

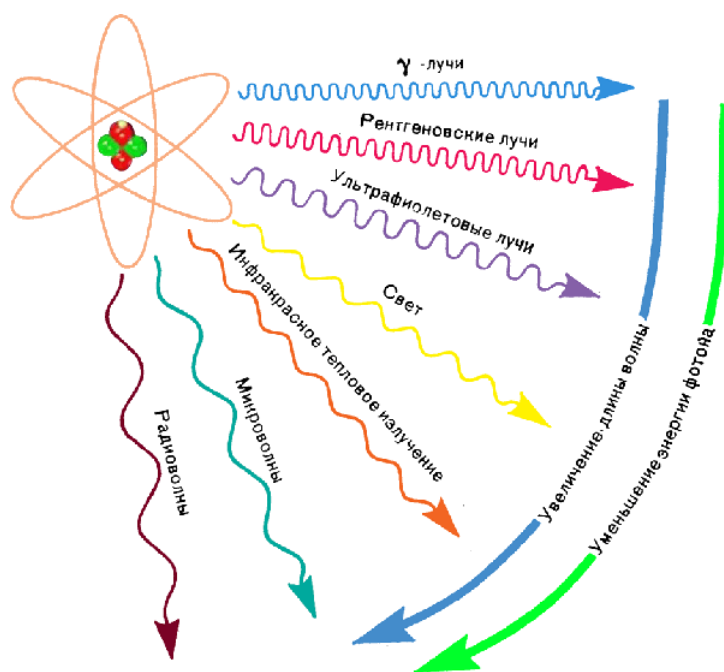
Министерство науки и высшего образования РФ
Ульяновский государственный университет
Институт медицины, экологии и физической культуры
Экологический факультет

Терёхина Н.В., Брынских Г.Т.

**РУКОВОДСТВО
ДЛЯ ЛАБОРАТОРНО-ПРАКТИЧЕСКИХ
РАБОТ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
«ПРОФЕССИОНАЛЬНЫЙ ЭЛЕКТИВ. ОСНОВЫ
АТОМНОЙ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ»**

**для студентов 4-го курса экологического факультета
по направлению подготовки бакалавров
04.03.01 «Химия»**

Часть 2



Ульяновск – 2022

Печатается по решению Ученого совета Института медицины, экологии и физической культуры.

Рецензент: кандидат физико-математических наук, доцент кафедры инженерной физике УлГУ Вострецова Любовь Николаевна

Терёхина Н. В., Брынских Г.Т.

Руководство для лабораторно-практических работ по дисциплине «Основы атомной и молекулярной спектроскопии» для студентов 4-го курса экологического факультета по направлению подготовки бакалавров 04.03.01 «Химия». Часть 2 / Н. В. Терёхина, Г. Т. Брынских. – Ульяновск : УлГУ, 2022. – 75 с.

Методическое пособие составлено в соответствии с программой по дисциплине «Профессиональный электив. Основы атомной и молекулярной спектроскопии» и является руководством для практических занятий для студентов 4-го курса экологического факультета по направлению подготовки бакалавров 04.03.01 «Химия».

© Терёхина Н.В., Брынских Г.Т., 2022

© Ульяновский государственный университет, 2022

ПРЕДИСЛОВИЕ

Лабораторные работы по дисциплине «Профессиональный электив. Основы атомной и молекулярной спектроскопии» являются важнейшим этапом учебного процесса, совершенствующим теоретическую и практическую подготовку будущего специалиста, позволяют глубже и полнее вникнуть в механизм химических процессов. Обычно они проводятся параллельно с изучением теоретического курса дисциплины.

Настоящий практикум составлен в соответствии с программой по дисциплине «Профессиональный электив. Основы атомной и молекулярной спектроскопии» для студентов 4-го курса экологического факультета по направлению подготовки бакалавров 04.03.01 «Химия».

В пособие представлены теоретические и практические аспекты спектрофотометрического метода анализа. В каждой лабораторной работе излагаются цели, поставленные перед студентом, принцип используемого метода, ход работы, предлагается проанализировать результаты проведенных исследований и сделать выводы. Представленные в конце каждого раздела контрольные вопросы способствуют лучшему усвоению теоретического материала при самоподготовке.

Необходимым условием успешного качественного усвоения пройденного материала является самостоятельное и сознательное выполнение лабораторных работ. При этом важной и существенной частью работы является домашняя подготовка по учебникам, методическим пособиям и руководствам.

ОБЩИЕ ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЯХ

Во время работы в лаборатории студенты обязаны соблюдать следующие правила

1. Студенту в лаборатории отводится постоянное место, и он обязан поддерживать его в чистоте и порядке, а после окончания работы тщательно убирать рабочее место. Все работы, за небольшим исключением, выполняются студентом индивидуально.

2. Выполнять указания преподавателей и лаборантов.

3. Необходимые для работы реактивы находятся на полках лабораторных столов. Концентрированные кислоты и пахучие вещества хранятся в вытяжном шкафу.

4. Сухие реактивы необходимо брать чистым шпателем или специальной ложечкой. При наливании растворов из склянок нужно их держать этикеткой вверх во избежание ее загрязнения.

5. Все реакции проводить с таким количеством веществ, которое указано в описании опыта. Если в руководстве не указано, какое количество необходимо взять, следует брать сухие вещества в небольших количествах – на кончике шпателя или ложечки, а растворы – объемом 1 – 1,5 мл.

6. Неизрасходованные реактивы нельзя выливать обратно в склянки.

7. Остатки дорогостоящих и ядовитых реактивов необходимо сливать в специальные склянки.

Меры предосторожности при работе в лаборатории

1. Все опыты с ядовитыми, неприятно пахнущими веществами и концентрированными растворами проводить только в вытяжном шкафу.

2. Опыты с легковоспламеняющимися веществами необходимо проводить вдали от огня.

3. Не наклоняться над нагреваемой жидкостью или сплавляемыми

веществами во избежание попадания брызг на лицо.

4. Не следует вдыхать пахучие вещества и выделяющиеся газы, близко наклоняясь к сосуду с этими веществами.

5. При работе с твердыми щелочами и металлическим натрием обязательно надеть защитные очки.

6. При разбавлении концентрированных кислот (особенно серной) нельзя наливать воду в кислоту, можно осторожно при перемешивании наливать кислоту в воду.

7. Пробирку, закреплённую в пробиркодержателе, при нагревании растворов в ней следует держать таким образом, чтобы ее отверстие не было направлено в сторону студента и его соседей по рабочему столу.

8. Необходимо следить за правильной работой горелок и закрывать краны после окончания работы.

Оказание первой помощи в химических лабораториях

1. При попадании на кожу концентрированных кислот следует немедленно промыть обожженное место сильной струей водопроводной воды, после чего наложить повязку из ваты или бинта, смоченного раствором гидрокарбоната натрия. При попадании на кожу концентрированных щелочей следует немедленно промыть обожженное место сильной струей водопроводной воды, после чего наложить повязку из ваты или бинта, смоченного раствором борной. Все указанные растворы есть в лабораторной аптечке. При сильных ожогах после оказания первой помощи следует немедленно обратиться к врачу.

2. При попадании брызг кислоты или щелочи в глаза необходимо немедленно промыть поврежденный глаз большим количеством воды комнатной температуры, после чего сейчас же обратиться к врачу.

3. При ожоге кожи горячими предметами наложить на обожженное место сначала повязку из спиртового раствора танина или перманганата калия, а затем повязку из мази от ожогов.

4. При отравлении хлором, бромом, сероводородом, оксидом углерода (II) необходимо вынести пострадавшего на воздух, а затем обратиться к врачу.

5. При отравлении соединениями мышьяка, ртути и цианистыми солями необходимо немедленно обратиться к врачу.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В ВИДИМОЙ И УФ-ОБЛАСТЯХ СПЕКТРА

Энергия фотонов в ультрафиолетовой и видимой областях спектра достаточна для перехода электронов в молекуле с одного энергетического уровня на другой. Поэтому получаемые в этих методах спектры часто называют электронными. Способность поглощать излучение определенных волн зависит от строения молекулы. Электроны в молекуле можно разделить на три типа:

- 1) электроны внутренних оболочек, которые практически не принимают участия в образовании связей (атомные электроны);
- 2) электроны внешних оболочек (валентные электроны), которые принимают участие в образовании π – или σ – связей;
- 3) электроны внешних оболочек, не принимающие участия в образовании связей (неподеленные электроны), например, у атомов O, S, N, Cl, Br, I, F.

В зависимости от строения молекулы может совершаться тот или иной переход электрона при ее возбуждении (рис. 1).

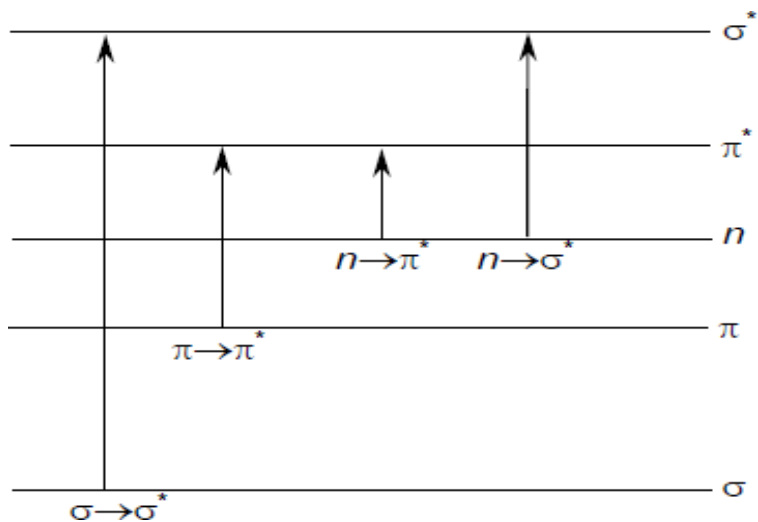


Рис. 1. Диаграмма возможных энергетических переходов при возбуждении электронов органической молекулы

В молекулах неорганических веществ наибольшую интенсивность в спектрах поглощения имеют полосы, обусловленные переносом электрона от одного атома к другому (образуются комплексы с переносом заряда). Часто эти полосы связаны с переносом электрона с p -орбитали лиганда на d -орбиталь центрального иона и наоборот. Интенсивные полосы такого перехода имеют молярный коэффициент поглощения 10^4 и более. К ним относятся многие $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы. Этим объясняется интенсивная окраска у хромат-, перманганат-ионов, тиоцианатных комплексов железа, кобальта и т.д.

