности закона является его выполнение только при описании абсорбционных свойств разбавленных растворов. При высоких концентрациях ( $>0,01$  М) среднее расстояние между частицами вещества уменьшается, и каждая частица способна влиять на распределение заряда соседней, что может изменить способность частицы поглощать излучение данной длины волны и возникнет отклонение от линейной зависимости  $A=f(c)$ .

Отклонения от закона возникают также вследствие зависимости  $\varepsilon$  от показателя преломления раствора, поскольку при увеличении концентрации изменяется показатель преломления.

Закон выполняется при условии неизменности природы центров поглощения. Если при увеличении концентрации происходит ассоциация или диссоциация молекул, или молекулы взаимодействуют с растворителем, образуя новые соединения, например, в результате гидролиза, нарушается линейность, так как изменяется величина  $\varepsilon$ .

Строгое подчинение закону Бугера–Ламберта–Бера наблюдается только при использовании строго монохроматического излучения, так как  $\varepsilon$  зависит от длины волны излучения, а значит и  $A=f(\lambda)$ . При этом поток излучения, проходящий через поглощающее вещество, должен быть параллельным.

Таким образом, для выполнения закона Бугера–Ламберта–Бера должны выполняться следующие условия:

1. монохроматическое излучение определенной длины волны ( $\lambda \pm 1 \div 20$  нм);
2. параллельный пучок падающего излучения;
3. разбавленные растворы;
4. растворы без комплексообразователей;
5. постоянство pH, T;
6. толщина слоя светопоглощения  $<50$  мм;
7. ограниченное время созревания окраски раствора при исследовании поглощения в видимой области спектра.

## 2. МЕТОДЫ АБСОРБЦИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

### 2.1. Классификация абсорбционных методов в оптическом диапазоне шкалы электромагнитных волн

Абсорбционные методы классифицируются по типу используемого электромагнитного излучения. Оптический диапазон шкалы электромагнитных волн включает излучение в интервале длин волн от 400 до 1100 нм. Этот интервал подразделяется на три области длин волн, отвечающих, соответственно, ультрафиолетовой области (УФ), в которой  $\lambda = 200 \div 400$  нм ( $\nu' = 5 \cdot 10^4 \div 2,5 \cdot 10^4$  см<sup>-1</sup>), области видимого света, где  $\lambda = 400 \div 760$  нм ( $\nu' = 2,5 \cdot 10^4 \div 1,3 \cdot 10^4$  см<sup>-1</sup>), и инфракрасной области (ИК), где  $\lambda = 760 \div 1100$  нм ( $\nu' = 1,3 \cdot 10^4 \div 1,0 \cdot 10^4$  см<sup>-1</sup>).

Поглощение света веществом в ультрафиолетовой области изучают методами УФ- спектроскопии, в видимой области спектра – методами фотометрии и спектрофотометрии, инфракрасной области- методами ИК – спектроскопии.

В зависимости от состава вещества, различают атомно-абсорбционную и молекулярную спектроскопию – спектрофотометрию и фотометрию.

### 2.2. Избирательное поглощение света веществом

При взаимодействии белого света с веществами наблюдается следующее:

- 1) все лучи видимой части света проходят сквозь тело – оно кажется прозрачным;
- 2) все лучи видимой части света отражаются – тело кажется белым;
- 3) все лучи видимой части света поглощаются – тело кажется черным;
- 4) все лучи видимой части света частично поглощаются – тело кажется серым;
- 5) тело избирательно поглощает некоторые лучи видимой части спектра, остальные проходят сквозь него, либо отражаются – тело кажется цветным.

Цвет определяется воздействием на зрительный аппарат всех световых лучей видимого участка спектра за вычетом поглощенных. Этот цвет называют дополнительным к спектральному. Так, если избирательно поглощаются световые лучи, имеющие максимальное поглощение при  $\lambda = 400-435$  нм, соответствующие спектральному фиолетовому цвету, то тело имеет зеленовато-жёлтый дополнительный цвет; если  $\lambda = 435-480$  нм –

жёлтый и далее – оранжевый, красный, пурпурный, фиолетовый, синий, зеленовато-синий, синевато-зелёный, зелёный. Изменение цвета в последовательности, соответствующей сдвигу максимума поглощения в длинноволновую часть спектра, называется углублением света или батохромным сдвигом (красным смещением), в коротковолновую – повышением цвета или гипсохромным сдвигом (синим или голубым смещением).

Если  $\lambda < 400$  нм, т.е. поглощение происходит в УФ-области спектра, тело кажется бесцветным. При  $\lambda > 760$  нм поглощение происходит в ИК-области, и тело также кажется бесцветным.

### 2.3. Атомно-абсорбционный анализ

При поглощении света веществом, содержащим атомы одного типа (например, пары ртути или натрия), поглощается энергия видимого и УФ-излучения, достаточная для перевода электрона на более высокий уровень, так как внутренняя энергия атома определяется только энергией электронов:  $E = E_{эл.}$ , при этом в поглощении участвуют валентные электроны. Поэтому спектр атома содержит ограниченное число пиков, присущих только данному атому, которые используют для идентификации элементов (качественный анализ). По величине пика определяют содержание вещества (количественный анализ).

Атомную абсорбцию света веществом, состоящим из молекул, проводят после предварительной атомизации вещества – процесса, при котором молекулы распадаются на атомы и ионы, существующие в газообразном состоянии. Атомизацию проводят в пламени, электрической дуге, электрической искре. Спектры поглощения возникают при поглощении атомной плазмой (паром) энергии, соответствующей энергии характеристических электронных переходов из основного состояния в возбужденное, и состоят из резонансных линий, отвечающих этим переходам.

Поглощение света атомным паром описывается уравнением

$$I_v = I_0 \cdot e^{-k_l l},$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего света;

$I_v$  – интенсивность прошедшего света;

$l$  – длина пламени (толщина слоя атомного пара);

$k_v$  – коэффициент поглощения на единицу длины, пропорциональный концентрации электронов, находящихся на нижнем уровне  $E_0$ .

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии широко используется в аналитических лабораториях. Анализ проводят на атомно-абсорбционном спектрометре, основными узлами которого являются:

источник излучения - лампа с полым катодом, изготовленным из определяемого металла или покрытым слоем этого металла или смеси нескольких определяемых элементов, испускающая характеристические линии этих элементов;

монохроматор - стеклянный или интерференционный светофильтр, обеспечивающий малую ширину полосы, чтобы изолировать линию, выбранную для измерения, от других линий, которые могут накладываться на неё и снижать чувствительность определения;

кювета – её роль играет пламя, горючим для которого является природный газ, пропан, бутан, водород, ацетилен, или нагретая поверхность графита, тантала или других проводящих материалов, нагреваемых пропусканьем через них электрического тока;

детектор – фотоумножитель - фиксирует изменение интенсивности излучения от источника после прохождения им атомизированной пробы в виде электрического сигнала.

Этот метод обладает высокими избирательностью, чувствительностью, скоростью анализа, простотой и удобством анализа. Этим методом можно определить до 70 компонентов за несколько минут. Чувствительность анализа лежит в интервале  $10^{-4}$ - $10^{-10}$  %.

## **2.4. Молекулярная спектрофотометрия**

### **2.4.1. Характеристика молекулярных спектров поглощения**

Метод молекулярной абсорбции более прост в исполнении, изучение молекулярной абсорбции проводят с помощью спектрофотометра или фотоколориметра. Спектрофотометрия основана на измерении светопоглощения в монохроматическом свете - плоскополяризованном свете с определенной длиной волны, который получают с помощью монохроматоров, являющихся составной частью спектрофотометра. Спектрофотометр позволяет получить спектр поглощения вещества - зависимость оптической плотности  $A$  (или  $T$ , или  $\varepsilon$ ) от длины волны света, прошедшего через образец. Молекулярные спектры поглощения представляют собой полосы, имеющие максимум. Полосы могут быть симметричными или несимметричными. Спектр характеризуется числом максимумов (или полос поглощения), их положением по шкале длин волн (или частот), высотой максимума, формой полос поглощения. На рис. 3 представлен вид спектральной кривой в различных областях спектра.

Появление полос поглощения, обусловленное дискретностью энергетических состояний поглощающих частиц и квантовой природой электромагнитного излучения, связано с поглощением определённого количества энергии, т.е. с увеличением внутренней энергии молекул, при этом меняется величина или направление электрического дипольного

момента молекулы. Механизм взаимодействия электромагнитного излучения с веществом в каждой области спектра имеет свой характер, что обуславливает различный вклад отдельных составляющих в увеличение внутренней энергии.

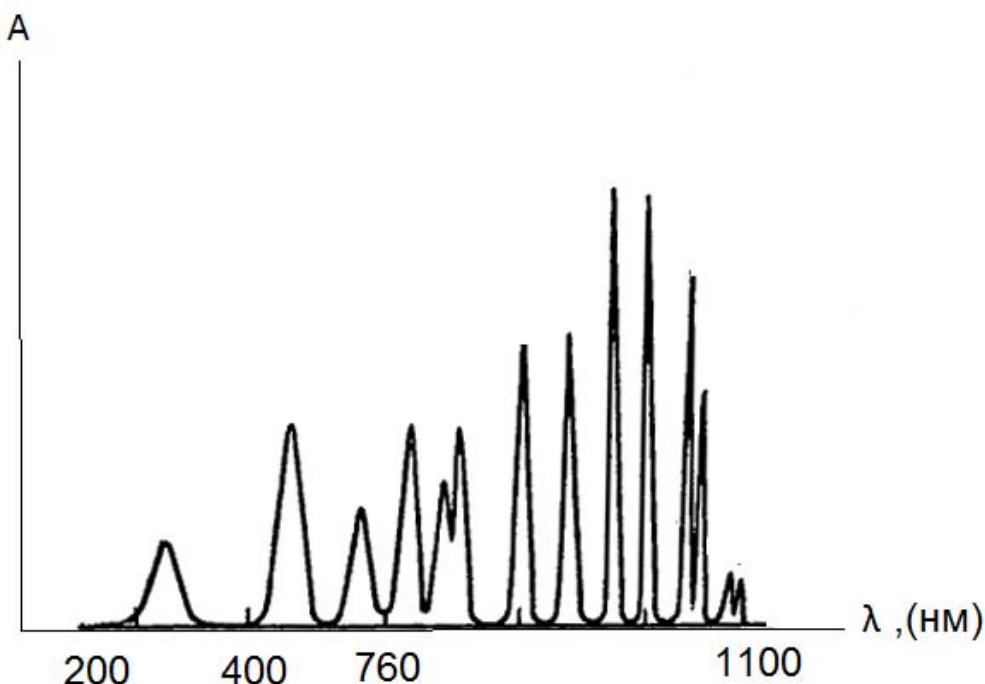


Рис. 3. Вид спектральной кривой в УФ-, видимой и ИК-областях спектра

В ИК - области поглощается сравнительно небольшая энергия излучения от 3 до 60 кДж/моль (0,7-14 ккал/моль), которой достаточно лишь для изменения  $E_{\text{колеб}}$  и  $E_{\text{вращат}}$ . Каждая молекула характеризуется нормальными колебаниями, при которых не меняется положение центра тяжести. При нормальных условиях молекула находится в низших электронном и колебательном состояниях. Энергетические колебательные состояния характеризуются направлениями, частотами и амплитудами движения атомов в молекуле.

В зависимости от того, меняются ли при возбуждении колебаний расстояния между атомами или валентные углы, их обозначают как валентные ( $\nu$ ) или деформационные ( $\delta$ ) колебания. Они являются характеристическими для определенных групп атомов в молекулах.

Нормальные колебания делятся на два класса:

- скелетные колебания, затрагивающие все атомы, составляющие молекулу, в одинаковой степени (их частоты приходятся на область  $1400\text{-}700\text{ см}^{-1}$ );
- колебания характеристических групп, которые относятся к колебаниям отдельных частей молекулы, например, C-H при  $\nu' = 2800\text{ см}^{-1}$ , C=C при  $\nu' = 1650\text{ см}^{-1}$ , >C=O при  $\nu' = 1700\text{ см}^{-1}$ , -OH при  $\nu' = 3500\text{ см}^{-1}$ .

Вращательные и колебательные спектры регистрируются в виде спектров поглощения, которые имеют вид узких полос. ИК - спектры поглощения индивидуальны для определяемых веществ и служат для идентификации компонентов. По величине пика определяют количество вещества. Метод ИК – спектроскопии широко используется для определения органических соединений, содержащих большое количество функциональных групп.

В видимой области поглощенной энергии ( $>60$  кДж/моль) достаточно не только для увеличения  $E_{\text{колеб}}$  и  $E_{\text{вращат}}$ , но и для увеличения энергии валентных (оптических) электронов. Полученный спектр поглощения имеет вид широкой полосы с максимумом, так как каждому электронному состоянию соответствует множество колебательных и вращательных энергетических состояний. По величине пика судят о количестве вещества. По длине волны, соответствующей максимуму пика, проводят идентификацию вещества.

В УФ - области спектр поглощения также имеет вид широкой полосы, поскольку энергия излучения расходуется на увеличение  $E_{\text{колеб}}$  и  $E_{\text{вращат}}$  и на возбуждение электронов, находящихся на более глубоких энергетических уровнях атома, что соответствует большому количеству электронных переходов, а также электронов, участвующих в образовании связей органических молекул.

Изменение внешних условий, например, растворителя может вызывать батохромный или гипсохромный эффект.