Для молекул органического вещества с насыщенными σ -связями, не содержащими атомов с неподеленной парой электронов, возможен один переход $\sigma \rightarrow \sigma^*$. Присутствие в молекуле насыщенного соединения атома с неподеленной парой электронов приводит к возможности перехода $n \rightarrow \sigma^*$ (для спиртов, аминов, простых эфиров, галогенпроизводных алканов). Для молекул с кратными связями характерны $\sigma \rightarrow \sigma^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы. Если соединение содержит атом с неподеленной парой электронов, связанный кратной связью, добавляется $n \rightarrow \pi^*$ -переход (для $>C=O$, $>C=S$, $-N=N$).

σ -электроны прочно связаны между собой и не принимают участия в поглощении видимой и ближней ультрафиолетовой частей спектра. Их полосы поглощения располагаются в дальней вакуумной (менее 180 нм) УФ-области. Полосы поглощения, обусловленные π -электронами, смещены в сторону длинных волн и располагаются в ближней УФ-области, а иногда – и в видимой части спектра. Для n -электронов полосы поглощения обладают малой интенсивностью. Они могут располагаться в дальней, ближней УФ-области, а также в видимой части спектра. Таким образом, полосы поглощения, расположенные в ближней УФ- и видимой областях (200–780 нм), вызваны $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ -переходами. Особенно ценны $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы, так как интенсивность соответствующих спектральных полос велика ($\epsilon > 10^3$).


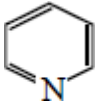
Группу атомов, которая сообщает молекуле способность поглощать ближнюю УФ- или видимую части спектра, называют *хромофорной*. К наиболее распространенным хромофорам относят группы, содержащие π -связи, атомы с неподеленной парой электронов, систему сопряженных двойных связей: $>C=O$; $-N=O$; $>S=O$; $-N=N$; $>C=C-C=C<$ и т.д.

В молекулах веществ присутствуют также атомы или группы атомов, которые сами не участвуют в переходах, но влияют на поглощение хромофора; их называют *ауксохромами* (например, галогениды,

гидроксиды). Влияние ауксохромов проявляется в сдвиге полосы поглощения хромофора или изменении ее интенсивности. Сдвиг в более коротковолновую область называют *гипсохромным*, в более длинноволновую – *батохромным*. Увеличение интенсивности полосы называют *гиперхромным эффектом*, а ее уменьшение – *гипохромным эффектом*. На виде спектра может отразиться взаимное влияние двух хромофоров в одной молекуле. В таблице 1 приведены различные хромофоры, длины волн максимального светопоглощения и значения молярного коэффициента поглощения для изолированных групп, т.е. при отсутствии влияния со стороны ауксохромов и других хромофоров.

Таблица 1

Полосы поглощения некоторых хромофоров в УФ– и видимой области спектра

Хромофор	Группа	λ_{\max} , нм	ϵ_{\max}
Эфир	–O–	185	1000
Амин	–NH ₂ –	195	1000
Оксим	=NOH	190	5000
Карбоксил	–COOH	200–210	50–70
Нитрозо–группа	–N=O	302	100
Кетон	>C=O	195	1000
Бензол		184	46–700
		202	6900
		255	170
Азо–группа	–N=N–	285–400	3–25
Нитрат	–ONO ₂	270	12
Пиридин		174	80000
		145	6000
		251	1700
Аммиачный комплекс меди	[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	560–630	120
Комплекс меди с дитизоном		545	45000
Железо и кобальт (комплекс с роданидом)	[Fe(SCN) _n] ^{n–3}	480	6300
	[Co(SCN) ₄] ²⁺	620	20000
Перманганат	MnO ₄ [–]	525	2020
Дихромат	Cr ₂ O ₇ ^{2–}	455	1800

Из огромного диапазона электромагнитного излучения глаз человека способен воспринимать воздействие фотонов в виде светового ощущения лишь в узком интервале длин волн, который находится в пределах 400–760 нм. *Растворы веществ, поглощающих в одном из участков видимой области спектра, окрашены.* Цвет в этом случае обусловлен той частью светового потока, которая не была поглощена при прохождении через раствор, следовательно, отличается от цвета поглощенной его части. Такой цвет называется дополнительным (кажущимся) цветом раствора (табл. 2). Длина волны поглощаемого света – разная у различных веществ и зависит от их строения. *Если вещество не имеет собственной окраски, то при анализе в видимой области спектра его необходимо перевести в окрашенное соединение с помощью какой-либо химической реакции.* Данные по рекомендуемым реактивам приводятся в химических справочниках.

Таблица 2

Зависимость цвета раствора от поглощаемой части спектра

Интервал длин волн поглощаемого излучения, нм	Цвет поглощенной части светового потока (цвет светофильтра)	Дополнительный (кажущийся) цвет раствора вещества
400–435	Фиолетовый	Желто–зеленый
435–480	Синий	Желтый
480–490	Зеленовато–синий	Оранжевый
490–500	Сине–зеленый	Красный
500–560	Зеленый	Пурпурный
560–580	Желто–зеленый	Желтый
580–595	Оранжевый	Синий
595–625	Красный	Зеленовато–синий
625–730	Пурпурный	Сине–зеленый
730–760		Зеленый

При прохождении монохроматического света через кювету с поглощающим раствором интенсивность его уменьшается вследствие отражения, поглощения стенками кюветы и поглощения раствором (рис. 2). В фотометрическом анализе необходимо знать величину поглощения за счет растворенного вещества. Чтобы исключить влияние $I_{отр.}$, поглощение за счет растворителя и вспомогательных веществ, пользуются двумя кюветами: в одной находится анализируемый раствор, в другой – растворитель и вспомогательные вещества.

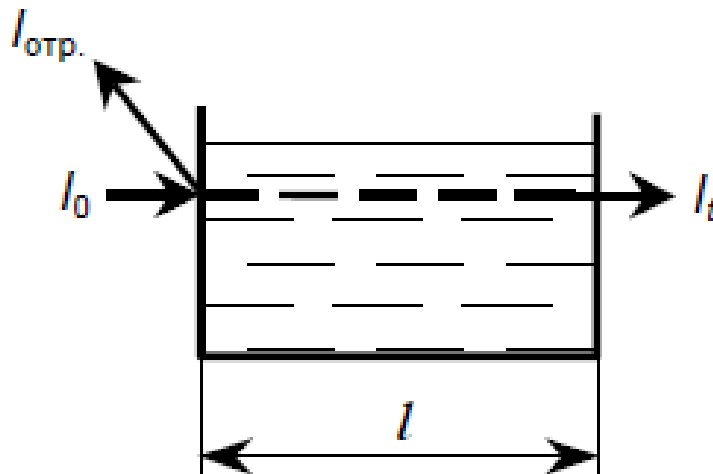


Рис. 2. Схема световых потоков:

I_0 – интенсивность падающего светового потока;

I_t – интенсивность светового потока, прошедшего через раствор;

$I_{отр.}$ – интенсивность отраженного светового потока;

l – толщина поглощающего слоя

Отношение $\frac{I_t}{I_0}$ называют светопропусканием или прозрачностью, обозначают T , выражают обычно в процентах:

$$T = \frac{I_t}{I_0} \times 100\% \quad (1).$$

Светопропускание может изменяться в пределах от 0 (абсолютно непрозрачная среда) до 100 % (абсолютно прозрачная среда). Если величина T отнесена к толщине слоя в 1 см, то она называется коэффициентом пропускания.

Единой теоретической базой всех разновидностей абсорбционного спектрального анализа является закон Бугера – Ламберта – Бера (основной закон фотометрии или светопоглощения). Согласно закону Бугера – Ламберта – Бера:

$$I_t = I_0 \times 10^{-\epsilon l C} \quad (2),$$

где ϵ – молярный коэффициент поглощения при данной длине волны, $л \cdot см^{-1} \cdot моль^{-1}$ или $дм^3 \cdot см^{-1} \cdot моль^{-1}$;

l – толщина слоя, см;

C – молярная концентрация растворенного вещества, моль/л или моль/дм³.

В логарифмической форме уравнение имеет вид:

$$A = \lg \frac{I_0}{I_t} = \epsilon l C \quad (3).$$

Основной закон фотометрии может быть сформулирован следующим образом: количество электромагнитного излучения, поглощенного раствором, прямо пропорционально концентрации поглощающих частиц и толщине слоя раствора. Величина A называется *оптической плотностью* или *абсорбционностью*. Оптическая плотность и пропускание (в %) связаны между собой согласно формуле:

$$A = 2 - \lg T \quad (4).$$

Величина оптической плотности может принимать любые положительные значения (от 0 до бесконечности). Однако экспериментальному определению с необходимой точностью доступны не любые ее значения. Современные приборы позволяют измерять величину оптической плотности, не превышающую 2. Фотометрические приборы имеют разную погрешность измерения оптической плотности или светопропускания по всей длине шкалы. Как показывают опыт и расчеты при значении оптической плотности меньше 0,03 или больше 2,0 наблюдается большая погрешность. Допустимая относительная погрешность измерения получается, если оптическая плотность исследуемого раствора находится в интервале от 0,1 до 1,0. Наибольшая точность измерений достигается при $A = 0,435$.

Оптическая плотность прямо пропорциональна толщине слоя, поглощающего раствора и его концентрации до определенных пределов; в концентрированных растворах могут наблюдаться положительные и отрицательные отклонения от прямолинейной зависимости (рис. 3). Обычно используют кюветы с толщиной слоя 1 – 2 см. При увеличении толщины слоя можно снизить величину минимальной определяемой концентрации, однако при этом возрастают потери на рассеяние света, поэтому кюветы с толщиной слоя более 5 см для фотометрии растворов не используют.

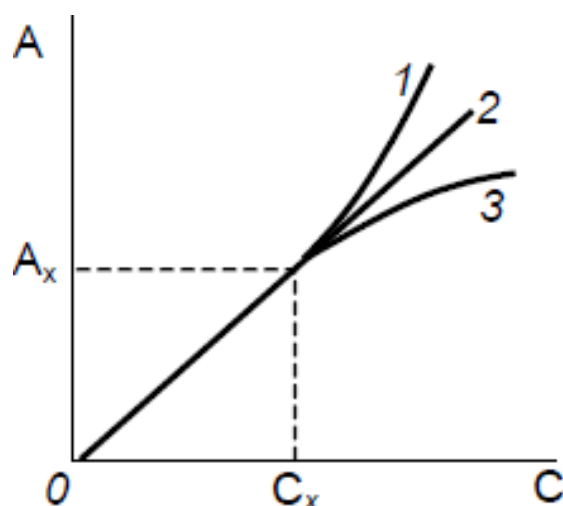


Рис. 3. Зависимость оптической плотности от концентрации:

- 1 – при положительном отклонении от закона Бугера – Ламберта –Бера;
- 2 – при подчинении закону;
- 3 – при отрицательном отклонении.