Для аналитической характеристики соединений имеет значение не столько интегральное поглощение, сколько поглощение при определённой длине волны или молярный коэффициент поглощения в точке максимума ( $\epsilon_{\text{макс}}$ ).

Наибольшей интенсивностью в спектрах поглощения обладают полосы, обусловленные переносом электрона от одного атома к другому – «полосы переноса заряда».  $\epsilon_{\text{макс}}$  достигает в этом случае величины  $10^4$  и более. Переносом заряда объясняется интенсивная окраска ионов  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  и др. Спектры окрашенных соединений в растворе характеризуются широкими полосами поглощения. Чем выше молярный коэффициент поглощения и меньше ширина полосы поглощения в спектре вещества, тем выше чувствительность определения вещества и селективность.

#### 2.4.2. Основные узлы приборов для абсорбционного анализа

Независимо от области спектра, в которой происходит изучение поглощения света веществом, приборы для получения спектра состоят из пяти основных узлов: стабильного источника излучения; устройства для выделения ограниченной области длин волн - монохроматора; прозрачных кювет для пробы и растворителя; детектора, или преобразователя, который

превращает энергию излучения в измеряемый сигнал, обычно электрический; индикатора сигнала. На рис. 4 представлена принципиальная схема спектрофотометра.

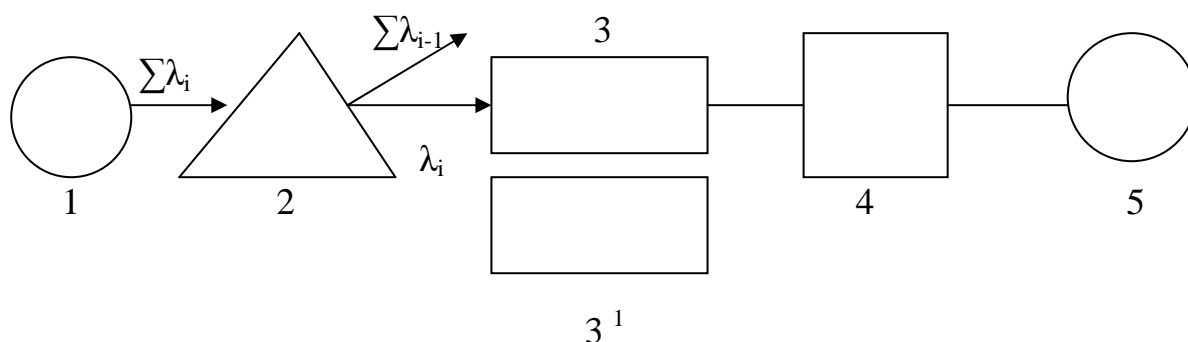


Рис.4. Принципиальная схема спектрофотометра:

1 - источник излучения; 2 - монохроматор; 3 - исследуемый раствор; 3<sup>1</sup> - растворитель; 4 - преобразователь; 5 - индикатор сигнала

В качестве источника излучения применяют лампы накаливания, газонаполненные лампы, штифт Нернста и глобар.

В лампе накаливания светящаяся вольфрамовая спираль даёт свет в широком спектральном диапазоне. Однако стекло лампы пропускает свет только в интервале длин волн 350-1000 нм, т.е. в видимой части света и в самых ближайших ультрафиолетовой и инфракрасной областях.

Водородная и ртутная лампы позволяют получить излучение в УФ-диапазоне. В водородной лампе происходит свечение водорода при разряде. Условия возбуждения подбирают таким образом, чтобы возникало практически сплошное излучение в диапазоне 200-400 нм. В ртутной лампе разряд происходит в парах ртути. Возбуждённые атомы ртути испускают линейчатый спектр, в котором преобладает излучение с длиной волны 254, 302, 334 нм. Для измерений требуются кварцевые кюветы, поскольку стекло поглощает излучение в этой области спектра.

Штифт Нернста представляет собой столбик, спрессованный из оксидов редкоземельных элементов. При накаливании путём пропускания электрического тока он даёт ИК-излучение от 450 до 20000 нм. Глобар-штифт из карборунда SiC даёт ИК-излучение в интервале от 1000 до 20000 нм.

Монохроматор служит для выделения из сложного спектра узких спектральных участков. При конструировании таких устройств используются разные оптические явления: поглощение света, интерференция, дисперсия и т.д. Наибольшее распространение в практике абсорбционной спектроскопии имеют приборы, в которых в качестве монохроматоров применяются светофильтры, призмы и дифракционные решётки. Известно несколько типов



светофильтров. В зависимости от вида оптического явления, используемого для получения монохроматического света, конструируют абсорбционные, интерференционные или интерференционно-поляризационные светофильтры.

Действие абсорбционных светофильтров основано на том, что при прохождении света через тонкий слой вследствие поглощения происходит изменение величины и спектрального состава проходящего светового потока за счёт выделения пучка излучения с определённой длиной волны и поглощения остального излучения. Они представляют собой цветные стекла или стеклянные пластинки, между которыми помещён краситель, суспендированный в желатине. Абсорбционные светофильтры имеют небольшую прозрачность ( $T=0,1$ ) и довольно широкую полосу пропускания ( $\Delta\lambda=30$  нм и более).

По своим характеристикам интерференционные светофильтры превосходят абсорбционные. Светофильтр состоит из двух тончайших полупрозрачных слоёв серебра, между которыми находится слой диэлектрика. В результате интерференции света в проходящем пучке остаются лучи с длиной волны, равной удвоенной толщине диэлектрического слоя. Прозрачность интерференционных светофильтров  $T=0,3-0,8$ . Эффективная ширина полосы пропускания обычно не превышает 5-10 нм. Для ещё большего сужения полос пропускания иногда пользуются системой двух последовательных интерференционных светофильтров.

Наиболее универсальными монохроматорами являются призмы, изготовленные из кварца, стекла и некоторых других материалов. Для инфракрасной спектроскопии с целью исключения поглощения ИК-излучения стеклом используются призмы из LiF и других галогенидов щелочных и щёлочноземельных металлов и галогенидов серебра. Эти же материалы применяются для изготовления кювет. С помощью призм получают свет высокой монохроматичности в широкой области длин волн.

Решётки – монохроматоры, или дифракционные решётки служат для разложения видимого, УФ- и ИК-излучения. Они представляют собой стеклянную пластинку, на которой нанесена серия параллельных штрихов (около 6000 линий на см). При освещении её потоком излучения, прошедшим через щель, каждый штрих становится новым источником излучения. В результате интерференции многочисленных потоков излучение разлагается на компоненты с различными длинами волн, т.е. получается спектр излучения, который проецируется на образец.

Монохроматоры снабжены подвижной щелью, позволяющей регулировать ширину пропускаемой полосы для выделения определённой части излучения. Однако при этом уменьшается интенсивность выходящего излучения, что требует высокой чувствительности детектора.

В качестве детекторов в абсорбционной спектроскопии используются главным образом фотоэлементы - фотоэлектрические устройства, способные

превращать энергию излучения в электрический сигнал. Для измерения инфракрасного излучения применяют фотоэлементы, термоэлементы и болометры. В термоэлементах используется термо-э.д.с., возникающая при изменении температуры спая между металлами или сплавами. Например, широко используются в этих целях термопары медь-константан, серебро-висмут и др. Принцип действия болометра основан на изменении электросопротивления материала при нагревании. Термочувствительный элемент, представляющий собой зачернённую платиновую, сурьмяную или другую тонкую металлическую пластинку, включают в мостовую схему. Инфракрасное излучение вызывает нагревание термочувствительного элемента и разбаланс моста, пропорциональный интенсивности падающего излучения.

Для исследования спектров поглощения в различном диапазоне длин волн требуется определенная аппаратура: источник излучения, оптическая аппаратура, кювета, детектор, что представлено в табл. 2.

Таблица 2

Основные узлы и материалы, применяемые в спектроскопии

Диапазон длин волн, нм	Вид излучения	Источник излучения	Материал для изготовления оптической аппаратуры (призмы, кюветы)	Детектор
1100-760	ИК	Нагретое тело	Галогениды металлов: LiF, LiCl, NaCl	Термопара, термосопротивление
760-400	Видимый свет	Лампа накаливания	Стекло	Фотоэлемент
400-200	УФ	Кварцевая лампа	Кварц	Фотоэлемент

Промышленностью выпускаются различные приборы абсорбционной спектроскопии – колориметры, фотометры, фотоэлектроколориметры, спектрофотометры и т.д., в которых используются различные комбинации осветителей, монохроматоров и детекторов. Возможна автоматическая запись спектра с компьютерной обработкой.

#### 2.4.3. Качественный анализ методом молекулярной спектроскопии

Наибольший интерес, с точки зрения качественного анализа, представляют колебательные (вернее, колебательно-вращательные) спектры. Они весьма характерны, и в иностранной литературе их нередко называют

«fingerprint», т.е. отпечатки пальцев, имея в виду неповторимость инфракрасного спектра соединений. Различные молекулы, содержащие одну и ту же атомную группировку, дают в ИК-спектре полосы поглощения в области одной и той же характеристической частоты. Это и является основой качественного анализа по инфракрасным спектрам. Характеристические частоты дают возможность установить по спектру наличие определённых групп атомов в молекуле и, тем самым, установить качественный состав вещества и строение молекулы. Например, полосы в области  $3000 - 3600 \text{ см}^{-1}$  могут быть приписаны только О-Н- или N-Н-связям, и отсутствие полос в этой области спектра однозначно свидетельствует об отсутствии ОН- и NH-групп в анализируемом веществе.

Примеры такого рода исследований весьма многообразны. С помощью инфракрасных спектров было установлено строение многих олефинов, ароматических соединений, карбонильных соединений, аминокислот и других групп веществ.

К настоящему времени изучены и сведены в соответствующие атласы и таблицы инфракрасные спектры более чем 20 000 соединений, что существенно облегчает практическое проведение анализа. Для получения первых ориентировочных данных часто пользуются так называемой картой Колтупа, на которой указаны спектральные области появления многих характеристических частот и их возможное отнесение. Для окончательных выводов обычно требуется более тщательный анализ спектра. Иногда задача качественного анализа может быть решена простым сопоставлением спектров анализируемого вещества и «подозреваемого» соединения.

Инфракрасная спектроскопия с успехом используется и в анализе неорганических веществ. Известно, например, что характеристическая частота  $\text{CO}_3^{2-}$  составляет  $1450 \text{ см}^{-1}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  —  $1130 \text{ см}^{-1}$ ,  $\text{NO}_3^-$ — $1380 \text{ см}^{-1}$  и т.д. В связи с этим из инфракрасных спектров минералов получают весьма ценную информацию о химическом составе.

Электронные спектры поглощения для целей качественного анализа используются значительно реже, чем колебательные, так как они обычно бывают представлены небольшим числом широких полос поглощения. В ряде случаев, однако, по электронным спектрам поглощения удаётся провести достаточно эффективный анализ качественного состава. Например, полосы в области  $3000 - 3600 \text{ см}^{-1}$  могут быть приписаны только О-Н- или N-Н-связям.

#### 2.4.4. Количественный анализ методом молекулярной спектроскопии

Абсорбционная спектроскопия, особенно в видимой и УФ-областях, - один из наиболее полезных и распространённых методов химического анализа. Важнейшими положениями спектрофотометрического и фотометрического методов являются:

1. Широта применения – многочисленные неорганические и органические вещества поглощают в видимой и УФ-областях, что делает возможным их количественное определение; непоглощающие соединения можно определять после превращения их в поглощающие путём соответствующей химической обработки.

2. Высокая чувствительность: поскольку молярные коэффициенты поглощения лежат обычно в интервале 10000-40000, можно определять концентрации в интервале  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  М; нижний предел обнаружения можно довести до  $10^{-7}$  М.

3. Достаточно высокая избирательность: при правильно выбранных условиях можно найти интервал длин волн, в котором определяемое вещество является единственным компонентом в пробе; перекрывание полос можно исключить, сделав дополнительные измерения при других длинах волн.

4. Высокая точность: относительная ошибка при определении концентрации спектрофотометрическим и фотометрическим методами обычно лежит в интервале 1-3 %.

5. Простота и удобство: спектрофотометрические и фотометрические измерения на современных приборах выполняются легко и быстро; могут быть автоматизированы, поэтому часто применяются при выполнении серийных анализов в технологических процессах и при контроле загрязнения воды и воздуха.

## **2.5. Практическое применение молекулярной спектроскопии при анализе однокомпонентных растворов**

### **2.5.1. Выбор условий фотометрического анализа однокомпонентных растворов**

Для количественного анализа однокомпонентных растворов используют метод фотометрии, измеряя оптическую плотность при выбранной длине волны в видимой области спектра.

В основе метода лежит основной закон светопоглощения:

$$A = \epsilon l c.$$

Уравнение показывает, что основными параметрами фотометрического определения являются длина волны, при которой производится измерение оптической плотности, так как  $\epsilon = f(\lambda)$ , величина оптической плотности  $A$  (абсорбционность), длина оптического пути – толщина кюветы  $l$  и концентрация окрашенного раствора  $c$ .

Кроме того, следует учитывать химические факторы, связанные с полнотой и условиями протекания фотохимической реакции, концентрацией окрашенных и других реактивов, их устойчивостью.