Если раствор имеет интенсивную окраску, то его оптическая плотность может превышать единицу даже в самой узкой кювете. В этом случае раствор можно разбавить, однако необходимо учитывать, что при этом может измениться состав окрашенного соединения (например, $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})_5]^{2-}$).

Молярный коэффициент поглощения ϵ по физическому смыслу представляет собой оптическую плотность раствора с концентрацией 1 моль/дм³ и толщиной слоя в 1 см. Он зависит от длины волны, показателя преломления и природы вещества и не зависит от концентрации и толщины слоя. Молярный коэффициент светопоглощения зависит также от температуры, если она изменяется в широких пределах.

Некоторые вещества, например, при охлаждении до температуры жидкого азота проявляют совсем другие абсорбционные свойства. При измерениях температура должна оставаться постоянной хотя бы в пределах нескольких градусов. Зависимость молярного коэффициента поглощения от показателя преломления среды заметно проявляется в высококонцентрированных растворах и может быть причиной отклонения от основного закона светопоглощения. Так как в фотокolorиметрии имеют дело с разбавленными растворами, влиянием показателя преломления можно пренебречь.

Молярный коэффициент светопоглощения отражает индивидуальные свойства вещества и характеризует способность вещества поглощать свет. Разные вещества имеют различную величину молярного коэффициента. Для слабоокрашенных растворов, таких, как хромат калия, $\lambda = 400\text{--}500$, в то время как у сильноокрашенных веществ он может достигать десятки тысяч. Способность вещества поглощать свет – не безгранична и определяется строением молекулы.

$$\mathcal{E} = 9 \times 10^{19} \times P \times \delta \quad (5),$$

где P – вероятность энергетического перехода в молекуле;

δ – сечение захвата фотона молекулой ($\approx 10^{-15}\text{см}^2$);

максимально возможное значение \mathcal{E} (при $P = 1$) равно $\approx 10^5 \text{ дм}^{-3} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Молярный коэффициент поглощения данного вещества служит объективным критерием чувствительности его фотометрической реакции. Чем больше значение \mathcal{E}_λ , тем меньше можно определить с помощью данной фотометрической реакции количество вещества, т.е. тем больше ее чувствительность. Таким образом, *для повышения чувствительности определения следует выбирать такие реакции, в результате которых образуется соединение, обладающее большими величинами \mathcal{E}_λ .*

Закон Бугера – Ламберта – Бера подчиняется свойству аддитивности: оптическая плотность смеси вещества равна сумме оптических плотностей каждого из них для одной и той же длины волны:

$$A_{\text{смеси}} = \mathcal{E}_1 l_1 C_1 + \mathcal{E}_2 l_2 C_2 + \dots + \mathcal{E}_n l_n C_n \quad (6).$$

Это свойство используется при анализе смеси веществ, если их спектры частично перекрываются. По *методу Фирордта* измеряют оптическую плотность смеси при нескольких длинах волн и составляют систему подобных уравнений, включающих неизвестные концентрации компонентов. Число уравнений равно числу компонентов.

Величина оптической плотности может зависеть от времени и pH. Характер этой зависимости определяется природой вещества или типом используемой фотометрической реакции (рис. 4, а). В фотометрических реакциях абсорбционность или интенсивность окраски сначала возрастает, затем остается постоянной или уменьшается (рис. 4, б). В последнем

случае раствор не следует выдерживать в течение длительного времени перед измерением светопоглощения. Оптимальное время фотометрирования раствора после его приготовления обычно устанавливают экспериментально и указывают в методических рекомендациях для проведения анализа вещества.

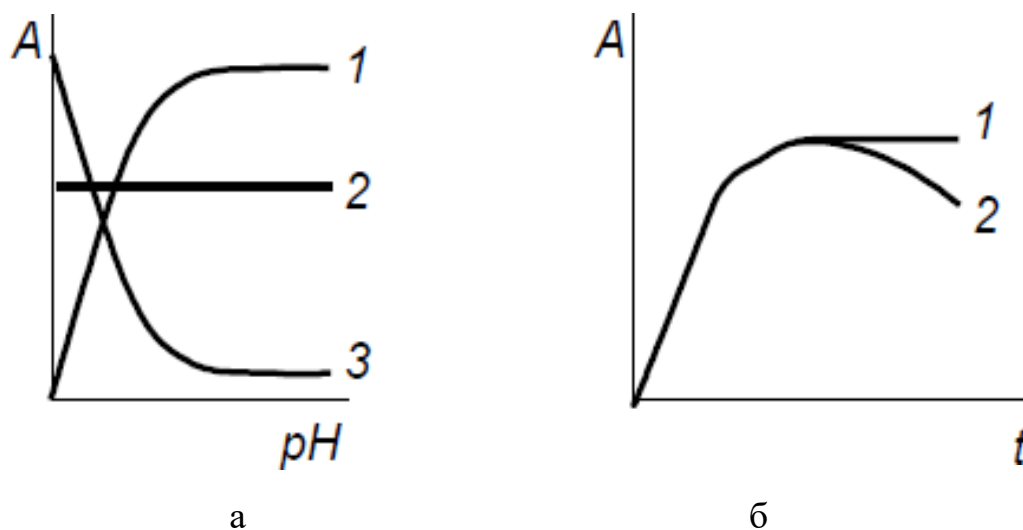


Рис. 4. Зависимости оптической плотности от pH и времени:

- а) 1 – вещество устойчиво в щелочной среде;
- 2 – вещество устойчиво во всех средах;
- 3 – вещество устойчиво в кислой среде;
- б) 1 – раствор устойчив при хранении;
- 2 – раствор неустойчив при хранении

Растворы поглощают световые потоки с различными длинами волн неодинаково, излучение одних длин волн поглощаются в большей степени, чем других. Зависимость оптической плотности или светопропускания от длины волны поглощаемого света называют *кривой светопоглощения* или *спектром*. Вид спектра зависит от оптических свойств молекул или ионов вещества, и поэтому спектр поглощения является индивидуальной характеристикой вещества.

Электронный спектр даже сложных веществ в видимой или УФ-областях спектра состоит из одной или нескольких полос. Представляют его в различных координатах (рис. 5).

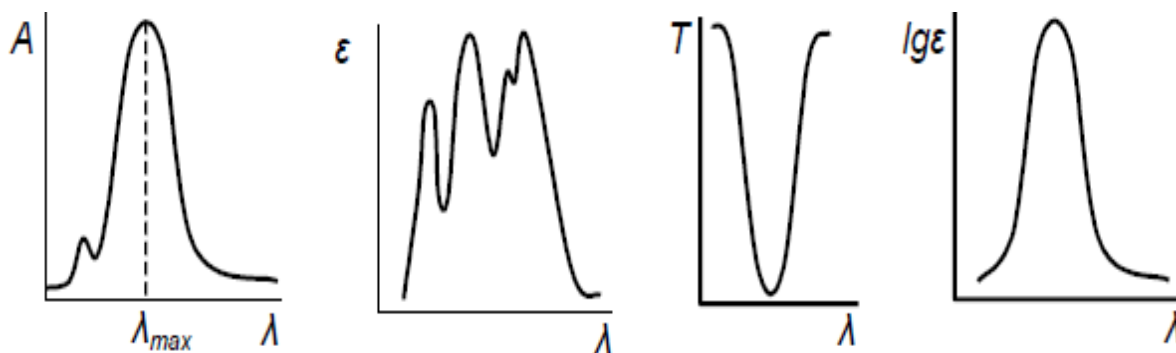


Рис. 5. Способы представления спектров в УФ– и видимой области

Электронные переходы обычно осложняются наложением колебательных, а иногда и вращательных переходов. Это приводит к существенному расширению полос электронных спектров. Расширение полос может быть связано также с сильным влиянием молекул растворителя на энергетические уровни электронов, ответственных за светопоглощение.

Закон Бугера – Ламберта – Бера справедлив только для монохроматического света. Получают его с помощью светофильтров или монохроматоров, которые способны пропускать излучение некоторых длин волн. Немонохроматичность светового потока приводит к большей погрешности для веществ с узкополосными спектрами. Поэтому для растворов веществ с широкой полосой поглощения можно использовать более простые по конструкции фотоэлектроколориметры с абсорбционными светофильтрами. Если полоса поглощения узкая, следует использовать спектрофотометры.

Существует еще ряд условий, при которых закон не соблюдается: явления гидролиза и диссоциации (при разбавлении); комплексообразование, полимеризация и конденсация (в концентрированных растворах); наличие посторонних электролитов, изменяющих светопоглощение вещества, и т.д. Все отклонения от основного закона фотометрии приводят к тому, что молярный коэффициент поглощения, рассчитанный по экспериментально найденным значениям оптической плотности, отличается от истинного ϵ , не зависящего от условий измерения. Поэтому его называют средним, наблюдаемым или кажущимся.

Выбор оптимальных условий анализа.

Так как величина оптической плотности и светопропускания зависит от многих факторов, фотометрические измерения необходимо вести при определенных условиях. Выбор оптимальных условий фотометрического определения компонентов осуществляется в несколько этапов.

1. Если вещество не имеет собственной окраски, то при измерениях в видимой области спектра его переводят в окрашенное соединение с помощью какого-либо реактива.

2. Выбор длины волны поглощаемого светового потока проводят, измеряя светопоглощение исследуемого раствора при различных длинах волн. По полученным данным строят спектрофотометрическую кривую поглощения и по ней определяют длину волны максимального светопоглощения λ_{\max} (рис. 6), при которой ведут затем определение. Если в спектре несколько полос, выбирают наиболее интенсивную из них, так как за счет этого достигается более высокая чувствительность определения. Плоские максимумы предпочтительнее острых максимумов или крутоспадающих участков кривой светопоглощения, так как при этом меньше сказывается погрешность в установлении длины волны. Выбор светофильтра для видимой области спектра можно провести по окраске раствора, используя справочные данные. Минимум поглощения светофильтра должен совпасть с максимумом поглощения раствора. Например, при фотометрировании растворов синего цвета используют желтый светофильтр.

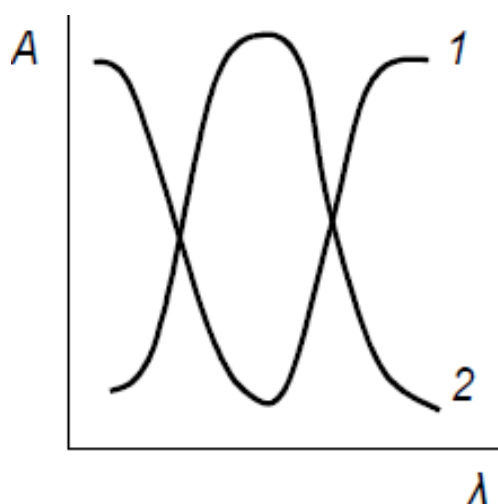


Рис. 16. Спектральные характеристики светофильтра (1) и исследуемого раствора (2)

3. По значению λ_{\max} , используя справочные данные, можно сделать вывод о наличии в молекулах вещества определенных функциональных групп (качественный анализ).

4. На образование окрашенного соединения существенное влияние может оказывать рН раствора. Для определения оптимального его значения при выбраном светофильтре измеряют оптическую плотность растворов с постоянной концентрацией, но с различными значениями рН. Выбирают такой интервал его значений, при котором наблюдается максимальная оптическая плотность, а небольшие изменения рН практически не влияют на светопоглощение.

5. Интенсивность окраски может изменяться во времени, поэтому необходимо исследовать зависимость $A = f(\tau)$, на основании которой можно установить оптимальное время для проведения фотометрической реакции.

6. Для количественного анализа устанавливают область концентраций, при которой соблюдается закон Бугера – Ламберта – Бера. Затем измеряют интенсивность светопоглощения анализируемого раствора при выбранной λ_{\max} и рассчитывают искомую концентрацию одним из методов.

Для измерений в УФ– и видимой областях спектра применяют УФ–спектрофотометры и фотоэлектроколориметры.

Лабораторная работа № 1.

Фотометрическое определение никеля с диметилглиоксимом

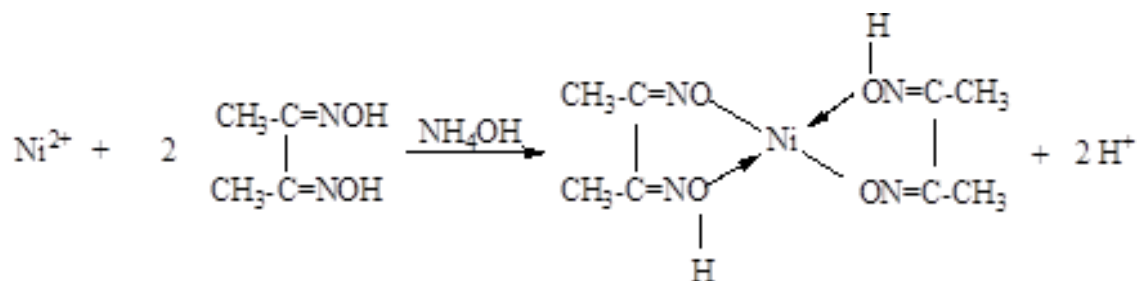
Цель работы:

1. Сформировать представление о теоретических основах спектрофотометрического анализа.
2. Закрепить навыки фотометрии.
3. Определить содержание никеля в растворе с помощью фотометрического метода анализа.

Оборудование: фотометр, колбы мерные на 50 мл, пипетки градуированные на 2 и 5 мл.

Реактивы: диметилглиоксим - 1% щелочной раствор, гидроксид натрия - 5% раствор, персульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ - 5% раствор, стандартный раствор никеля с концентрацией 100 мкг/мл.

Метод основан на окислении Ni^{2+} персульфатом аммония до Ni^{3+} и образовании окрашенного в красный цвет растворимого соединения никеля с диметилглиоксимом в щелочной среде:



Выполнение работы.

В мерные колбы вместимостью 50 мл вносят 20, 40, 60, 80, 100 и 120 мкг никеля, прибавляют 5 мл персульфата аммония, 5 мл гидроксида натрия и 5 мл диметилглиоксима, перемешивают и через 10 мин до метки доводят водой. Снова перемешивают и выбирают светофильтр, измеряя оптическую плотность последнего раствора со всеми светофильтрами. С выбранным светофильтром измеряют оптическую плотность всех растворов, начиная с первого, относительно воды. По полученным данным

строят градуировочный график в координатах оптическая плотность – содержание никеля.

Получают анализируемый раствор в колбу вместимостью 50 мл, до метки доводят водой, перемешивают, отбирают 5 – 10 мл полученного раствора. Приливают 5 мл персульфата, 5 мл гидроксида натрия, 5 мл диметилглиоксима, перемешивают и через 10 мин доводят до метки водой. Измеряют оптическую плотность и по графику определяют содержание никеля в растворе. Проводят не менее трех параллельных определений и рассчитывают содержание никеля в анализируемом растворе.

Выводы по результатам выполненной работы.

Лабораторная работа № 2.

Спектрофотометрическое определение ионов металлов

Цель работы:

1. Изучить технические данные, принцип действия и порядок работы на спектрофотометре.
2. Раздельно определить ионы металлов в их смеси.

Оборудование: спектрофотометр, кюветы на 1 см.

Реактивы: стандартный раствор соли меди (II) и никеля (II) (0,1 М), серная кислота (2 н), анализируемый раствор.

Метод основан на законе аддитивности светопоглощения:

$$A_{\lambda_1} = l \times (\epsilon_{M_1^{n+}, \lambda_1} \times C_{M_1^{n+}} + \epsilon_{M_2^{n+}, \lambda_1} \times C_{M_2^{n+}}),$$
$$A_{\lambda_2} = l \times (\epsilon_{M_1^{n+}, \lambda_2} \times C_{M_1^{n+}} + \epsilon_{M_2^{n+}, \lambda_2} \times C_{M_2^{n+}}) \quad (7).$$

Измерив светопоглощение исследуемого раствора при двух длинах волн λ_1 и λ_2 и решив систему уравнений (7), можно определить концентрации ионов M_1^{n+} и M_2^{n+} . Длины волн λ_1 и λ_2 , при которых следует производить измерения светопоглощения, выбирают по спектрам поглощения ионов M_1^{n+} и M_2^{n+} . Молярные коэффициенты поглощения

определяются путем измерения поглощения индивидуальных растворов определяемых ионов металлов с известной концентрацией.

Выполнение работы.

Получение спектров поглощения. В мерную колбу на 25 мл вносят 10 мл стандартного раствора меди (II), 5 мл серной кислоты и доводят до метки водой.

Снимают спектр поглощения, измеряя светопоглощение в интервале длин волн 400 – 700 нм через каждые 10 нм, а в области максимума – через 2 нм. По полученным данным строят график зависимости $A=f(\lambda)$. Для повышения точности определения измерения проводятся относительно раствора сравнения, содержащего все компоненты, кроме анализируемых.

Аналогично готовят рабочий раствор Ni^{2+} . На фоне того же раствора сравнения снимают спектр поглощения в интервале длин волн 350–900 нм и строят график зависимости $A = f(\lambda)$ в той же системе координат. На основании анализа спектров выбирают λ_1 и λ_2 , при выбранных длинах волн рассчитывают молярные коэффициенты светопоглощения меди (II) и никеля (II).

Анализ исследуемого раствора. В мерную колбу на 25 мл получают исследуемый раствор, содержащий смесь ионов металлов. Обработывают его так же, как и эталонные растворы и измеряют светопоглощение при выбранных длинах волн на фоне того же раствора сравнения. Решая систему уравнений (7), рассчитывают концентрацию обоих компонентов.

Выводы по результатам выполненной работы.

Лабораторная работа № 3.

Определение концентрации меди в водном растворе медного купороса неизвестной концентрации

Цель работы:

1. Закрепить навыки работы на спектрофотометре.
2. Определить содержание меди в водном растворе медного купороса неизвестной концентрации.

Оборудование: спектрофотометр, кюветы на 1 см, весы аналитические, колбы мерные.

Реактивы: 0,2 М раствор медного купороса.

Выполнение работы.

Измерение коэффициента пропускания.

Измерения спектра пропускания раствора медного купороса. На место контрольного образца установите кювету с дистиллированной водой, а на место измеряемого образца - кювету с раствором медного купороса.

Измерения следует проводить в диапазоне 500 - 1100 нм с шагом 20 нм. Результаты заносятся в таблицу 3.

Таблица 3

Результаты измерения спектра пропускания и коэффициента поглощения раствора медного купороса

$\lambda, \text{нм}$	T (%) пропускания	$K_\lambda (\text{см}^{-1})$ коэффициент поглощения
500		
520		
...		
1100		

Коэффициент поглощения K_λ рассчитывается по формуле:

$$k_\lambda = -\frac{1}{d} \ln \tau \quad (8),$$

где τ - коэффициент пропускания ($\tau = T (\%)/100$),

d - толщина образца в см (в нашем случае толщина кюветы $l = 1$ см).

На листе миллиметровой бумаги или в программе Excel строят спектр поглощения водного раствора медного купороса, то есть зависимость $k_\lambda = K_\lambda(\lambda)$. Из полученной зависимости определите длину волны, соответствующую положению максимуму полосы поглощения.

*Определение коэффициента молярной экстинкции
иона Cu^{2+} в растворе CuSO_4*

Полосы поглощения наблюдаемые в спектре поглощения CuSO_4 , обусловлены ионами Cu^{2+} . Интенсивность полос поглощения зависит от концентрации красящих ионов и их коэффициента молярной экстинкции. Согласно закону Бугера - Ламберта - Бера:

$$K = \varepsilon \times C \quad (9),$$

где $C \left[\frac{\text{моль}}{\text{литр}} \right]$ - концентрация растворенного вещества,
 $\varepsilon \left[\frac{\text{см}^{-1} \cdot \text{литр}}{\text{моль}} \right]$ - коэффициент молярной экстинкции.

Таким образом - ε , по сути, удельная поглощательная способность вещества.

Для определения коэффициента молярной экстинкции постройте график зависимости коэффициента поглощения (K) в максимуме полосы поглощения (при λ_{max}) от концентрации Cu^{2+} .

Измерьте величину коэффициента поглощения K в максимуме полосы поглощения двухвалентной меди (λ_{max}) в диапазоне концентраций 0 - 0,20 моль/литр, например, при пяти различных концентрациях (можно взять, например, 0,20; 0,15; 0,10; 0,05; 0,025, 0,00 моль/литр). Химическая формула медного купороса, используемого в работе: $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.

Для этого приготовьте соответствующие растворы медного купороса в дистиллированной воде. Рекомендуется сначала приготовить раствор с концентрацией 0,20 моль/литр в количестве 20 миллилитров, а затем разбавлять его дистиллированной водой до следующих концентраций. Объем кюветы примерно 5 мл.