Каждое колориметрическое определение состоит из двух стадий:

1) растворение анализируемого образца и соответствующая обработка полученного раствора – поскольку большинство анализируемых веществ не обладает окраской, необходимо введение дополнительных реактивов, которые в результате химического взаимодействия с анализируемым веществом образуют интенсивно окрашенные соединения (в большинстве случаев используются реакции комплексообразования);

2) измерение оптической плотности  $A$  или относительной интенсивности светопоглощения окрашенных растворов и определение концентрации определяемого вещества одним из методов фотометрии (см. ниже).

В зависимости от свойств анализируемой системы и характеристик используемого прибора выбирают условия анализа.

1. Выбор светофильтра. При определении в растворе одного светопоглощающего вещества аналитическую длину волны выбирают на максимуме полосы поглощения. При этом достигается наиболее высокая чувствительность определения. Измерение оптической плотности на фотоколориметре проводят в приближенно монохроматическом свете (полуширина пропускания –  $30\div 70$  нм), для получения которого используют светофильтры. В этом случае цвет выбираемого светофильтра является дополнительным к цвету фотометрируемого раствора, т. е. светофильтр должен пропускать свет в интервале длин волн, которые поглощаются анализируемым раствором (рис.5). При этом оптическая плотность анализируемого раствора при  $c = \text{const}$  для данного раствора при выбранном светофильтре должна быть максимальной. Поэтому, если неизвестен цвет светофильтра, или интервал длин волн, в котором происходит максимальное поглощение света, выбор светофильтра осуществляют измерением абсорбционности анализируемого (или стандартного) раствора при различных светофильтрах.

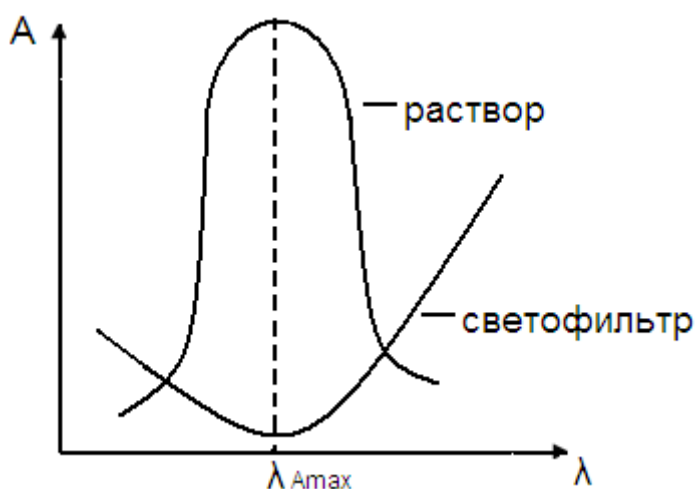


Рис. 5. Спектры поглощения исследуемого раствора и соответствующего светофильтра

2. Оптическая плотность. На оптическую плотность раствора влияет ряд факторов: природа растворителя, рН раствора, температура, высокая концентрация электролита и присутствие посторонних веществ. Необходимо выбрать аналитические условия так, чтобы небольшие изменения этих факторов существенно не изменяли оптическую плотность. Одним из способов является проведение измерения оптической плотности относительно раствора сравнения, в качестве которого может быть использована холостая проба – растворитель, проба без окрашивающих реагентов, растворитель с реагентами.

Основным источником случайных ошибок при фотометрическом анализе является измерение оптической плотности, т. е. измерение интенсивности светового потока после прохождения через исследуемый раствор, а также через раствор сравнения. Показано, что определение концентрации методом фотометрии осуществляется с ошибкой 1-2 %, если концентрация анализируемого вещества такова, что величина оптической плотности находится в интервале 0,1 – 1,0. Это связано с тем, что распределение погрешности в фотометрии имеет вид, представленный на рис. 6.

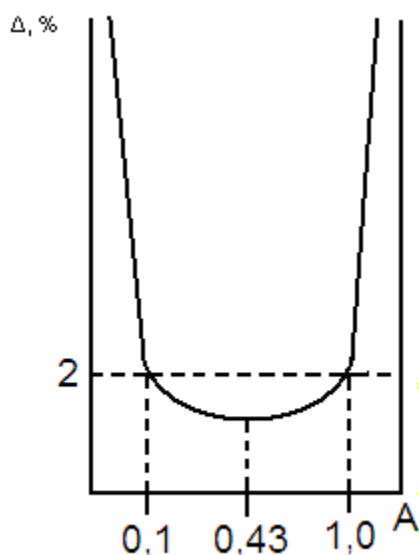


Рис. 6. Относительная ошибка  $\Delta$  фотометрического определения

3. Выбор кювет. Набор кювет с различными расстояниями между внутренними рабочими гранями позволяет подобрать кювету такой рабочей длины, чтобы измерения проводились на участке шкалы оптической плотности, дающем наименьшие относительные ошибки измерений. Можно считать кювету правильно подобранной, если для наиболее концентрированного раствора значение оптической плотности не превышает величину 0,7 – 0,8. Рабочие грани кюветы в кюветодержателе устанавливают перпендикулярно пучку света.

Следует помнить, что на одной из двух рабочих плоскопараллельных граней кюветы нанесены цифры, которые указывают толщину светопоглощающего слоя раствора в миллиметрах. При работе эти грани должны быть чистыми, без капель жидкости и отпечатков пальцев. Раствор в кювету наливают немного выше риски, которая нанесена на одной из граней кюветы.

4. Нижний предел обнаружения вещества фотометрическим методом (чувствительность метода). Чувствительность фотометрических методов довольно высока. Нижний предел обнаружения вещества рассчитывают по соотношению

$$c_{\min} = A_{\min} / (\epsilon l).$$

Если принять  $A_{\min} = 0,01$ ,  $l = 5 \text{ см}$ ,  $\epsilon = 10^3 \div 10^5$ , то  $c_{\min} = 10^{-5} \div 10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>.

### 2.5.2. Методы определения концентрации

В фотоэлектроколориметрии обычно используют четыре метода определения концентрации по величине абсорбционности исследуемого раствора: метод калибровочного графика, метод сравнения, метод стандартных добавок и метод дифференциальной фотометрии.

В первых трех методах в качестве раствора сравнения используют растворитель или раствор, приготовленный с добавлением всех реагентов, но без определяемого вещества (“холостой” раствор).

В методе калибровочного графика в мерных колбах готовят ряд стандартных растворов с точно известной концентрацией, добавляют соответствующие реактивы (реагенты), необходимые для образования окрашенного соединения, доводят объемы растворов до метки растворителем и измеряют оптические плотности полученных растворов.

По полученным данным строят зависимость в координатах: абсорбционность (A) – концентрация (с, мг в объеме мерной колбы), которая должна иметь линейный характер при выполнении закона Бугера – Ламберта – Бера (рис. 7). Причём для построения калибровочного графика необходимо приготовить 5-7 стандартных растворов с различной концентрацией и провести не менее 5 параллельных измерений оптической плотности раствора каждой концентрации. Это позволит с минимальной погрешностью построить калибровочный график с использованием метода математической статистики – метода наименьших квадратов (МНК).

Аналогично приготовлению стандартных растворов готовят раствор исследуемого (анализируемого) раствора, измеряют его оптическую плотность и, пользуясь построенным калибровочным графиком, определяют содержание вещества в объеме анализируемой пробы (варианте) (см. рис. 7).

Искомую концентрацию можно определить расчётным путём, исходя из уравнения полученной прямой  $A = b \cdot c$ , где  $b = \text{tg} \varphi$ , а  $\varphi$  - угол наклона прямой. Тогда  $c = A / \text{tg} \varphi = A \cdot k$ , где  $k = \text{ctg} \varphi$  и называется коэффициентом

калибровочной прямой. Формульное выражение калибровочной зависимости позволяет проводить компьютерную обработку результатов измерения.

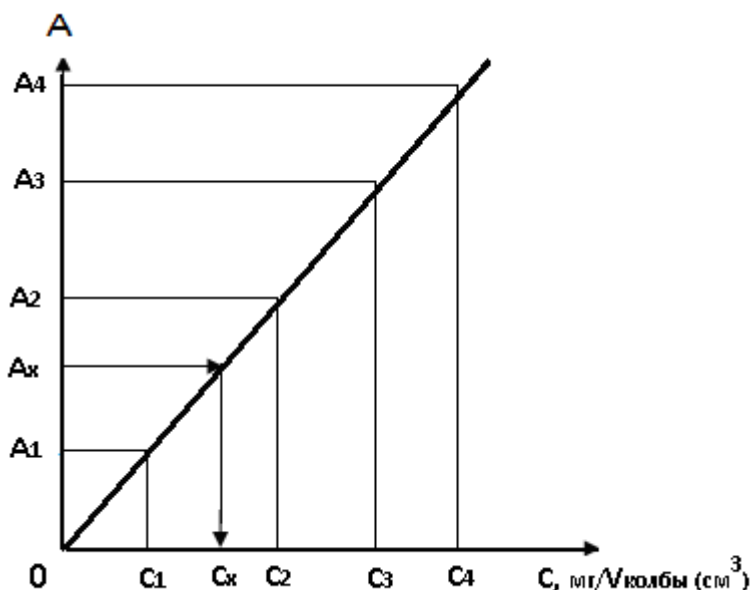


Рис. 7. Калибровочный график

Метод целесообразно использовать при большом количестве измерений одного и того же вещества в отсутствие мешающих компонентов в анализируемом растворе.

В том случае, когда проводится единичный анализ, используют метод сравнения.

В методе сравнения полученное значение абсорбционности исследуемого раствора сравнивают со значением абсорбционности стандартного раствора. Применяя закон Бугера – Ламберта – Бера, имеем:

$$A_x = \varepsilon \cdot l \cdot c_x \quad \text{и} \quad A_{ст} = \varepsilon \cdot l \cdot c_{ст};$$

$$A_x / (\varepsilon \cdot c_x) = A_{ст} / (\varepsilon \cdot c_{ст}).$$

Решая уравнение относительно  $C_x$ , получаем:

$$c_x = c_{ст} \cdot A_x / A_{ст}.$$

Метод дает наиболее точные результаты, если для сравнения выбирают концентрацию стандартного раствора, наиболее близкую к определяемой, т. е. когда  $A_{ст} \approx A_x$ , а отношение оптических плотностей исследуемого и стандартного растворов близко к единице:

$$A_x / A_{ст} \approx 1.$$



Для достижения этого готовят 3-4 стандартных раствора, измеряют их оптические плотности и выбирают из них для расчёта  $c_x$  наиболее подходящую величину  $A_{ст}$ , близкую  $A_x$ .

Метод дифференциальной фотометрии используется в основном для определения больших концентраций, когда величина оптической плотности превышает единицу. Готовят ряд стандартных растворов и измеряют их оптическую плотность относительно раствора сравнения, в качестве которого используется стандартный раствор с наименьшей концентрацией из серии заданных. Количество определяемого вещества определяется либо по калибровочному графику  $A' = f(c)$  (рис. 8), либо расчетным путем по методу сравнения:

$$c_x = c_{ср} + F \cdot A_x',$$

где  $F$  – фактор пересчета, определяемый по формуле:

$$F = c_{ст} - c_{ср} / A'_{ст} = \Delta / A'_{ст},$$

где  $A'_x$  и  $A'_{ст}$  оптическая плотность исследуемого и стандартного растворов, измеренные относительно раствора сравнения;

$c_{ср}$  – концентрация вещества в растворе сравнения.

Метод дифференциальной фотометрии позволяет расширить диапазон концентраций, определяемых с помощью фотометрии, и проводить измерения с высокой точностью.

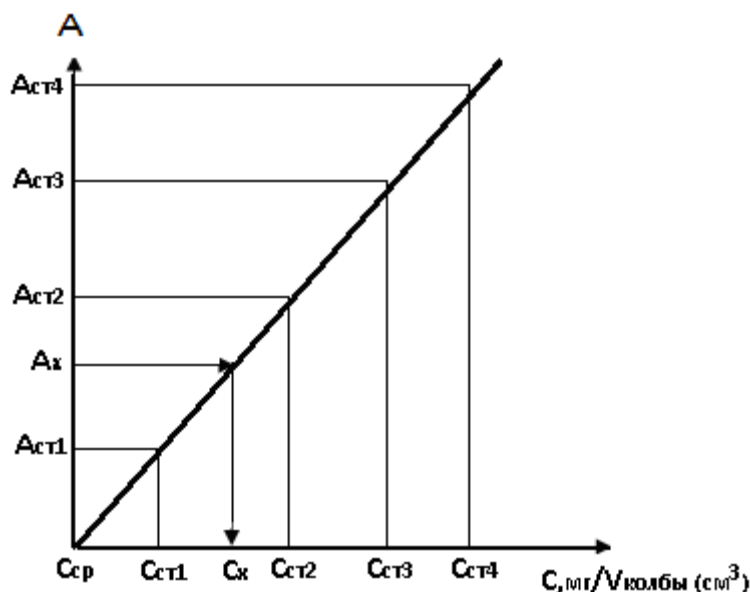


Рис. 8. Калибровочный график в методе дифференциальной фотометрии

При наличии в исследуемом растворе компонентов, которые вносят свой вклад в величину оптической плотности, метод калибровочного графика становится непригодным, так как условия измерения оптической плотности стандартных растворов без примесей и исследуемого раствора с мешающими компонентами различны. Для устранения ошибки определения концентрации в этом случае используют метод стандартных добавок.