Обработка полученных результатов. По полученным значениям K и C требуется построить зависимость $K = K(C)$, которая в соответствии с законом Бугера - Ламберта - Бера, должна иметь линейный характер. Для построения прямой воспользуйтесь методом наименьших квадратов. Коэффициенты a и b в уравнение $y = ax + b$ определяются из выражений:

$$a = \frac{\left(\sum_{i=1}^n x_i \cdot \sum_{i=1}^n y_i - n \sum_{i=1}^n x_i \cdot y_i \right)}{\left[\left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2 - n \sum_{i=1}^n x_i^2 \right]} \quad (10),$$

$$b = \frac{\left(\sum_{i=1}^n x_i^2 \cdot \sum_{i=1}^n y_i - \sum_{i=1}^n x_i y_i \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2 \right)}{\left[\left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2 - n \sum_{i=1}^n x_i^2 \right]} \quad (11),$$

где y_i – измеренные значения коэффициента поглощения K_λ ;
 x_i – концентрация ионов меди;
 n - число измерений.

Дисперсия величин a и b :

$$S_a^2 = \frac{S^2 \cdot n}{\left[n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2 \right]} \quad (12),$$

$$S_b^2 = \frac{S_n^2 \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2}{\left[n \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2 \right]} \quad (13),$$

$$\text{где } S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n [y_i - y(x)]^2}{(n-2)} \quad (14).$$

Полученное значение коэффициента a в уравнении $y = ax + b$ и есть искомое значения коэффициента молярной экстинкции ϵ для иона Cu^{2+} в максимуме полосы поглощения. Определите концентрацию ионов Cu^{2+} в растворе медного купороса, спектр пропускания которого был измерен в начале данной работы.

Выводы по результатам выполненной работы.

Лабораторная работа № 4.

Спектрофотометрическое определение перманганата калия и дихромата калия при совместном присутствии

Цель работы:

1. Отработать навыки проведения спектрофотометрического анализа.
2. Определить массу KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в растворе спектрофотометрическим методом.

Оборудование: спектрофотометр, кюветы на 1 см, мерные колбы на 100 мл, пипетки градуированные на 5 мл, мерные цилиндры на 5 мл.

Реактивы: стандартный 0,01 М раствор KMnO_4 , стандартный 0,05 М раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 2 н раствор H_2SO_4 , анализируемый раствор.

Ионы MnO_4^- и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ интенсивно окрашены и поглощают свет в видимой области спектра (рис. 7). Значения их молярных коэффициентов поглощения ϵ в области максимального поглощения достаточно велики, что позволяет проводить определение каждого иона по собственному поглощению, без перевода в окрашенные соединения.

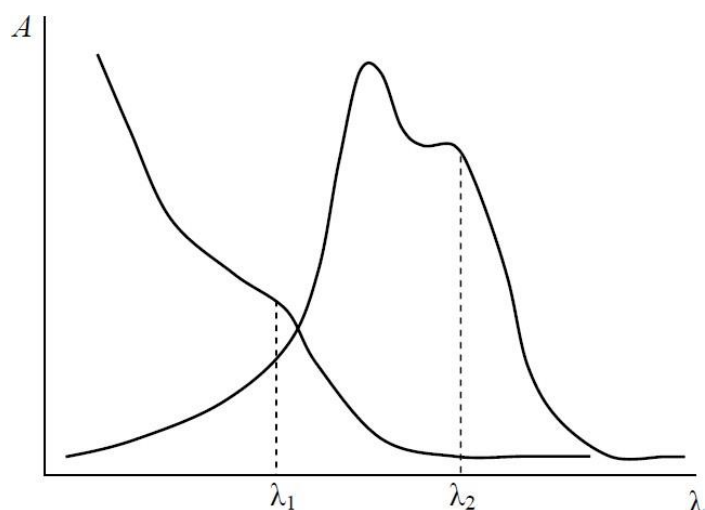


Рис. 7. Вид спектров поглощения KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Определение перманганат- и дихромат-ионов при совместном присутствии основано на законе аддитивности светопоглощения. Поскольку их спектры накладываются не полностью, то систему уравнений можно упростить. С этой целью, для измерений оптической плотности анализируемой смеси необходимо выбрать длины волн λ_1 и λ_2

так, чтобы при λ_1 хорошо поглощали свет оба вещества, а при λ_2 – только KMnO_4 .

Тогда можно записать:

$$A_{\lambda_1} = A(\text{KMnO}_4, \lambda_1) + A(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \lambda_1) = \\ = \varepsilon(\text{KMnO}_4, \lambda_1) \times l \times C(\text{KMnO}_4) + \varepsilon(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \lambda_1) \times l \times C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \quad (15),$$

$$A_{\lambda_2} = A(\text{KMnO}_4, \lambda_2) = \varepsilon(\text{KMnO}_4, \lambda_2) \times l \times C(\text{KMnO}_4) \quad (16).$$

Для выбора длин волн λ_1 и λ_2 , а также для расчета значений ε при выбранных длинах волн отдельно готовят стандартные растворы каждого вещества и измеряют их оптические плотности при различных длинах волн (спектры поглощения). Для повышения точности определения измерения проводятся относительно раствора сравнения, содержащего все компоненты, кроме анализируемых.

Выполнение работы.

Приготовление разбавленных стандартных растворов KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. В мерную колбу вместимостью 100 мл пипеткой внести 5 мл исходного стандартного 0,01 М раствора KMnO_4 и с помощью мерного цилиндра добавить 5 мл раствора H_2SO_4 . Раствор довести до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать. Рассчитать концентрацию приготовленного раствора. Аналогично приготовить разбавленный стандартный раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ из исходного 0,05 М раствора.

Для приготовления раствора сравнения в мерную колбу вместимостью 100 мл внести 5 мл раствора H_2SO_4 , довести объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать.

Получение спектров поглощения. Заполнить одну кювету раствором сравнения, вторую – приготовленным стандартным раствором KMnO_4 , третью – приготовленным стандартным раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (предварительно ополоснуть кюветы заливаемыми растворами).

Поместить кювету с раствором сравнения в ближнюю ячейку (№ 1) кюветного отделения спектрофотометра, кювету со стандартным раствором KMnO_4 – в ячейку № 2, кювету со стандартным раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – в ячейку № 3. Произвести измерения оптической плотности в диапазоне длин волн 350-600 нм, полученные значения оптической плотности занести в таблицу 4.

Таблица 4

Данные для построения спектров поглощения KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

λ , нм	A KMnO_4	A $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
350		
360		
...		
600		

По полученным данным построить графики в координатах $A(D) - \lambda$ (оба графика в одной системе координат). Выбрать длины волн λ_1 и λ_2 и рассчитать значения ε для KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при выбранных длинах волн. Результаты занести в таблицу 5.

Таблица 5

Значения молярных коэффициентов поглощения KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Вещество	ε_{λ_1}	ε_{λ_2}
KMnO_4		
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$		

Проведение анализа. К полученному анализируемому раствору добавить 5 мл раствора H_2SO_4 , довести до метки дистиллированной водой и тщательно перемешать.

Заполнить четвертую кювету анализируемым раствором (предварительно ополоснуть ее этим раствором), протереть фильтровальной бумагой рабочие грани кюветы.

Поместить кювету в ячейку № 4 кюветного отделения спектрофотометра. Измерить оптическую плотность при выбранных длинах волн относительно раствора сравнения.

Подставить полученные данные в систему уравнений (15) и (16) и рассчитать концентрации KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в анализируемом растворе (моль/л) и массу каждого вещества (г) в пробе по формулам:

$$m(\text{KMnO}_4) = C(\text{KMnO}_4) \times V_p - p_a \times M(\text{KMnO}_4) \quad (17),$$

$$m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = C(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \times V_p - p_a \times M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \quad (18).$$

Выводы по результатам выполненной работы.

Лабораторная работа № 5.

Спектрофотометрическое определение железа (III) и кобальта (II) при совместном присутствии

Цель работы:

1. Усовершенствовать навыки проведения спектрофотометрического анализа и работы на спектрофотометре.
2. Определить концентрацию и массу железа (III) и кобальта (II) в растворе спектрофотометрическим методом.

Оборудование: спектрофотометр, кюветы на 1 см, мерные колбы на 25 мл, пипетки градуированные на 5 мл, мерные цилиндры на 5 мл.

Реактивы: стандартный раствор соли железа (III) с Т (Fe^{3+}) = 0,02 мг/мл, стандартный раствор соли кобальта (II) с Т (Co^{2+}) = 0,01 мг/мл, 2 М раствор хлороводородной кислоты, 4 М раствор роданида калия (аммония), ацетон.

Определение основано на измерении оптической плотности роданидных комплексов солей железа (III) и кобальта (II) в водно-ацетатном растворе. В водных растворах ионы Fe (III) и Co (II) образуют с роданид ионами аквакомплексы переменного красного и розового цвета:



Спектры поглощения таких соединений имеют размытые максимумы, чаще всего накладывающиеся друг на друга, что приводит к получению невоспроизводимых результатов. В ацетоновых или водно-ацетоновых средах образуются роданидные комплексы $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]^0$ и $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ соответственно красного и синего цвета. По оптической плотности стандартных растворов этих соединений, измеренной на аналитической длине волны, вычисляют молярные коэффициенты поглощения, измеряют оптическую плотность анализируемого раствора и вычисляют содержание компонентов, используя закон аддитивности оптических плотностей.

Выполнение работы.

В мерных колбах вместимостью 25 мл готовят стандартные растворы комплексных соединений железа (III), кобальта (II) и раствор сравнения в соответствии с таблицей 6.

Таблица 6

Данные для приготовления растворов

№ колбы	V ст. раствора Fe ³⁺ , мл	V ст. раствора Co ²⁺ , мл	V раствора HCl, мл	V раствора NH ₄ SCN, мл	V раствора ацетона, мл
1	5.0	0	1.5	1	10
2	0	5.0	1.5	1	10
3	0	0	6.5	1	10

Стандартные растворы солей Fe³⁺, Co²⁺ и HCl отбирают с помощью пипетки, раствор NH₄SCN и ацетон с помощью цилиндров и доводят до метки дистиллированной водой.

Снимают спектры поглощения полученных растворов окрашенных веществ относительно раствора сравнения (в колбе №3) начиная с $\lambda = 400$ нм через 10 нм до $\lambda = 650$ нм. Полученные данные заносят в таблицу и строят график $A = f(\lambda)$. Выбирают аналитические длины волн и измеряют оптическую плотность исследуемого раствора. Для этого в мерную колбу, содержащую неизвестные количества Fe³⁺ и Co²⁺ прибавляют 1 мл 2 н раствора HCl, 1 мл 4М раствора NH₄SCN, 10 мл ацетона и доводят дистиллированной водой до метки. Полученные данные заносят в таблицу 7.