В методе стандартных добавок в ряд мерных колб (обычно в 4 колбы) помещают одинаковые объемы анализируемого раствора. Затем в первую колбу не добавляют, а в остальные добавляют различные объемы стандартного раствора, приливают соответствующие реактивы (реагенты), доводят объем раствора до метки растворителем и измеряют оптические плотности полученных окрашенных растворов. Строят график зависимости оптической плотности от величины добавки, который представляет собой калибровочный график, полученный на фоне анализируемого раствора с мешающими компонентами.

Концентрацию исследуемого раствора (количество вещества в пробе) определяют по графику (рис. 9), где  $c_1, c_2, c_3$  – концентрации добавленного стандартного раствора, мг в объеме колбы;  $A_x, A_{x+1}, A_{x+2}, A_{x+3}$  – оптические плотности исследуемого раствора и исследуемого раствора с добавками. Отрезок  $OC_x$  выражает искомую концентрацию (количество) определяемого вещества в объеме (пробе) раствора. Концентрацию исследуемого раствора можно определить и путем сравнения оптической плотности исследуемого раствора и раствора с наименьшей добавкой. На основании закона Бугера – Ламберта – Бера получаем два уравнения:

$$A_x = \varepsilon \cdot l \cdot c_x \quad \text{и}$$

$$A_{x+n} = \varepsilon \cdot l \cdot c_{x+n} = \varepsilon \cdot l \cdot (c_x + c_n).$$

Решая эти уравнения относительно  $c_x$ , получаем

$$c_x = c_n \cdot A_x / (A_{x+n} - A_x),$$

где  $c_n$  – концентрация добавки в анализируемом растворе.

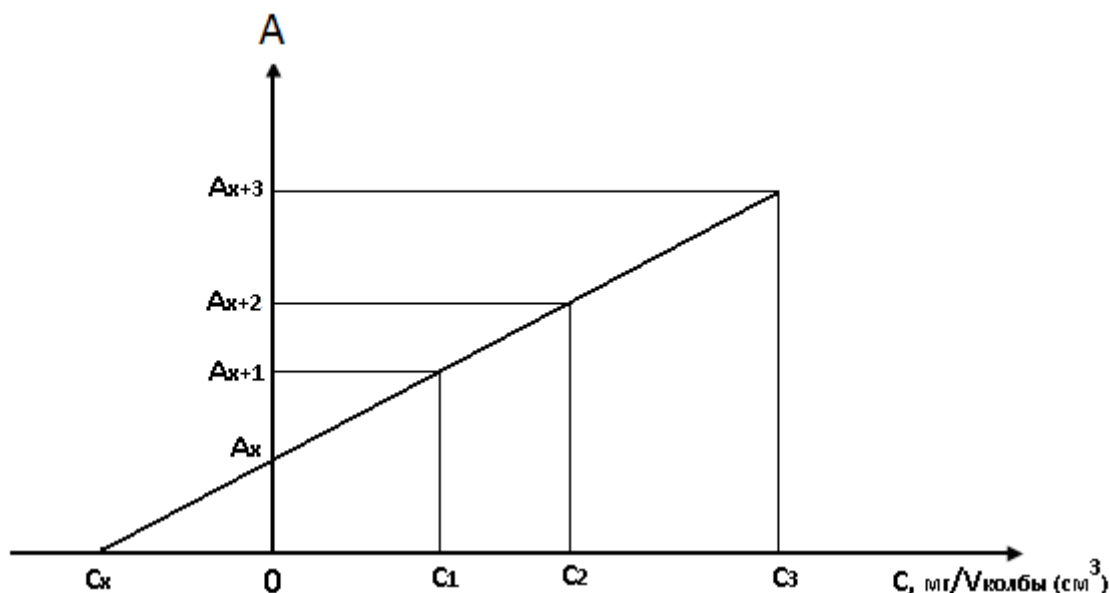


Рис. 9. Определение концентрации раствора методом стандартных добавок

Преимуществом метода добавок является то, что этот метод исключает систематическую погрешность, вносимую в определение концентрации влиянием примесей, так как создает одинаковые условия для

фотометрирования исследуемого раствора и растворов со стандартной добавкой. В связи с этим он особенно пригоден для определения следов определяемых веществ в присутствии больших количеств посторонних компонентов.

Для устранения влияния мешающих компонентов и повышения чувствительности определения часто используют экстракционно-фотометрические методы анализа. В этом случае определяемый микрокомпонент переводят в растворимое в воде окрашенное соединение, экстрагируют его подходящим растворителем и экстракт фотометрируют. Содержание компонента определяют методом калибровочного графика, проводя стандартные растворы через все этапы анализа. При экстракции происходит концентрирование микрокомпонента. Данный метод используют, например, при анализе в воде анионных поверхностно-активных веществ, при определении металлов в воде в виде дитизонатов в органическом растворителе, который добавляется в анализируемый раствор.

### 2.5.3. Устройство, принцип действия и оптическая схема фотоэлектроколориметра ФЭК -56М

Для количественной оценки интенсивности окраски или светопоглощения в фотоколориметрическом методе используются фотоэлектрические колориметры и фотометры – оптические приборы, применяемые для измерения степени поглощения (или пропускания) полихроматического света с помощью фотоэлементов.

Оптическая схема двухлучевого фотоэлектрического колориметра представлена на рис. 10.

Работа фотоэлектроколориметра основана на оптической компенсации двух световых потоков при помощи регулируемых диафрагм или оптических клиньев; в качестве нуль-прибора используют гальванометр.

Свет от лампы накаливания 1 с помощью зеркал 5 направляется через светофильтры 6 в кюветы с исследуемым раствором и растворами сравнения 7. Прошедший через кюветы свет направляется на фотоэлементы 10. На пути световых пучков поставлены диафрагмы 11, связанные с отсчетными барабанами 12. Они служат для ослабления световых потоков, падающих на фотоэлементы. Барабаны имеют две шкалы: оптическая плотность и процент пропускания. Изменяя ширину диафрагмы, мы тем самым меняем величину светового потока на фотоэлементах.

Схема работы прибора состоит в следующем: в правый световой поток помещают кювету с исследуемым раствором, в левый – кювету с раствором сравнения, щелевые диафрагмы при этом полностью открыты (барабаны устанавливаются на 100 делений светопропускания или “0” оптической плотности). Вследствие поглощения света исследуемым раствором на левый фотоэлемент будет падать световой поток меньшей интенсивности, чем на

правый, и стрелка гальванометра будет отклоняться (фотоэлементы включены по дифференциальной схеме таким образом, что при равенстве световых потоков стрелка гальванометра стоит на нуле). Чтобы уравнять интенсивность обоих пучков света, правый пучок перекрывают диафрагмой. Затем в левый световой поток вместо кюветы с раствором помещают кювету с раствором сравнения. При этом фотометрическое равновесие вновь нарушается, так как увеличивается величина светового потока, падающего на фотоэлемент. Ослабление интенсивности света производится уменьшением ширины диафрагмы. Величину ослабления показывает связанный с диафрагмой отсчетный барабан. По полученному отсчету определяют светопропускание или оптическую плотность (абсорбционность) исследуемого раствора.

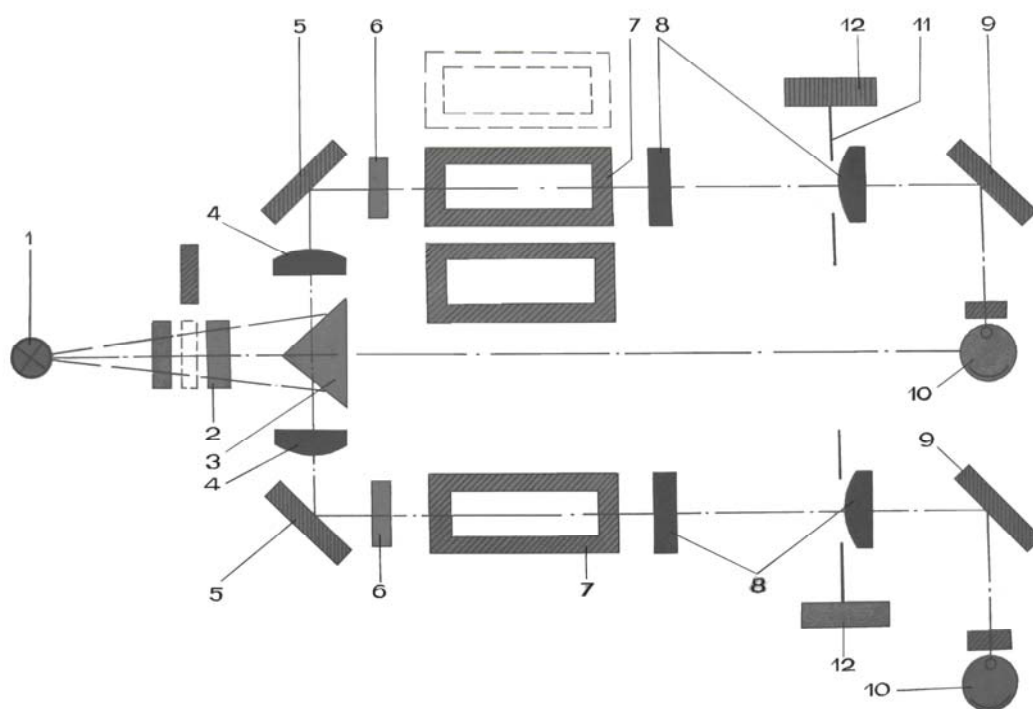


Рис. 10. Оптическая схема фотоэлектроколориметра ФЭК – 56 М:  
 1 - источник света; 2 - линза; 3 - призма; 4 - линзы; 5 - зеркала;  
 6 - светофильтры; 7 - кюветы; 8 - линзы; 9 - матовые зеркала;  
 10 - фотоэлементы; 11 - ножевая диафрагмы; 12 - измерительные барабаны

#### 2.5.4. Устройство, принцип действия и оптическая схема фотоэлектроколориметра КФК-3

В настоящее время промышленностью выпускаются более современные фотометры и среди них фотоэлектроколориметр КФК-3, предназначенный для измерения коэффициентов пропускания и оптической

плотности прозрачных жидких и твёрдых образцов, а также для измерения скорости изменения оптической плотности вещества и определения концентрации вещества после предварительной градуировки фотометра.

Оптическая схема данного однолучевого прибора содержит все узлы, представленные на рис. 4.

Источником излучения служит галогенная лампа, дающая излучение в спектральном диапазоне 315-990 нм. В качестве монохроматора используется дифракционная решётка, позволяющая выделить спектральный интервал, составляющий не более 7 нм. Приёмником излучения является фотодиод. Прибор снабжён процессором. Принцип действия фотометра основан на сравнении светового потока  $\Phi_0$ , прошедшего через растворитель или холостой раствор, по отношению к которому производится измерение, и светового потока  $\Phi$ , прошедшего через исследуемый раствор. Световые потоки  $\Phi_0$  и  $\Phi$  фотоприёмником преобразуются в электрические сигналы, которые обрабатываются встроенным процессором.

В фотометрический блок, представленный на рис. 11, входят: осветитель и монохроматор, расположенные под кожухом 1 на основании 3; кюветодержатель - в кюветном отделении 5; фотометрическое устройство – фотодиод и усилитель постоянного тока – в правой части корпуса; там же расположен процессор 7, снабжённый клавиатурой, с помощью которой задается режим измерения. В индикаторном окне 6 высвечиваются результаты измерений коэффициента пропускания, оптической плотности, концентрации и скорости изменения оптической плотности, а также величина длины волны излучения в нанометрах, которая устанавливается ручкой 2. В дальнее отделение кюветодержателя помещают кювету с раствором сравнения, в ближнее – кювету с исследуемым раствором. Поворотом рукоятки 4 до упора влево в световой поток вводится кювета с раствором сравнения, вправо - с исследуемым раствором. Включение фотометра осуществляется тумблером 8.

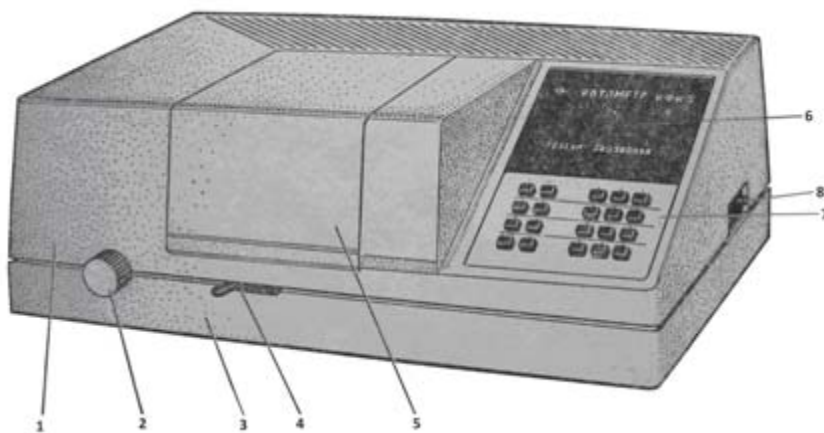


Рис. 11. Общий вид фотоэлектроколориметра КФК-3

### 2.5.5. Порядок работы на фотоэлектроколориметре КФК-3

Перед выполнением измерений фотоколориметр включает преподаватель тумблером 8 для его прогрева в течение 30 мин. при открытой крышке кюветного отделения. Для измерения оптической плотности необходимо:

1. Установить в кюветное отделение 5 кювету с растворителем (дистиллированной водой) в дальнее гнездо кюветодержателя, а кювету с исследуемым раствором в ближнее гнездо кюветодержателя. В световой поток установить кювету с растворителем рукояткой 4 влево до упора.