Таблица 7

Значения оптической плотности стандартных и анализируемых растворов

Растворы	λ_1 , нм	λ_2 , нм
Стандартный раствор соли Fe (III)	$A_{Fe^{3+}}(\lambda_1) =$	$A_{Fe^{3+}}(\lambda_2) =$
Стандартный раствор соли Co (II)	$A_{Co^{2+}}(\lambda_1) =$	$A_{Co^{2+}}(\lambda_2) =$
Анализируемый раствор (смесь Fe (III) и Co (II))	$A_{смеси}(\lambda_1) =$	$A_{смеси}(\lambda_2) =$

Вычисления.

1. Вычисляют молярную концентрацию стандартных растворов, находящихся в мерных колбах 1 и 2:

$$C_M = \frac{V_{\text{ст.р}} \times T_{\text{ст.р}} \times 1000}{V_{\text{м.к.}} \times M_r} \quad (19).$$

2. По значениям оптической плотности стандартных растворов для λ_1 и λ_2 вычисляют молярные коэффициенты поглощения этих комплексов, используя основной закон светопоглощения.

3. Составляют два уравнения аддитивности оптической плотности для контрольной задачи при выбранных длинах волн λ_1 и λ_2 . Решая совместно эти уравнения находят C (Fe^{3+}) и C (Co^{2+}) в моль/л, а затем массы Fe^{3+} и Co^{2+} в исследуемой пробе (мг).

Выводы по результатам выполненной работы.

Лабораторная работа № 6.

Спектрофотометрическое определение константы диссоциации фенолового красного

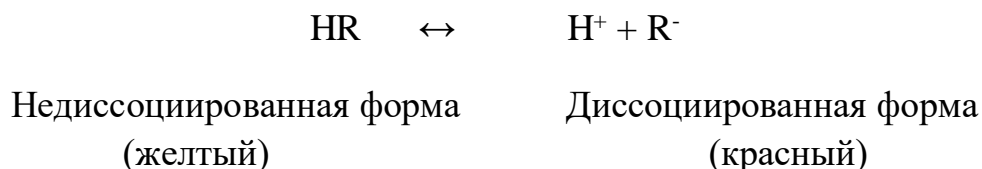
Цель работы:

1. Усовершенствовать навыки работы на спектрофотометре.
2. Спектрофотометрически определить константы диссоциации фенолового красного.

Оборудование: спектрофотометр, кюветы на 1 см, мерные колбы на 50 мл, пипетки градуированные на 5 мл, мерные цилиндры на 5 мл.

Реактивы: стандартный раствор фенолового красного с массовой долей $\omega = 0,1\%$, буферные растворы с $\text{pH} = 5; 6,0; 6,5; 7,0; 7,5; 8,0; 9,0; 10,0$.

Феноловый красный (фенолсульффталеин) - слабая органическая кислота используется как кислотно-основной индикатор. В кислой среде имеет желтую окраску, в щелочной - красную.



При увеличении рН раствора возрастает доля диссоциированной формы, при уменьшении рН – возрастает доля недиссоциированной формы фенолового красного. Таким образом, растворы с определенными значениями рН могут содержать смесь диссоциированной и недиссоциированной форм.

Для определения К_d фенолового красного снимают спектры поглощения при различных значениях рН. Выбирают аналитическую длину волны, при которой разность оптических плотностей различных форм реагента будет максимальной.

Для выбранной длины волны определяют оптические плотности недиссоциированной (A_{HR}), диссоциированной формы (A_{R^-}), смешанных форм ($A_{см}$) и строят график зависимости оптической плотности от рН.

Кривая имеет 3 участка: участок 1 в области небольших значений рН, где не происходит диссоциация, участок 3 в области высоких значений рН, где реагент находится в полностью диссоциированной форме и участок 2, где существует как недиссоциированные, так и диссоциированные формы фенолового красного.

Перпендикуляр, опущенный из середины участка 2 на ось абсцисс дает численное значение рН= рК.

Выполнение работы.

В восемь мерных колб вместимостью 50 мл помещают по 1 мл раствора фенолового красного, по 10 мл буферных растворов с соответствующими значениями рН и доводят до метки дистиллированной водой. Снимают спектры поглощения окрашенных растворов относительно дистиллированной воды в интервале от 400 до 700 нм и помещают результаты в таблицу 8.

Спектры поглощения фенолового красного

λ_1 , нм	A_{HR} , рН=5	Оптическая плотность						
		рН=6	рН=6,5	рН=7	рН=7,5	рН=8	рН=9	рН=10
400								
410								
420								
...								
700								

По величине ΔA выбирают аналитическую длину волны. Все значения оптической плотности при этой длине используют для построения графика зависимости $A = f(pH)$ и находят pK . Точные значения K_D и pK находят расчетным способом: для какого-либо значения рН, заданного преподавателем:

$$K = \frac{(A_{CM} - A_{HR})}{(A_{R-} - A_{CM})} [H^+] \quad (20),$$

$$pK = -\lg \frac{(A_{CM} - A_{HR})}{(A_{R-} - A_{CM})} + pH \quad (21).$$

Выводы по результатам выполненной работы.

Лабораторная работа № 7.

Спектрофотометрическое определение константы диссоциации тимолового синего

Цель работы:

1. Усовершенствовать навыки работы на спектрофотометре.
2. Спектрофотометрически определить константы диссоциации тимолового синего.

Оборудование: спектрофотометр, кюветы на 1 см, мерные колбы на 25 мл, стаканы химические на 50 мл.

Реактивы: 0,25% раствор тимолсульфопфталеина, 2 серии буферных растворов, имеющих следующие значения рН:

1 серия	1,0	1,2	1,5	1,7	2,3	2,9	4,5	7,6
2 серия	7,0	7,6	8,0	8,8	9,3	9,6	10,0	12,0

Тимоловый синий (тимолсульффталеин) является слабой двухосновной кислотой. При изменении кислотности его водных растворов и интервале значений рН от 1 до 10 их окраска меняется из красной в желтую при рН ≈ 2, что соответствует диссоциации по первой ступени; из желтой в синюю при рН = 8,3, что соответствует диссоциации по второй ступени:



Максимум поглощения различных форм (H_2R , HR^- , R^{2-}) находятся соответственно, при $\lambda = 555,425$ и 600 нм. Изучая спектры поглощения растворов тимолового синего, имеющих различные значения рН, в интервале 1-7 можно определить первую константу его диссоциации K_1 ; в интервале рН 7-10 – вторую константу K_2 .

Выполнение работы.

В 8 мерных колб вместимостью 25 мл помещают по 4 мл раствора тимолсульффталеина, добавляют по 10 мл каждого буферного раствора с определенным рН одной из приведенных выше серий, доводят объем до метки колбы дистиллированной водой и тщательно перемешивают. После чего снимают спектр поглощения приготовленных растворов на спектрофотометре и выбирают длину волны, при которой наблюдается наибольшее различие в оптических плотностях с изменением рН.

Измеряют на выбранной длине величины оптических плотностей для всех растворов и заносят результаты в таблицу 9.

Таблица 9

Спектры поглощения тимолового синего

λ_1 , нм	A_{HR} , рН= 1,0	Оптическая плотность						
		рН= 1,2	рН= 1,5	рН= 1,7	рН= 2,3	рН= 2,9	рН= 4,5	рН= 7,6
400								
410								
420								
...								
700								

λ_1 , нм	pH= 7,0	pH= 7,6	pH= 8	pH= 8,8	pH= 9,3	pH= 9,6	pH= 10,0	pH= 12,0
400								
410								
420								
...								
700								

По величине ΔA выбирают аналитическую длину волны. Все значения оптической плотности на этой длине волны используют для построения графика зависимости $A=f(pH)$ и находят pK .

Точное значение K_d и pK находят расчетным способом; для какого-либо значения pH, заданного преподавателем:

$$K = \frac{(A_{см} - A_{HR})}{(A_{R-} - A_{см})} [H^+] \quad (22),$$

$$pK = -\lg \frac{(A_{см} - A_{HR})}{(A_{R-} - A_{см})} + pH \quad (23).$$

Выводы по результатам выполненной работы.

Лабораторная работа № 8.

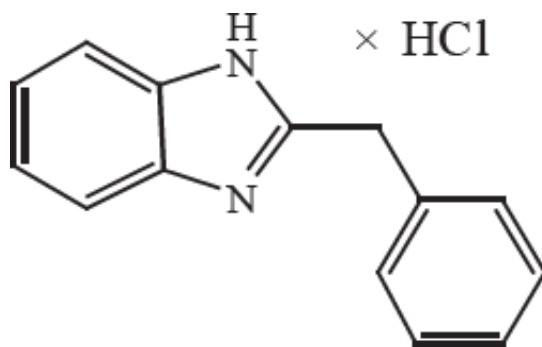
Количественное определение лекарственных веществ в многокомпонентных лекарственных препаратах

Цель работы:

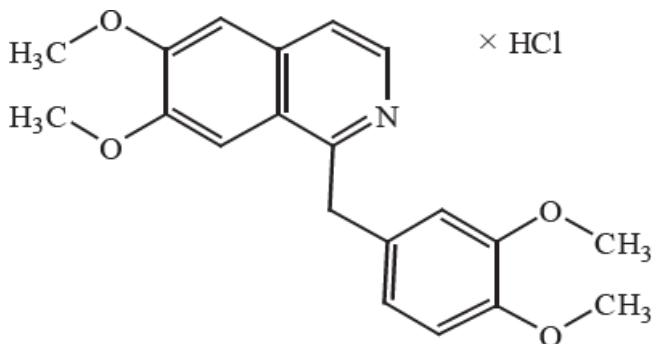
1. Закрепить навыки проведения спектрофотометрического анализа.
2. Провести количественное определение методом спектрофотометрии двухкомпонентной смеси лекарственных веществ с наложением спектров поглощения.

Оборудование: спектрофотометр, кюветы на 1 см, мерные колбы на 100 мл, аналитические весы, фарфоровая ступка, пипетки.

Реактивы: 0,01 М раствор соляной кислоты, таблетки папаверина гидрохлорида - 0,04 г, таблетки дибазола - 0,02 г, анализируемый раствор (смесь).



Дибазола гидрохлорид
(2-бензилбензимидазола гидрохлорид)



Папаверина гидрохлорид
(6,7-диметокси-1-(3,4-димет-оксибензил)- изохинолина гидрохлорид)

Метод основан на *законе аддитивности* оптической плотности. Гидрохлориды папаверина и дибазола поглощают свет в УФ-области. Их спектры поглощения перекрываются частично, поэтому выбирают одну длину волны, при которой нет поглощения света одним компонентом, и вторую длину волны, при которой поглощают свет оба компонента смеси.