2. Ручкой 2 установить длину волны  $\lambda$ , при которой проводится измерение оптической плотности раствора (для определения концентрации железа  $\lambda=425$  нм). Длина волны высвечивается на верхнем цифровом табло 6.

3. При закрытой крышке кюветного отделения нажать клавишу «Г» на панели процессора 7. На нижнем световом табло 6 высветится символ «Г». Затем нажать клавишу «Е». Слева от мигающей запятой высветится символ «Е», а справа от мигающей запятой значение «0,000±0,002», означающее, что начальный отсчёт оптической плотности (0,000) установился на фотометре правильно. Если отклонение превышает 0,002, процедуру повторить.

4. Открыть крышку кюветного отделения 5 и нажать клавишу НУЛЬ. На цифровом табло слева от мигающей запятой высвечивается символ «0», а справа некоторое значение темнового тока в интервале 0,005-0,200. Затем закрыть крышку и нажать клавишу «Е».

5. Рукоятку 4 установить вправо до упора, при этом в световой поток вводится кювета с исследуемым раствором. Отсчёт на световом табло справа от мигающей запятой соответствует оптической плотности исследуемого раствора.

6. Повторить операции по пп. 4-6 три раза, вычислить среднее значение оптической плотности.

7. Вынуть кюветы с растворами из кюветодержателя и вылить растворы в колбу для «слива».

### 2.5.6. Устройство, принцип действия спектрофотометра «Unico» модель 1201

Спектрофотометр «Unico» фирмы «United Products & Instruments, Inc», США представляет собой современный однолучевой прибор, имеющий выход на компьютер. Спектрофотометр предназначен для измерения коэффициента пропускания и оптической плотности проб в диапазоне длин волн 325-1000 нм. Оптическая схема и основные узлы спектрофотометра аналогичны используемым в фотометре КФК-3. На передней панели спектрофотометра «Unico» размещена краткая инструкция по работе на приборе (рис. 12).



Рис. 12. Вид панели управления спектрофотометра «Unico»

### 2.5.7. Порядок работы на спектрофотометре «Unico»

Перед работой необходимо прогреть прибор в течение 15 мин., включив кнопку на задней панели прибора.

Для измерения оптической плотности:

- установить **Регулятором длин волн**, расположенным на верхней панели прибора, длину волны измерения;
- кнопкой **Режим** (рис. 12) установить режим измерения оптической плотности **A**;
- провести компенсацию темнового тока, установив в одну из ячеек кюветодержателя заглушку, для чего ручкой **Перемещение кюветодержателя** подвести кювету-заглушку в рабочую зону; нажать кнопку **V(0%T)**; на дисплее высветится  $\pm 0,0 \pm 0,1\% T$ ;
- удалить заглушку; поставить в кюветодержатель раствор сравнения и исследуемый раствор;
- кювету с раствором сравнения ручкой **Перемещение кюветодержателя** подвести в рабочую зону; нажать кнопку **Λ (0A/100%T)**, через несколько секунд замигает в индикаторном окне надпись «VΛA», а затем загорается значение **0,000**;
- не открывая кюветного отделения, ручкой **Перемещение кюветодержателя** переместить кювету с исследуемым раствором в рабочую зону; на цифровом табло высветится значение оптической плотности **A**.

### 2.5.8. Оформление результатов фотометрических измерений

При выборе светофильтра результаты измерения оптической плотности одного из стандартных растворов при различных светофильтрах (при различных длинах волн), заданных преподавателем, заносят в табл. 3.

Таблица 3

Результаты измерения оптической плотности раствора при различных длинах волн

№ п/п	№ светофильтра	Длина волны, нм	Оптическая плотность
1			
2			
3			
4			

Результаты измерений оптической плотности, величины концентрации стандартных растворов и концентрации исследуемых растворов должны быть представлены в виде табл. 4.

Таблица 4

Таблица экспериментальных данных для построения калибровочного графика

№ пробы	Объём стандартного раствора, см <sup>3</sup>	Концентрация стандартного раствора, мг/в пробе (50 см <sup>3</sup> )	Оптическая плотность					
			A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	A <sub>5</sub>	A <sub>ср.</sub>
1	1,0							
2	2,0							
3	3,0							
4	4,0							
5	5,0							
6	6,0							
7	7,0							
8	Вариант							

В методах сравнения и стандартных добавок результаты измерений заносят в аналогичные таблицы.



## 2.6. Спектрофотометрическое определение концентрации компонентов в смеси светопоглощающих веществ

### 2.6.1. Анализ смеси двух красителей

Спектрофотометрический метод позволяет определить несколько светопоглощающих веществ в смеси без их предварительного разделения, в частности, концентрации двух красителей А и В.

В соответствии с законом аддитивности светопоглощения для такой смеси и при соблюдении закона Бугера – Ламберта – Бера можно записать:

$$A_{\text{см}}(\lambda_1) = \varepsilon_A(\lambda_1) \cdot l \cdot c_A + \varepsilon_B(\lambda_1) \cdot l \cdot c_B,$$

где  $A_{\text{см}}(\lambda_1)$  – оптическая плотность смеси, измеренная при длине волны  $\lambda_1$ ;  $c_A$  – концентрация красителя А;  $c_B$  – концентрация красителя В;  $\varepsilon_A(\lambda_1)$  – молярный коэффициент поглощения красителя А при длине волны  $\lambda_1$ ;  $\varepsilon_B(\lambda_1)$  – молярный коэффициент поглощения красителя В при длине волны  $\lambda_1$ .

Это же справедливо для величины оптической плотности смеси, измеренной при длине волны  $\lambda_2$ :

$$A_{\text{см}}(\lambda_2) = \varepsilon_A(\lambda_2) \cdot l \cdot c_A + \varepsilon_B(\lambda_2) \cdot l \cdot c_B,$$

где  $\varepsilon_A(\lambda_2)$  – молярный коэффициент поглощения красителя А при длине волны  $\lambda_2$ ;  $\varepsilon_B(\lambda_2)$  – молярный коэффициент поглощения красителя В при длине волны  $\lambda_2$ .

Решение этой системы при  $l = 1$  см даёт:

$$c_A = \frac{A_{\text{см}}(\lambda_1) \cdot \varepsilon_B(\lambda_2) - A_{\text{см}}(\lambda_2) \cdot \varepsilon_B(\lambda_1)}{\varepsilon_A(\lambda_1) \cdot \varepsilon_B(\lambda_2) - \varepsilon_A(\lambda_2) \cdot \varepsilon_B(\lambda_1)} ;$$

$$c_B = \frac{A_{\text{см}}(\lambda_2) \cdot \varepsilon_A(\lambda_1) - A_{\text{см}}(\lambda_1) \cdot \varepsilon_A(\lambda_2)}{\varepsilon_A(\lambda_1) \cdot \varepsilon_B(\lambda_2) - \varepsilon_A(\lambda_2) \cdot \varepsilon_B(\lambda_1)} .$$

Длины волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , при которых следует проводить измерение оптической плотности, выбирают по спектрам поглощения индивидуальных веществ А и В, анализируя на спектрофотометре их стандартные растворы с молярными концентрациями  $c_A$  и  $c_B$ . Используют метод максимальных разностей, при котором строят график зависимости  $|A_A - A_B|$  от  $\lambda$  и находят  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , соответствующие максимумам. Молярные коэффициенты поглощения красителей рассчитывают по величинам  $A_A$  и  $A_B$ , найденным по спектрам поглощения индивидуальных веществ А и В при  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , по формулам:

$$\begin{aligned} \varepsilon_A(\lambda_1) &= A_A(\lambda_1) / c_A; \quad \varepsilon_A(\lambda_2) = A_A(\lambda_2) / c_A; \\ \varepsilon_B(\lambda_1) &= A_B(\lambda_1) / c_B; \quad \varepsilon_B(\lambda_2) = A_B(\lambda_2) / c_B. \end{aligned}$$

Для получения спектров поглощения необходимо приготовить стандартные растворы красителей: бриллиантового зелёного и кристаллического фиолетового с концентрациями, при которых максимальная величина оптической плотности была близка 1. Измерения производить в диапазоне длин волн 400-760 нм. В этих же условиях анализировать смесь красителей.

### 2.6.2. Устройство и принцип действия спектрофотометра СФ-2000

Для получения спектров поглощения в УФ и видимой части спектра используют спектрофотометры, в число которых входит один из современных приборов - спектрофотометр СФ-2000.

Принцип действия спектрофотометра основан на измерении отношения двух световых потоков: светового потока, прошедшего через исследуемый образец, и потока, падающего на исследуемый образец (или прошедшего через раствор сравнения). В световой поток автоматически вводятся затвор для определения темного сигнала, расположенный внутри спектрофотометра, раствор сравнения и исследуемый образец.

Оптическая схема спектрофотометра СФ-2000 представлена на рис. 13. Она состоит из оптических схем двух каналов: «У» – с источником УФ-излучения и «В» – с источником видимого света.

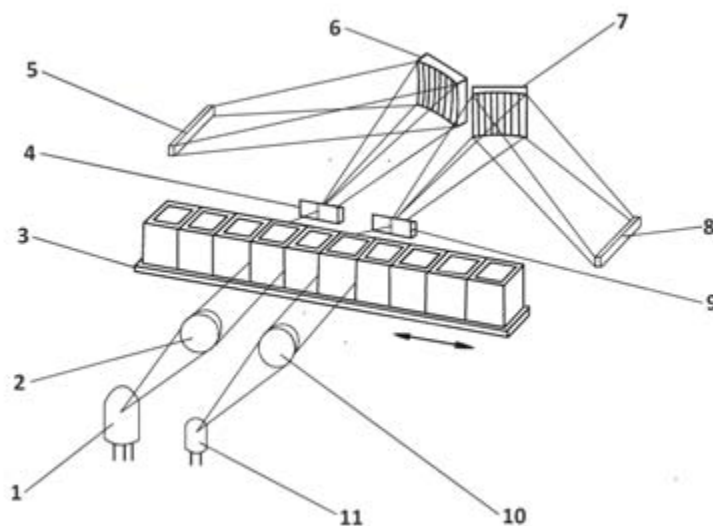


Рис. 13. Оптическая схема спектрофотометра СФ-2000:

1 - кварцевая лампа; 11 - лампа накаливания; 2, 10 - объективы; 3 – кювето-держатель; 4 - входная щель канала «У»; 9 - входная щель канала «В»; 6, 7 - дифракционные решётки; 5, 8 - многоэлементные приёмники

Свет от источника УФ-излучения 1, попадая на объектив 2, направляется им на образец 3 и затем проецируется на входную щель 4 канала «У» спектрофотометра. Затем световой пучок попадает на дифракционную решётку 6, после чего дифрагированный свет фокусируется на поверхности многоэлементного приёмника 5.

Аналогично, свет от источника видимого излучения 11, попадая на объектив 10, направляется им на образец 3 и затем проецируется на входную щель 9 канала «В» спектрофотометра. Затем световой пучок попадает на дифракционную решётку 7, после чего дифрагированный свет фокусируется на поверхности многоэлементного приёмника 8.

Каждый из многоэлементных приёмников регистрирует свой спектральный диапазон одновременно. Принцип работы многоэлементного приёмника состоит в преобразовании светового сигнала в электрический, причём величина электрического сигнала прямо пропорциональна как величине светового сигнала, так и времени освещения приёмника (экспозиции).

Конструктивно спектрофотометр выполнен в виде единого блока (рис. 14), помещенного на основании 1.

В состав спектрофотометра входят:

- осветитель с двумя источниками 4;
- автоматизированное кюветное отделение, закрытое крышкой 3;
- полихроматор с двумя многоэлементными приёмниками и двумя дифракционными решётками, расположенный в кожухе прибора 2, на передней панели которого находятся две сигнальные лампочки 6 и 5, загорающиеся при включении прибора в сеть - 5 и при работе источников излучения – 6.

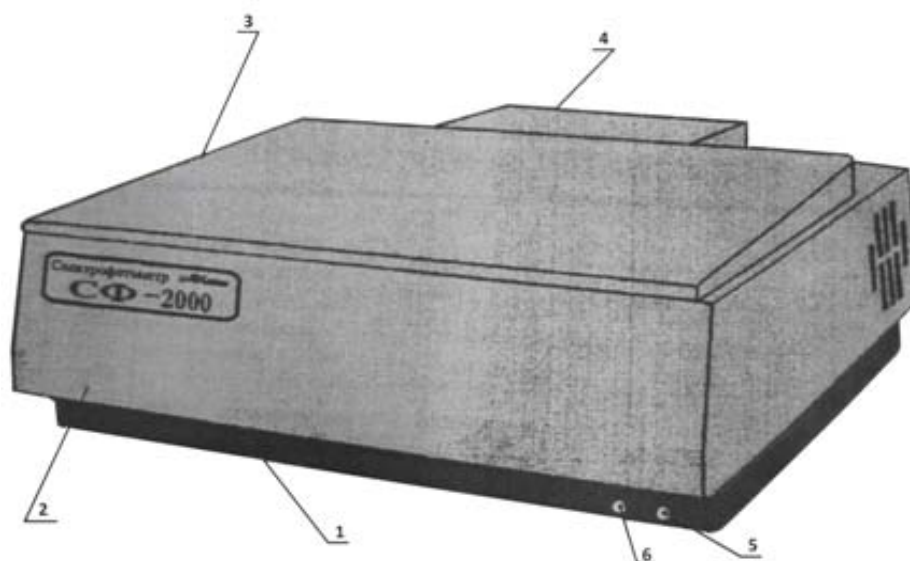


Рис. 14. Общий вид спектрофотометра СФ-2000

Запись спектров поглощения проводится в режиме компьютерного управления прибором в соответствии с программным обеспечением, поставленным производителем.

### 2.6.3. Порядок работы на спектрофотометре СФ-2000 при определении концентрации кристаллического фиолетового и бриллиантового зеленого в смеси с использованием компьютера

1. Включить прибор тумблером на левой боковой панели, затем компьютер и выйти в Windows.
2. На рабочем столе щёлкнуть 2 раза левой кнопкой мыши на ярлык «СФ-2000» для запуска программы и включения источников излучения.
3. Прогреть прибор в течение 30 мин.
4. Установить кюветы с приготовленными растворами в кюветодержатель в следующем порядке в соответствии с обозначением на кюветодержателе:
  - «0» - кювета с дистиллированной водой;
  - «1» - кювета с раствором кристаллического фиолетового;
  - «2» - кювета с раствором бриллиантового зеленого;
  - «3» - кювета со смесью этих красителей.
5. В появившемся диалоговом окне «Имя пользователя» ввести своё имя и 2 раза нажать кнопку «Enter».
6. В окне «Выбор режима работы» на панели инструментов курсором выделить строку «Регистрация спектров поглощения».
7. В появившемся окне в рамке «Прибор» активировать следующие строки: «Измеряемая величина» и выделить команду «D (σ)»-оптическая плотность; «Количество циклов» - 1; «Сглаживание» - слабое; «Источники»- «УФ» - Вкл., «Видимый» - Вкл.
8. В рамке «Оси» задать параметры построения графика:  
 $X_{\min}=400$ ,  $X_{\max}=760$   
 $Y_{\min}=0$ ,  $Y_{\max}=1,0$   
Оптимизация - Вкл.
9. В рамке «Измерение на фиксированной длине волны» нажатием левой кнопки мыши активировать №№ кювет: «№0», «№1», «№2», «№3» и выставить фиксированные длины волн: 520, 540, 600, 620, 640 нм.
10. На панели инструментов нажать кнопку F4 «Измерение» и в диалоговом окне мышью выделить команду «Все образцы», после чего начинается измерение оптической плотности в заданном интервале длин волн последовательно для каждого образца и в таблице на экране в рамке «Измерение на фиксированной длине волны» появятся величины абсорбционности соответствующих растворов, которые заносятся в рабочую тетрадь.

11. Для просмотра полученных спектров поглощения на панели инструментов нажать кнопку F3 «Просмотр графиков».

12. Для измерения абсорбционности при любых длинах волн используемого диапазона в появившемся окне установить курсор мышью на спектр № 1 при длине волны 500 нм и записать в таблице в рабочей тетради величину оптической плотности раствора кристаллического фиолетового, появившуюся в окне над графиком. Затем клавишей на клавиатуре – (стрелка вниз), либо вручную - перевести курсор на спектр № 2 и записать в таблице соответствующую величину оптической плотности раствора бриллиантового зеленого. Аналогично определить оптическую плотность смеси этих красителей.

13. Измерить величину оптической плотности каждого раствора при различных длинах волн от 500 до 660 нм, с шагом 20 нм, перемещая курсор клавишей на клавиатуре вправо.

14. На панели инструментов нажать кнопку «Файл» и в диалоговом окне выделить команду «Предварительный просмотр» и команду «Печать».

15. Закрыть окно «Сканирование» кнопкой «X».

16. Выключить прибор, а затем компьютер нажатием кнопок «Пуск», «Завершение работы» и в окне «Завершение работы» - «ОК». Через 3 мин. выключить блок управления.

17. Из кюветодержателя убрать кюветы, вылить растворы и вымыть их раствором соляной кислоты (0,1 н).

18. Расчет концентраций красителей по измеренным значениям абсорбционности можно провести в программе Excel по формулам, введенным в компьютер преподавателем.

## ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

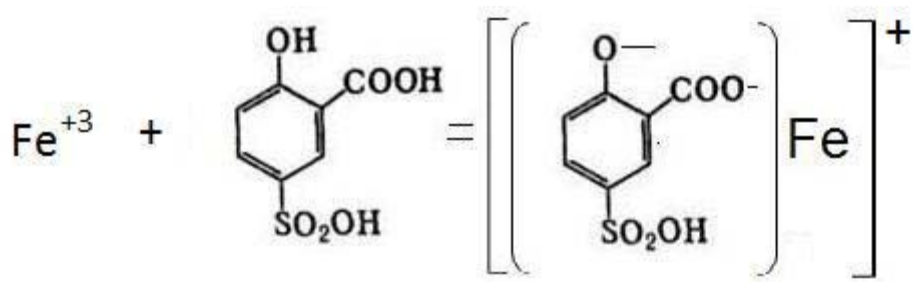
### Лабораторная работа № 1

#### Определение железа при помощи сульфосалициловой кислоты

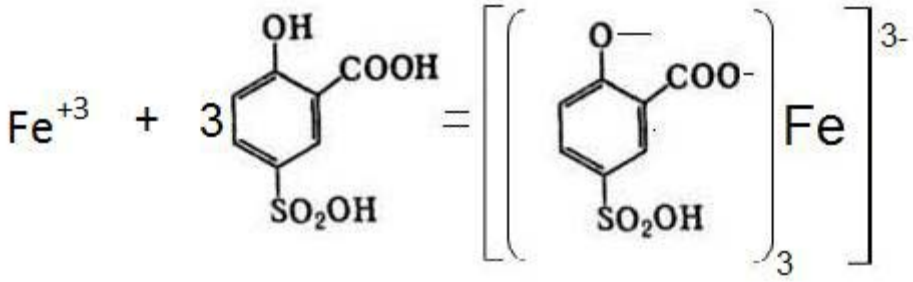
Цель работы: определение концентрации железа в производственной воде.

Сущность метода. Фотометрическое определения железа основано на том, что железо (III) образует с сульфосалициловой кислотой ряд комплексных соединений в зависимости от кислотности раствора.

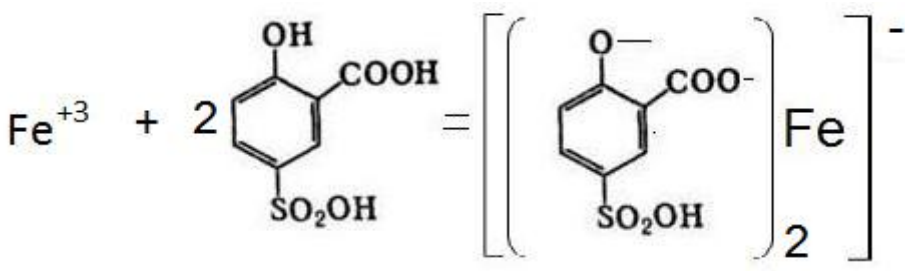
1. При рН 1,8 – 2,5 образуется комплексное соединение фиолетового цвета, имеющее соотношение компонентов в составе комплекса, равное 1:1. Моносульфосалицилат железа имеет  $\lambda_{\max} = 510$  нм и молярный коэффициент светопоглощения  $\varepsilon = 1,8 \cdot 10^3$ :



2. При увеличении pH до 4 – 8 образуется комплексное соединение, имеющее состав 1 : 2:



3. При pH 9 – 11,5 образуется комплекс состава 1 : 3, растворы которого окрашены в желтый цвет. Трисульфосалицилат железа имеет  $\lambda_{\text{max}} = 416 \text{ нм}$  и молярный коэффициент светопоглощения  $\epsilon = 5,8 \cdot 10^3$ :



Необходимые принадлежности:

1. Фотоэлектроколориметр ФЭК – 56М или КФК-3 с набором кювет.
2. Мерные колбы емкостью 50 или 100 см<sup>3</sup>, 6 шт.
3. Пипетки емкостью 5 см<sup>3</sup>, 4 шт.
4. Стандартный раствор соли железа (III), содержащий 0,1 мг/см<sup>3</sup>.
5. Сульфосалициловая кислота, 10 % - й раствор.
6. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2н. раствор.
7. Аммиак, 10 % - й раствор.
8. HNO<sub>3</sub> (1 : 1).

## Методика определения железа в виде моносальфосалицилата

Для приготовления стандартных растворов в 5 мерных колб емкостью 50 см<sup>3</sup> вводят по 10 – 15 см<sup>3</sup> воды, стандартный раствор соли железа от 0,1 до 0,5 мг (1 ÷ 5 см<sup>3</sup>), увеличивая содержание железа в каждом растворе на 0,1 мг. Добавляют во все колбы по 2 см<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> (1 : 1), 2 см<sup>3</sup> 2н раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5 см<sup>3</sup> 10 %-го раствора сульфосалициловой кислоты и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Измеряют оптические плотности всех растворов, начиная с наименьшей концентрации, с зеленым светофильтром ( $\lambda=490$  нм) и строят калибровочный график, откладывая по оси абсцисс известные концентрации, а по оси ординат - соответствующие им оптические плотности. В качестве раствора сравнения используют воду.

Для определения железа в испытуемом растворе в мерную колбу емкостью 50 см<sup>3</sup> помещают 10 – 15 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и объем контрольного раствора соли железа, вариант которого выдается преподавателем. Затем добавляют 2 см<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> (1 : 1), 2 см<sup>3</sup> 2 н раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5 см<sup>3</sup> 10 %-го раствора сульфосалициловой кислоты и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Измеряют интенсивность окраски испытуемого раствора в тех же условиях, что и стандартного. Содержание железа определяют по ранее построенному калибровочному графику.

Преподаватель может дать задание по определению железа по методу калибровочного графика, методу добавок, методу сравнения или дифференциальному методу.

## Методика определения железа в виде трисульфосалицилата

Для приготовления стандартных растворов в мерные колбы емкостью 50 см<sup>3</sup> вводят по 10 – 15 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, стандартный раствор соли железа от 0,1 до 0,5 мг (1 ÷ 5 см<sup>3</sup>), увеличивая содержание железа в каждом эталонном растворе на 0,1 мг, добавляют по 5 см<sup>3</sup> 10 %-го раствора сульфосалициловой кислоты и по 5 см<sup>3</sup> 10 %-го раствора аммиака. Доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Строят калибровочный график, измеряя интенсивность окраски стандартных растворов с синим светофильтром ( $\lambda=490$  нм). В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду.

Для определения содержания железа в контрольном растворе в мерную колбу емкостью 50 см<sup>3</sup> помещают 10 ÷ 15 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и определенный объем раствора соли железа, вариант которого задается преподавателем. Добавляют 5 см<sup>3</sup> 10 %-го раствора сульфосалициловой

кислоты и 5 см<sup>3</sup> 10 %-го раствора аммиака и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Измеряют интенсивность окраски испытуемого раствора в тех же условиях, что и стандартных. Содержание железа определяют по ранее построенному калибровочному графику.

Преподаватель может дать задание по определению железа по методу калибровочного графика, методу добавок, методу сравнения или дифференциальному методу.

## Лабораторная работа № 2

### Фотометрическое определение кремниевой кислоты в производственной воде

Цель работы: определение концентрации кремниевой кислоты в производственной воде.

Сущность работы. Фотокolorиметрический метод определения кремниевой кислоты основан на том, что при взаимодействии её с молибдатом аммония –  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  в кислой среде образуется кремнемолибденовый комплекс состава  $\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$ , окрашенный в желтый цвет. Метод рекомендуется для анализа вод, содержащих кремниевую кислоту от 0,4 до 25 мг/дм<sup>3</sup>.

Кремнемолибденовый комплекс имеет  $\lambda_{\text{max}} = 460$  нм.

Реакционноспособна лишь мономерная форма кремниевой кислоты, образующая молибденокремниевую кислоту за 1,5 мин. Для полного развития окраски необходимо 10-15 мин, в течение которых происходит деполимеризация димерной формы кремниевой кислоты в мономерную форму. Для повышения чувствительности метода определение проводят также по восстановленной форме, обладающей максимальным светопоглощением в области 660÷800 нм. В качестве восстановителей используют соли олова (II), сульфат железа (II), гидразинсульфат, гидрохинон, аскорбиновую кислоту и др.

Необходимые принадлежности:

1. Фотоэлектроколориметр ФЭК - 56М.
2. Кюветы с толщиной слоя 1-5 см, 3 шт.
3. Мерные колбы емкостью 50 см<sup>3</sup>, 6 шт.
4. Пипетки емкостью 5 см<sup>3</sup>, 3 шт.
5. Хлороводородная кислота, 1 : 1.
6. Молибдат аммония, 10 %-й раствор.
7. Щавелевая кислота, 5 %-й раствор.
8. Стандартный раствор кремниевой кислоты, с концентрацией 0,1 мг/см<sup>3</sup>.
9. Раствор восстановления: в 1 дм<sup>3</sup> содержится 10 г метола марки А и 80 г



метабисульфита калия марки ч.д.а. (реактивы растворяют отдельно, затем смешивают в мерной колбе и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм<sup>3</sup>).