Выполнение работы.

1. *Приготовление стандартных растворов.* Взвешивают таблетки папаверина и дибазола гидрохлоридов. Рассчитывают массу навесок папаверина и дибазола гидрохлоридов для приготовления 100 мл 0,025 % рабочих растворов с учетом того, что каждая таблетка папаверина гидрохлорида содержит 0,04 г действующего вещества, а дибазола —

0,02 г. Полученные навески количественно переносят в две отдельные колбы вместимостью по 100 см³, растворяют в 0,01 М растворе HCl и доводят раствором соляной кислоты до метки. Далее из рабочих растворов получают серии стандартных растворов с содержанием папаверина и дибазола гидрохлоридов по 0,00010 %, 0,00015 % и 0,00020 %, доводя до метки 0,01 М раствором HCl.

2. *Получение спектров поглощения дибазола и папаверина гидрохлоридов.* Для растворов дибазола и папаверина гидрохлоридов с концентрацией 0,00015 % снимают спектры поглощения в интервале длин волн от 260 до 325 нм с шагом 5 нм. В качестве раствора сравнения используют 0,01 М раствор HCl. Полученные данные заносят в таблицу 10.

Таблица 10

Результаты регистрации спектров поглощения папаверина и дибазола гидрохлоридов, $C = 0,00015 \%$

λ , нм	$A_{\text{пап}}$	$A_{\text{диб}}$
260		
265		
270		
...		
325		

По данным таблицы 10 на одном графике строят спектры поглощения папаверина и дибазола гидрохлоридов в координатах $A - \lambda$. Отмечают на спектре $\lambda_1 = 275$ нм и $\lambda_2 = 310$ нм. При 275 нм наблюдают поглощение света обоими компонентами смеси, при 310 нм поглощением дибазола гидрохлорида можно пренебречь.

3. *Измерение оптической плотности стандартных и анализируемого растворов.* Проводят измерение оптической плотности стандартных растворов папаверина гидрохлорида при двух длинах волн $\lambda_1 = 275$ нм и $\lambda_2 = 310$ нм, стандартных растворов дибазола гидрохлорида — при $\lambda_1 = 275$ нм и анализируемого раствора — при двух длинах волн. Полученные данные заносят в таблицу 11.

Результаты измерения оптической плотности стандартных и анализируемого растворов

С, %	Стандартные растворы			Анализируемый раствор	
	Папаверина гидрохлорид		Дибазола гидрохлорид	275 нм	310 нм
	275 нм	310 нм	275 нм		
0,00010					
0,00015					
0,00020					

4. *Вычисление результатов.* Определяют содержание папаверина гидрохлорида и дибазола гидрохлорида в анализируемой смеси двумя способами:

А. Расчетный метод (метод удельного коэффициента)

В соответствии с законом аддитивности для любой выбранной длины волны поглощение смеси суммируется из поглощения папаверина гидрохлорида ($A_{\text{пап}}$) и поглощения дибазола гидрохлорида ($A_{\text{диб}}$):

$$\Sigma A^{\lambda} = A_{\text{пап}}^{\lambda} + A_{\text{диб}}^{\lambda} \quad (24).$$

Для вычисления двух неизвестных достаточно составить два уравнения, выражающих суммарную оптическую плотность раствора при двух выбранных нами длинах волн. Уравнения в этом случае имеют вид:

$$\text{при } \lambda_1 = 275 \text{ нм: } \Sigma A^{\lambda_1} = E_{\text{пап}}^{\lambda_1} \times C_{\text{пап}} \times l + E_{\text{диб}}^{\lambda_1} \times C_{\text{диб}} \times l \quad (25),$$

$$\text{при } \lambda_2 = 310 \text{ нм: } \Sigma A^{\lambda_2} = E_{\text{пап}}^{\lambda_2} \times C_{\text{пап}} \times l \quad (26).$$

По формуле $E = \frac{A}{C \times l}$ (27) рассчитывают удельные коэффициенты поглощения папаверина и дибазола гидрохлоридов ($E_{\text{пап}}^{\lambda_1}$, $E_{\text{пап}}^{\lambda_2}$, $E_{\text{диб}}^{\lambda_1}$) по данным измерений оптических плотностей двух стандартных растворов.

Примечание: удельные коэффициенты поглощения при одной и той же длине волны для одного и того же вещества должны быть величиной постоянной и не зависеть от концентрации. Для расчета используют усредненные величины.

Далее для вычисления концентрации папаверина и дибазола гидрохлоридов в исследуемом растворе решают систему линейных уравнений, приведенных выше.

Б. Метод градуировочных графиков

По результатам измерений оптических плотностей стандартных растворов папаверина и дибазола гидрохлоридов строят градуировочные графики (рис. 8 и 9). По графику (рис. 8) определяют концентрацию ($C, \%$) папаверина гидрохлорида, соответствующую его содержанию в анализируемом растворе.

Разность между суммарной оптической плотностью и оптической плотностью папаверина гидрохлорида при 310 нм, определенной по графику (рис. 8), дает значение оптической плотности дибазола гидрохлорида при длине волны 275 нм. По этому значению находят содержание дибазола гидрохлорида в анализируемом растворе (рис. 9).

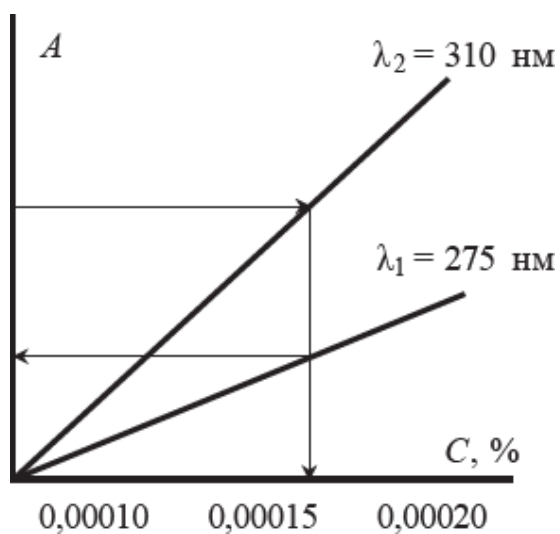


Рис. 8. Градуировочные графики для папаверина гидрохлорида

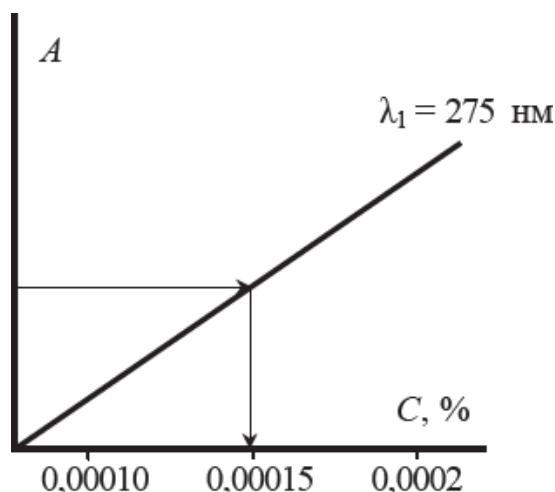


Рис. 9. Градуировочный график для дибазола гидрохлорида

Выводы по результатам выполненной работы.

Лабораторная работа № 8.

Определение молибдена в стали по поглощению в ультрафиолетовой области спектра

Цель работы:

1. Закрепить навыки снятия спектра поглощения и выбора длины волны.
2. Определить молярный коэффициент поглощения и массовую долю молибдена в стали.

Оборудование: спектрофотометр, кюветы на 1 см, весы аналитические, водяная баня, колбы мерные на 100 и 500 мл, пипетки, воронки, стаканы, фарфоровые чашечки, фильтровальная бумага.

Реактивы: молибдат аммония – кристаллический, 20 % раствор NaOH, соляная и серная кислоты – конц.

Для растворения стали, содержащей в своем составе примесь молибдена, применяют смесь концентрированных хлороводородной и азотной кислот, при этом образуются соединения молибдена (VI). Максимум поглощения молибдена (VI) расположен примерно в области

$\lambda = 230$ нм. Это дает возможность определять молибден в растворе спектрофотометрическим методом в ультрафиолетовой области спектра. Концентрацию молибдена устанавливают по значению молярного коэффициента поглощения раствора.

Выполнение работы.

Приготовление эталонного раствора. На аналитических весах отвешивают 0,2 г молибдата аммония марки «х. ч.» и помещают его в мерную колбу емкостью 500 мл; растворяют в воде, доводят водой до метки и перемешивают. Молярная концентрация такого раствора равна 0,0003236 моль/л.

Пипеткой отбирают 20 мл полученного раствора, переносят в мерную колбу емкостью 200 мл, прибавляют 4 мл 20% раствора NaOH, доводят водой до метки и перемешивают. Молярная концентрация полученного раствора равна 0,00032362 моль/л.

Определение молярного коэффициента поглощения. Определяют оптическую плотность полученного эталонного раствора при $\lambda = 230$ нм, применяя кварцевую кювету длиной 1 см. Нулевой раствор готовят следующим образом: в мерную колбу емкостью 200 мл помещают 4 мл 20% раствора NaOH и разбавляют водой до метки. Оптическую плотность эталонного раствора определяют на спектрофотометре. Измерения проводят 3 раза и берут среднее арифметическое полученных результатов. По полученным значениям оптической плотности эталонного раствора вычисляют молярный коэффициент поглощения раствора молибдена (VI).

Методика определения. Отвешивают на аналитических весах 0,4 г стали, содержащей 2—3% молибдена. Навеску растворяют в фарфоровой чашке в хлористоводородной кислоте, к которой добавляют 1—2 мл концентрированной HNO_3 . Смесь выпаривают досуха на водяной бане, остаток растворяют в воде, раствор фильтруют в мерную колбу емкостью 200 мл. Осадок промывают водой, собирая промывные воды в мерную колбу, доводят объем до метки водой и перемешивают. Из колбы отбирают пипеткой в стакан 20 мл раствора, прибавляют 5 мл 20% раствора NaOH и нагревают до кипения. Полученный осадок отфильтровывают и промывают водой, собирая фильтрат и промывные воды в другой стакан. Раствор фильтруют вновь в мерную колбу емкостью 200 мл. Фильтр промывают водой, собирая промывные воды в мерную колбу, доводят

водой до метки и перемешивают. Измеряют оптическую плотность полученного раствора при $\lambda = 230$ нм 3 раза и берут среднее арифметическое полученных результатов.