Построение калибровочного графика. Для приготовления стандартных растворов в 5 мерных колб емкостью 50 см<sup>3</sup> вводят по 10 – 15 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, стандартные растворы кремниевой кислоты от 0,1 до 0,5 мг (1 ÷ 5 см<sup>3</sup>), увеличивая содержание кремниевой кислоты в каждом растворе на 0,1 мг. Добавляют во все колбы по 2 см<sup>3</sup> 10 %-го раствора молибдата аммония. Растворы перемешивают. Затем приливают по 1 см<sup>3</sup> хлороводородной кислоты (1 : 1) и вновь перемешивают, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и через 10 – 15 мин определяют оптическую плотность на фотоколориметре ФЭК – 56М с синим светофильтром ( $\lambda = 460$  нм). В качестве раствора сравнения используют либо дистиллированную воду, либо раствор, приготовленный на дистиллированной воде с добавкой всех реактивов.

По полученным данным строят график абсорбционность – концентрация.

Ход определения. Для определения кремниевой кислоты в испытуемом растворе в мерную колбу емкостью 50 см<sup>3</sup> помещают 10 – 15 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и объем контрольного раствора соли кремниевой кислоты, вариант которого выдается преподавателем. К раствору добавляют все реактивы, которые добавляли при приготовлении стандартных растворов в той же последовательности.

Измеряют абсорбционность контрольного раствора и, пользуясь калибровочным графиком, определяют его концентрацию.

Определение кремниевой кислоты с использованием восстановителя. В этом случае калибровочный график строят, используя те же стандартные растворы, только после добавления молибдатного раствора содержимое колбы перемешивают и выдерживают 5 мин. Затем добавляют 2,5 см<sup>3</sup> щавелевой кислоты (5 %-й раствор), 1,5 см<sup>3</sup> раствора восстановления и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Через 10 мин измеряют оптическую плотность, используя красный светофильтр ( $\lambda = 660$  нм). По полученным данным строят график абсорбционность – концентрация.

Ход определения. Для определения кремниевой кислоты в испытуемом растворе в мерную колбу емкостью 50 см<sup>3</sup> помещают 10 – 15 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и объем контрольного раствора соли кремниевой кислоты, вариант которого выдается преподавателем. К раствору добавляют все реактивы, которые добавляли при приготовлении стандартных растворов в той же последовательности. Измеряют абсорбционность контрольного раствора и, пользуясь калибровочным графиком, определяют его концентрацию.

## Лабораторная работа № 3

### Определение талловой канифоли в сточных водах

Цель работы: определение талловой канифоли в сточных водах целлюлозно-бумажного производства.

Сущность работы. Талловая канифоль может содержаться в стоках сульфатного способа варки целлюлозы и находиться в природных водах, загрязненных стоками ЦБП. Она представляет собой смесь абиетиновой, дигидроабиетиновой и жирных кислот, а также нейтральных веществ. Из водных растворов талловая канифоль экстрагируется петролейным эфиром. На этом и основан экстакционно-фотометрический метод определения талловой канифоли. Экстрагируемая в петролейный эфир талловая кислота образует окрашенный комплекс с ионами меди. Оптическая плотность окрашенных растворов пропорциональна концентрации талловой канифоли.

Необходимые принадлежности:

1. Фотоэлектроколориметр ФЭК-56М, красный светофильтр.
2. Кюветы с толщиной слоя 1 см, 3 шт.
3. Мерные колбы емкостью 100 см<sup>3</sup>, 2 шт.
4. Стакан химический емкостью 250 см<sup>3</sup>, 1 шт.
5. Делительная воронка емкостью 250 см<sup>3</sup>, 1 шт.
6. Цилиндр мерный емкостью 10 см<sup>3</sup>, 1 шт.
7. Пробирка с притертой пробкой, 1 шт.
8. Пипетка емкостью 2 см<sup>3</sup>, 1 шт.
9. Хлорид натрия, х.ч.
10. Петролейный эфир.
11. Уксусная кислая медь, 2 %-й раствор.
12. Стандартный раствор талловой канифоли, содержащий 10 мг вещества в 1 см<sup>3</sup> этилового спирта-ректификата.

Ход определения. В мерную колбу на 100 см<sup>3</sup> отбирают объем раствора талловой канифоли, соответствующий варианту, выданному преподавателем. Доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Раствор переносят в стакан емкостью 250 см<sup>3</sup>. Добавляют хлорид натрия до насыщения (~40 г). Раствор переносят в делительную воронку на 250 см<sup>3</sup>, добавляют 10 см<sup>3</sup> петролейного эфира и взбалтывают 5 мин. После разделения фаз водный слой отбрасывают, а эфирный слой сливают в пробирку с притертой пробкой. В пробирку добавляют 2 см<sup>3</sup> 2 %-го водного раствора ацетата меди и встряхивают в течение 1 мин.

После 20 мин. отстаивания измеряют оптическую плотность эфирного раствора, высчитывая поправку на холостой опыт с дистиллированной водой и по предварительно построенному калибровочному графику определяют

количество талловой канифоли в пробе. Измерения проводят в кюветах с толщиной слоя 1 см с красным светофильтром (600 нм).

## Лабораторная работа № 4

### Фотометрическое определение лигносульфоновых кислот

Цель работы: фотометрическое определение концентрации лигносульфоновых кислот в стоках целлюлозно-бумажного производства.

Сущность работы. Лигносульфоновые кислоты – темно-коричневые продукты сульфирования лигнина – составляют основную часть органических веществ сточных вод производства сульфитной целлюлозы.

Для определения лигносульфоновых кислот применяются фотометрические методы с фосфорно-вольфрамово-молибденовой кислотой (для концентрации выше  $0,3 \text{ мг/см}^3$ ) и с нитритом натрия (для концентрации выше  $5 \text{ мг/см}^3$ ).

В качестве стандарта используют определенный или продажный препарат лигносульфоновых кислот или лигносульфоновые кислоты, выделенные из сульфитных щелоков. Продажные препараты лигносульфоновых соединений по своему характеру часто не соответствуют лигносульфовым кислотам, получаемым из сточных вод. Стандарт, приготовленный из сульфитных щелоков исследуемого завода, не только служит для решения конкретных задач данного производства, но и дает более правильные результаты при определении лигносульфоновых кислот других заводов чем стандарт, приготовленный из продажных препаратов.

В данном описании представлена методика определения лигносульфоновых кислот фотометрическим методом с нитритом натрия с использованием в качестве стандарта продажного препарата.

Соединения лигнина, реагируя с азотной кислотой, образуют нитрозопроизводные желтого цвета. Интенсивность окраски в щелочной среде усиливается, что дает возможность проводить фотометрическое определение. Без разбавления можно определить  $5-100 \text{ мг/дм}^3$  лигносульфоновых кислот.

Определению мешают фенолы и ароматические амины, которые частично можно удалить предварительной отгонкой с водяным паром, не изменяя величины рН среды.

Необходимые принадлежности:

1. Фотоэлектроколориметр ФЭК –56М, синий светофильтр.
2. Кюветы с толщиной слоя 1 – 5 см, 3 шт.
3. Цилиндр мерный емкостью  $25 \text{ см}^3$ , 1 шт.
4. Колбы мерные емкостью  $100 \text{ см}^3$ , 8 шт.

5. Пипетки емкостью 5 см<sup>3</sup>, 3 шт.
6. Уксусная кислота, 10 %-й раствор.
7. Аммиак, 2М раствор.
8. Стандартный раствор лигносульфоновых веществ: 1 см<sup>3</sup> раствора содержит 0,001 г стандартного вещества.
9. Нитрит натрия, 10 %-й раствор. Применяют только свежеприготовленный раствор. Для этого 2,5 г нитрита натрия помещают в цилиндр на 25 см<sup>3</sup>, доводя объем до 24 см<sup>3</sup> дистиллированной водой и перемешивают до полного растворения навески.

Построение калибровочного графика. Отбирают 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0; 10 см<sup>3</sup> стандартного раствора лигносульфоновых кислот в мерные колбы емкостью 100 см<sup>3</sup>, разбавляют дистиллированной водой до 90 см<sup>3</sup>. Затем добавляют 2 см<sup>3</sup> раствора нитрита натрия, 2 см<sup>3</sup> раствора уксусной кислоты и смесь перемешивают. Через 15 мин добавляют 4 см<sup>3</sup> аммиака и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Измеряют оптическую плотность каждого раствора и вносят поправку на холостой опыт с дистиллированной водой. Измерение оптической плотности ведут относительно дистиллированной воды.

Строят график в координатах: оптическая плотность – количество лигносульфоновых кислот в колбе на 100 см<sup>3</sup>.

Ход определения. В две колбы емкостью 100 см<sup>3</sup> отбирают вариант пробы, выданный преподавателем. Разбавляют ~ до 90 см<sup>3</sup> дистиллированной водой. В первую колбу добавляют 2 см<sup>3</sup> раствора нитрита натрия, 2 см<sup>3</sup> раствора уксусной кислоты, во вторую колбу только 2 см<sup>3</sup> раствора уксусной кислоты. Через 15 мин в обе колбы добавляют по 4 см<sup>3</sup> аммиака и доводят объем раствора до 100 см<sup>3</sup> дистиллированной водой. Измеряют оптическую плотность раствора со всеми добавленными реагентами, вычитают из нее значение оптической плотности пробы без добавления нитрита натрия (холостой опыт) и по калибровочному графику находят содержание определяемого компонента в мг в 100 см<sup>3</sup>, а значит в объеме пробы.

Оформление работы проводится по установленной форме.

## Лабораторная работа № 5

### Определение лигносульфоната натрия в воде

Цель работы: определение лигносульфоната натрия в пробах природных вод, загрязнённых буровыми растворами или в стоках целлюлозно-бумажного производства при массовой концентрации от 1,5 до 50 мг/дм<sup>3</sup> с относительной погрешностью в границах ±25 %.

Сущность работы. Фотометрический метод определения массовой концентрации лигносульфоната натрия основан на его взаимодействии с

азотистой кислотой с образованием нитропроизводных, имеющих жёлтую окраску. Оптическую плотность нитропроизводных в щелочном растворе измеряют при длине волны  $\lambda_{\max}=430$  нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 50 мм.

Необходимые принадлежности:

1. Спектрофотометр СФ-2000.
2. Колбы мерные емкостью 500 см<sup>3</sup>, 1 шт.
3. Колбы мерные емкостью 100 см<sup>3</sup>, 7 шт.
4. Пипетки емкостью 5 см<sup>3</sup>, 4 шт.
5. Пипетки емкостью 10 см<sup>3</sup>, 1 шт.
6. Конические колбы емкостью 250 см<sup>3</sup>, 7 шт.
7. Нитрат натрия, 10 %-й раствор.
8. Уксусная кислота, 10 %-й раствор.
9. Аммиак, 2М раствор.
10. Основной раствор лигносульфоната натрия, 1,00 г/дм<sup>3</sup>, приготовленный из товарного продукта D 800 (“Dowell Shlumberger”).

Построение калибровочного графика. Готовят рабочий раствор лигносульфоната натрия с концентрацией 0,10 г/дм<sup>3</sup>, для чего в мерной колбе вместимостью 500 см<sup>3</sup> разбавляют дистиллированной водой 50 см<sup>3</sup> основного раствора лигносульфоната натрия. Раствор доводят до метки и перемешивают. Затем готовят стандартные растворы для калибровки: в ряд мерных колб вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают пипеткой 0; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 30,0 см<sup>3</sup> рабочего раствора лигносульфоната натрия и доводят дистиллированной водой до метки. Полученные стандартные растворы с массовой концентрацией лигносульфоната натрия 0 (холостая проба); 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 30 мг/дм<sup>3</sup>, соответственно, переносят в конические колбы, прибавляют 2 см<sup>3</sup> раствора нитрита натрия, затем 2 см<sup>3</sup> раствора уксусной кислоты и тщательно перемешивают. Через 15 мин прибавляют 4 см<sup>3</sup> раствора аммиака.

Измерение оптической плотности проводят при  $\lambda=430$  нм, в кювете с толщиной поглощающего слоя 50 мм, относительно холостой пробы, не менее трёх раз. Строят график в координатах: оптическая плотность – концентрация лигносульфоната натрия, мг/дм<sup>3</sup>.

Ход определения. К 100 см<sup>3</sup> анализируемой пробы прибавляют 2 см<sup>3</sup> раствора нитрита натрия, затем 2 см<sup>3</sup> раствора уксусной кислоты и тщательно перемешивают. Через 15 мин прибавляют 4 см<sup>3</sup> раствора аммиака.

Измерение оптической плотности проводят при длине волны 430 нм, в кювете с толщиной поглощающего слоя 50 мм, относительно холостой пробы, не менее трёх раз. Массовую концентрацию лигносульфоната натрия в анализируемых пробах воды  $c_{\text{пр}}$  (мг/дм<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле:

$$c_{\text{пр}} = c/V \cdot 100,$$

где  $c$  – массовая концентрация лигносульфоната натрия, найденная по калибровочному графику, мг/дм<sup>3</sup>;  $V$  – объём анализируемой пробы, см<sup>3</sup>.

## Лабораторная работа № 6

### Определение содержания крахмала в сточных водах

Цель работы: определение содержания крахмала в сточных водах, в том числе в сточных водах целлюлозно-бумажного производства фотометрическим методом. Диапазон измеряемого содержания крахмала от 3 до 60 мг/дм<sup>3</sup>. При содержании крахмала выше 60 мг/дм<sup>3</sup> требуется разбавление пробы таким образом, чтобы содержание соответствовало регламентируемому диапазону.

Сущность работы. Метод определения крахмала основан на свойстве крахмала окрашивать йод в интенсивно синий цвет. Оптическая плотность окрашиваемого в синий цвет крахмала измеряется на фотоэлектроколориметре при  $\lambda=580$  нм.

Необходимые принадлежности:

1. Фотоэлектроколориметр КФК-3.
2. Весы лабораторные по ГОСТ 24104 класс точности 2.
3. Колбы мерные вместимостью 50, 100, 1000 см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770 Е.
4. Цилиндры мерные вместимостью 100 см<sup>3</sup> по ГОСТ 1770 Е.
5. Пипетки вместимостью 1, 2, 10 см<sup>3</sup> по ГОСТ 29227.
6. Кюветы стеклянные с толщиной оптического слоя 2 см.
7. Холодильник бытовой (хранение проб, растворов реактивов).
8. Йод по ГОСТ 4232-74, фиксаж 0,1 моль<sub>экв</sub>/дм<sup>3</sup>.
9. Крахмал растворимый по ГОСТ 10163
10. Кислота соляная по ГОСТ 3118.
11. Фильтры обеззоленные «синяя лента» и «красная лента».

Приготовление 0,1 н раствора йода (ГОСТ 25 794). Ампулу фиксажа йода растворяют в буферном растворе, содержащем в 1 дм<sup>3</sup> 125 г ацетата натрия и 3 см<sup>3</sup> концентрированной уксусной кислоты. Затем объем раствора йода доводят ацетатным буфером до 1 дм<sup>3</sup>. Раствор йода сохраняют в склянке из темного стекла с пришлифованной пробкой.

Приготовление стандартных растворов крахмала. Для приготовления основного стандартного раствора с концентрацией 10 г/дм<sup>3</sup> размешивают 1,0 г растворимого крахмала с 10 см<sup>3</sup> воды до получения однородной смеси, медленно вливают, перемешивая, в 90 см<sup>3</sup> кипящей воды и кипятят 2-3 мин. Раствор фильтруют через плотный обеззоленный фильтр, трижды промытый горячей водой. Доводят горячей водой до 100 см<sup>3</sup>. Раствор применяют свежеприготовленным.

Рабочий раствор крахмала с концентрацией  $0,1 \text{ г/дм}^3$  готовят перед анализом, для чего в мерную колбу на  $1000 \text{ см}^3$  помещают  $10 \text{ см}^3$  основного раствора с концентрацией  $10 \text{ г/дм}^3$  и доводят до метки дистиллированной водой.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы  $V = 50 \text{ см}^3$  вносят  $0; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 20,0; 25,0; 30,0 \text{ см}^3$  рабочего стандартного раствора, что соответствует концентрации крахмала:  $0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 40,0; 50,0; 60,0; \text{ мг/дм}^3$ , доводят до  $50 \text{ см}^3$  водой, вносят  $2,5 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ н}$  йода, перемешивают и измеряют оптические плотности растворов с помощью фотоэлектроколориметра при  $\lambda = 580 \text{ нм}$  в кюветах с толщиной оптического слоя  $20 \text{ мм}$  по отношению к холостой (нулевой) пробе.

По полученным результатам строят график зависимости между оптической плотностью стандартных растворов крахмала и их концентрацией ( $\text{мг/дм}^3$ ).

Ход определения.  $50 \text{ см}^3$  хорошо отстоянной пробы помещают в мерную колбу. Замеряют оптическую плотность, обусловленную мутностью раствора, при длине волны  $580 \text{ нм}$  в кювете  $20 \text{ мм}$  по отношению к воде. Затем в нулевую пробу и в измеряемую сточную воду вносят  $2,5 \text{ см}^3$   $0,1 \text{ н}$  раствора йода, измеряют оптическую плотность полученного окрашенного раствора относительно нулевой пробы и из неё вычитают результат первого измерения.

По калибровочному графику находят концентрацию крахмала в  $\text{мг/дм}^3$ . Если оптическая плотность выше оптической плотности верхнего диапазона калибровочного графика, то пробу разбавляют водой.

## Лабораторная работа № 7

### Спектрофотометрическое определение анилина в присутствии фенола

Цель работы: определить количество анилина в воде в присутствии фенола.

Сущность работы. Метод определения анилина основан на образовании индалинового красителя в процессе окислительной конденсации анилина и амидопирина при  $\text{pH } 5,5$ . Светопоглощение индалина при  $\lambda = 540 \text{ нм}$  пропорционально содержанию анилина в растворе.

В подобных растворах фенол также образует окрашенное соединение с максимумом светопоглощения при  $\lambda = 540 \text{ нм}$ . Было показано, что индалин устойчив к изменению кислотности среды в интервале  $\text{pH } 1,7 \div 6,3$ . Фенольный краситель при  $\text{pH} < 3$  быстро обесцвечивается. Это позволяет определить малые концентрации анилина в присутствии 200-кратного избытка фенола.

Ошибка определения анилина в интервале концентраций 0,2 –3,0 мг/дм<sup>3</sup> не превышает 5 %. Время анализа 25 мин.

Необходимые принадлежности:

1. Спектрофотометр СФ – 2000 .
2. Кюветы  $t = 1$  см, 3 шт.
3. Мерные колбы емкостью 100 см<sup>3</sup>, 2 шт.
4. Пипетки емкостью 5 см<sup>3</sup>, 3 шт.
5. Пипетка емкостью 0,1 см<sup>3</sup>, 1 шт.
6. Цилиндр емкостью 25 см<sup>3</sup>, 1 шт.
7. Анилин, ч.д.а.
8. Амидопирин, 0,1 М раствор.
9. Йод, 0,01 М раствор.
10. Уксусная кислота, 2 М раствор.
11. NaOH, 2 М раствор.
12. Хлороводородная кислота, конц.,  $\rho = 1,19$ .

Ход работы. В мерную колбу на 100 см<sup>3</sup> помещают 50 см<sup>3</sup> раствора, содержащего  $\leq 0,15$  г анилина. Добавляют 2,5 см<sup>3</sup> ацетатного буферного раствора с рН 5,5, а также 2,5 см<sup>3</sup> 0,1 м раствора амидопирин и 5 см<sup>3</sup> 0,01 М раствора йода.

Ацетатный буферный раствор готовят смешиванием 2 М раствора уксусной кислоты и 2М раствора NaOH в соотношении 7,2:6,2 в объеме 25 см<sup>3</sup> (13,4 см<sup>3</sup> уксусной кислоты и 11,6 см<sup>3</sup> раствора NaOH).

Через 10 мин после добавления йода раствор подкисляют 0,1 см<sup>3</sup> HCl ( $\rho = 1,19$ ) (3 капли) до рН 2, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, выдерживают 10 мин и измеряют оптическую плотность в кювете с длиной светопоглощающего слоя 1 см. Раствором сравнения служит дистиллированная воды с реактивами, но без анилина.

Лабораторные работы № 1 и № 2 составлены в соответствии с существующими ГОСТами на выполнение определения данных веществ в воде, остальные приведенные методики анализа не аттестованы и являются инновационными, предназначенными для использования на конкретных производствах.

Перечень лабораторных работ при выполнении магистерской программы выдается по индивидуальному заданию в соответствии планом работы.



## Вопросы для самостоятельной работы

1. Дать объяснение понятию «корпускулярно-волновой дуализм» света.
2. Описать процесс, лежащий в основе абсорбционного спектрального анализа.
3. Назвать три спектральных области, в которых изучается поглощение света веществом, и соответствующие методы спектроскопии.
4. Представить процесс поглощения света с точки зрения изменения внутренней энергии исследуемого вещества.
5. Описать метод атомно-абсорбционной спектроскопии.
6. Перечислить способы атомизации вещества в атомно-абсорбционной спектроскопии.
7. Описать метод пламенно-эмиссионной спектроскопии.
8. Представить схему спектрофотометра.
9. Перечислить источники излучения для получения спектров в различных диапазонах длин волн света.
10. Объяснить необходимость использования различных материалов для изготовления оптической аппаратуры при исследовании спектров в различных областях спектра.
11. Перечислить приемники излучения в ИК-области, видимой области и УФ-области спектра.
12. Представить вывод закона Бугера-Ламберта-Бера, представить его в степенном и линейном виде.
13. Перечислить условия применимости закона Бугера-Ламберта-Бера.
14. Обосновать необходимость добавления к бесцветным растворам реагентов, окрашивающих исследуемый раствор, при фотометрировании вещества.
15. Описать приемы выбора светофильтра при колориметрическом исследовании раствора.
16. Привести примеры построения калибровочного графика в фотометрии.
17. Перечислить методы определения концентрации в фотометрии.
18. Сравнить методы калибровочного графика и стандартных добавок и обосновать область и условия их применения в фотометрии.
19. Сравнить методы калибровочного графика и сравнения и обосновать область и условия их применения в фотометрии.
20. Обосновать область и условия применения метода дифференциальной фотометрии.
21. Привести схему получения монохроматического излучения в спектрофотометре.
22. Описать метод определения двух окрашенных соединений методом спектрофотометрии.

## Библиографический список

### Основная литература:

Васильев В.Т. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа: учебник для студ. вузов, обучающихся по химико-технол. спец. -5-е изд., стереотип. - М.: Дрофа, 2005. -383 с.

Тикунова И.В., Дробницкая Н.В., Артеменко А.И. Справочное руководство по аналитической химии и физико-химическим методам анализа: учебное пособие. –М.: Высшая школа, -2009. -413 с.

Аналитическая химия /под ред. Ю.С.Золотова. - М.: Высшая школа, 2000. -463 с.

Ю.А.Карпов, А.П.Савостин Методы пробоотбора и пробоподготовки - М.: Бинوم. Лаборатория знаний, 2003. -243 с.

### Дополнительная литература:

Г.Скуг, Г. Уэст. Основы аналитической химии. В 2 т. - М.: Мир, 1979. -418 с.

Аранович Г.И., Коршунов Ю.Н., Ляликов Ю.С. Справочник по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды / - Л.: Судостроение, 1979. -648 с.

Крешков А.П. Основы аналитической химии. - М.: Химия, 1977. -472 с.

Васильев В.П. Теоретические основы физико-химических методов анализа: учебное пособие для студентов вузов. - М.: Высшая школа, 1979. -183 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
1. Основные понятия спектроскопии.....	4
1.1. Свойства электромагнитного излучения.....	-
1.2. Получение электромагнитного спектра излучения .....	5
1.3. Поглощение излучения веществом.....	6
1.4. Теоретические основы абсорбционной спектроскопии.....	8
2. Методы абсорбционного спектрального анализа .....	11
2.1. Классификация абсорбционных методов в оптическом диапазоне шкалы электромагнитных волн.....	-
2.2. Избирательное поглощение света веществом.....	-
2.3. Атомно-абсорбционный анализ.....	12
2.4. Молекулярная спектрофотометрия.....	13
2.4.1. Характеристика молекулярных спектров поглощения.....	-
2.4.2. Основные узлы приборов для абсорбционного анализа.....	15
2.4.3. Качественный анализ методом молекулярной спектроскопии.....	18
2.4.4. Количественный анализ методом молекулярной спектроскопии.....	19
2.5. Практическое применение молекулярной спектроскопии при анализе однокомпонентных растворов.....	20
2.5.1. Выбор условий фотометрического анализа однокомпонентных растворов.....	-
2.5.2. Методы определения концентрации.....	23
2.5.3. Устройство, принцип действия и оптическая схема фотоэлектро- колориметра ФЭК-56М.....	27
2.5.4. Устройство, принцип действия и оптическая схема фотоэлектро- колориметра КФК-3.....	28
2.5.5. Порядок работы на фотоэлектроколориметре КФК-3.....	30
2.5.6. Устройство, принцип действия спектрофотометра «Unico» модель 1201.....	-
2.5.7. Порядок работы на спектрофотометре «Unico».....	31
2.5.8. Оформление результатов фотометрических измерений.....	32
2.6. Спектрофотометрическое определение концентрации компонентов в смеси светопоглощающих веществ.....	33
2.6.1. Анализ смеси двух красителей.....	-
2.6.2. Устройство и принцип действия спектрофотометра СФ 2000	
2.6.3. Порядок работы на спектрофотометре СФ-2000 при определении концентрации кристаллического фиолетового и бриллиантового зеленого в смеси с использованием компьютера.....	36

Лабораторные работы.....	37
Лабораторная работа № 1 «Определение железа при помощи сульфосалициловой кислоты».....	-
Лабораторная работа № 2 «Фотометрическое определение кремниевой кислоты в производственной среде».....	40
Лабораторная работа № 3 «Определение талловой канифоли в сточных водах».....	42
Лабораторная работа № 4 «Фотометрическое определение лигносульфоновых кислот».....	43
Лабораторная работа № 5 «Определение лигносульфоната натрия в воде» ..	44
Лабораторная работа № 6 «Определение содержания крахмала в сточных водах.....	46
Лабораторная работа № 7 «Спектрофотометрическое определение анилина в присутствии фенола».....	47
Вопросы для самостоятельной работы.....	49
Библиографический список.....	50

Учебное издание

**Галина Федоровна Пругло  
Алексей Алексеевич Комиссаренков  
Валентин Александрович Федоров**

## **ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА**

**Учебно-методическое пособие**

Редактор и корректор Н.П. Новикова

Техн. редактор Л.Я. Титова

Темплан 2010 г., поз.137

---

Подп. к печати 07.10.10 г. Формат 60x84/16. Бумага тип. № 1.

Печать офсетная. 3,25 уч.-изд. л.; 3,25 усл. печ. л. Тираж 200 экз.

Изд. № 137. Цена "С". Заказ №

---

Ризограф ГОУВПО Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров, 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.