Расчет. Вычисляют концентрацию полученного раствора (моль/л) и количество молибдена. Зная содержание молибдена в исследуемой навеске, рассчитывают процентное его содержание (x) в стали по формуле:

$$X = \frac{g \times 100}{a} \quad (28),$$

где a — навеска стали.

Выводы по результатам выполненной работы.

Контрольные вопросы

1. Какую область электромагнитного излучения используют для анализа в УФ- и видимой областях спектра?
2. Какие электронные переходы осуществляются в этой области электромагнитного излучения?
3. На чем основаны абсорбционные фотометрические методы анализа?
4. В чем отличие фотоколориметрии от спектрофотоколориметрии?
5. Какое из соединений этанол или дихромат калия имеют поглощение в видимой области спектра? Почему?
6. Какие функциональные группы называют хромофорами, ауксохромами?
7. Сформулируйте основной закон фотометрии.
8. Какие величины измеряют в фотометрическом анализе, и в каких пределах они могут изменяться?
9. Какая область значений оптической плотности является оптимальной? Почему?
10. В чем физический смысл молярного коэффициента поглощения?
11. Каким образом выбирают светофильтр для

фотоколориметрических измерений?

12. Почему измерения необходимо проводить при монохроматическом свете?

13. От каких факторов и как зависят оптическая плотность и светопропускание?

14. Какой вид имеют кривые светопоглощения? В каких координатах их изображают?

15. Каковы причины отклонения от основного закона фотометрии?

16. Какое явление называют фотоэффектом? Для чего его используют в спектральных приборах?

17. Назовите основные этапы анализа в фотоколориметрии.

18. Как проводят качественный анализ в УФ-спектроскопии?

19. Какие прямые методы количественного анализа используют в фотоколориметрии?

20. Как проводят анализ многокомпонентных смесей?

21. В чем особенность метода дифференциальной фотоколориметрии?

22. Какой вид имеют кривые фотоэлектрического титрования? От чего он зависит?

23. Какие приборы используют для анализа в УФ- и видимой области спектра?

24. Для анализа каких веществ в пищевых продуктах используют спектрофотометрию?

УСТРОЙСТВО И ПРАВИЛА РАБОТЫ НА ОБОРУДОВАНИИ, ИСПОЛЬЗУЕМОМ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

1. Устройство и правила работы на фотометре



Рис. 10. Внешний вид фотометра КФК-3-01-"ЗОМЗ"

Фотометр выполнен в виде одного блока. На металлическом основании закреплены отдельные узлы, которые закрываются кожухом 2. Кюветное отделение закрывается крышкой 3. Ввод в световой пучок одной или другой кюветы осуществляется перемещением ручки 4 вперед или назад. Ручка 1 служит для поворота дифракционной решетки и установки требуемой длины волны. На передней панели фотометра расположены:
- жидкокристаллический графический индикатор 6, предназначенный для отображения режимов работы фотометра и результатов измерений;
- клавиатура 7.

Клавиатура фотометра состоит из 16 клавиш, предназначенных для выполнения следующих задач: выбора режима работы, ввода в память МПС цифровой информации, проведения измерений. Назначение клавиш.
“D” - многофункциональная: - выбор режимов работы в «прямой» последовательности (τ – КОЭФФИЦИЕНТ ПРОПУСКАНИЯ, А - ОПТИЧЕСКАЯ ПЛОТНОСТЬ, Сф - КОНЦЕНТРАЦИЯ ПО ФАКТОРУ, Сс1 - КОНЦЕНТРАЦИЯ ПО 1 СТ. Р-РУ, Сс6 - КОНЦЕНТРАЦИЯ ПО 6 СТ. Р-РАМ, КИНЕТИКА);

- просмотр введенных значений концентрации стандартных растворов и соответствующих им измеренных оптических плотностей в режиме измерения концентрации по 6 стандартным растворам.

“С” - выбор режимов работы в «обратной» последовательности.

“В” - многофункциональная:

- перевод МПС в режим ввода коэффициента факторизации, концентрации стандартных растворов;

- перемещение курсора вправо при работе в режиме ввода.

“А” - перемещение курсора влево при работе в режиме ввода.

“#” - многофункциональная:

- градуировка фотометра по “холостой пробе”;

- перевод МПС в режим измерений оптических плотностей стандартных растворов.

“0”, “1”, ..., “9” - ввод цифровой информации в память МПС.

“*” - многофункциональная:

- “,” - (“запятая”) при работе в режиме ввода цифровой информации в память МПС;

- включение МПС фотометра в режиме “КИНЕТИКА” при определении скорости изменения оптической плотности.

Вид фотометра с открытой крышкой кюветного отделения представлен на рисунке 11 А и 11 Б.

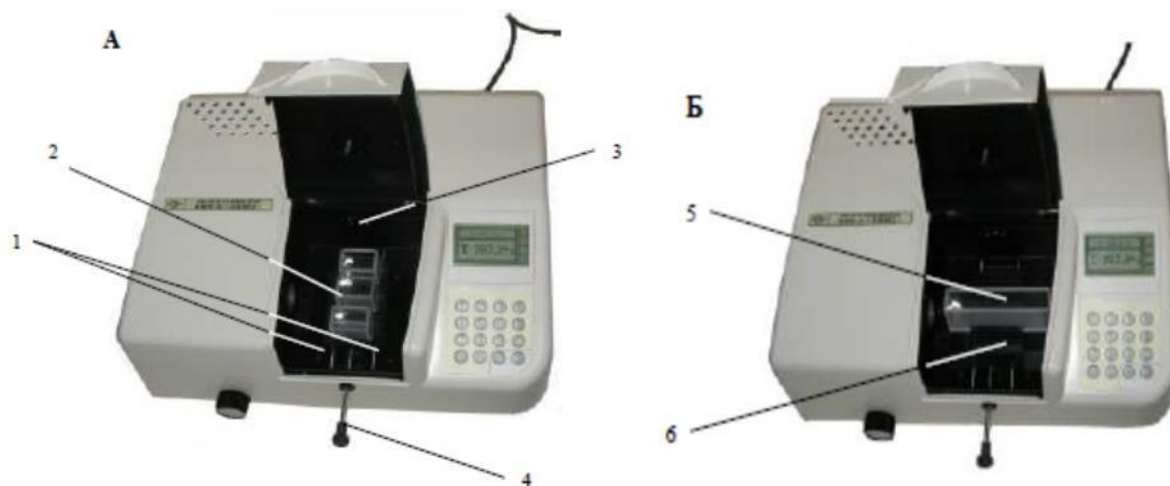


Рис. 11. Внешний вид фотометра с открытой крышкой кюветного отделения

Кюветное отделение представляет собой корпус, в котором установлен кюветодержатель на три кюветы, перемещающийся по направляющим 1 с помощью ручки 4. Кюветодержатель предназначен для установки кювет.

При выдвинутой ручке 4 – первое фиксированное положение – в световой пучок вводится кювета, установленная в дальнем гнезде. В среднем положении ручки – второе фиксированное положение – в пучок

вводится кювета, установленная в среднем гнезде. При вдвинутой ручке – третье фиксированное положение – в световой пучок вводится кювета, установленная в ближнем гнезде.

Подготовка фотометра к работе.

Включить тумблер “СЕТЬ”.

Подготовка фотометра к работе осуществляется в автоматическом режиме:

- на индикаторе отображается символ завода-изготовителя “ОАО “ЗОМЗ”, сообщение “ПРОГРЕВ ПРИБОРА” и показания времени (обратный отсчет), шифр фотометра;

- по истечении 1 минуты на индикаторе отображается надпись «Автоградуировка», при этом автоматически учитывается “нулевой отсчет”, включается источник излучения; на индикаторе отображается значение длины волны « λ =XXX.X nm» и показания таймера;

- по истечении 10 мин фотометр выдает звуковой сигнал готовности к работе и на индикаторе отображается надпись

- «ГОТОВ К РАБОТЕ ВВЕДИТЕ РЕЖИМ».

Фотометр готов к работе.

Порядок работы.

1. Для установления рабочего режима и обеспечения стабильной работы фотометр необходимо выдержать не менее 30 минут с момента включения.

2. При работе в диапазоне длин волн 315 – 450 нм перед измерениями фотометр необходимо выдерживать не менее 5 минут при закрытой крышке кюветного отделения.

Измерение коэффициента пропускания или оптической плотности.

1. Ручкой установки длин волн установить необходимую по роду измерений длину волны.

2. Установить в кюветное отделение кюветы с “холостой пробой” и исследуемым раствором. Кювету с “холостой пробой” установить в дальнее гнездо кюветодержателя, а кювету с исследуемым раствором - в ближнее (среднее) гнездо.

3. Ручку перемещения кювет максимально выдвинуть, установив кюветодержатель в фиксированное положение - при этом в световой пучок вводится кювета с “холостой пробой”. Закрывать крышку кюветного отделения.

4. Клавишей выбора режима “D” (“C”) выбрать режим измерения “ τ - КОЭФФИЦИЕНТ ПРОПУСКАНИЯ” (“A – ОПТИЧЕСКАЯ ПЛОТНОСТЬ”). Нажать клавишу “#”. На индикаторе должно отобразиться “ГРАДУИРОВКА”, через 3-5 с данная надпись исчезает и вместо нее отображается “ИЗМЕРЕНИЕ”, “ $\tau = 100,0 \pm 0,2 \%$ ” (“A = 0,000 \pm 0,002”).

5. Если значение “100” (“0,000”) отобразилось с большим отклонением, повторно нажать клавишу “#”.

6. Ручку перемещения кювет выдвинуть, установив кюветодержатель в крайнее (среднее) фиксированное положение. При этом в световой пучок вводится кювета с исследуемым раствором. На индикаторе отображается значение коэффициента пропускания в % (оптической плотности в Б) исследуемого раствора.

Операции по п. 2 – 6 повторить три раза. Значение коэффициента пропускания (оптической плотности) исследуемого раствора определяется как среднее арифметическое из полученных отсчетов.

Измерение концентрации вещества в растворе по фактору.

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

- выбрать длину волны;
- выбрать кювету;
- построить градуировочный график и определить значение коэффициента факторизации F;
- ввести значение F в память МПС;
- измерить концентрацию вещества.

Выбор длины волны.

Измерить оптические плотности исследуемого раствора в диапазоне длин волн поглощения излучения данным раствором.

Построить график зависимости оптической плотности данного раствора от длины волны излучения, откладывая по горизонтальной оси

значения длин волн в нм, по вертикальной - измеренные значения оптической плотности в Б.

Выбрать такой участок, где выполняются следующие условия:

- оптическая плотность имеет максимальную величину;
- ход кривой примерно параллелен горизонтальной оси, т.е. оптическая плотность слабо зависит от длины волны.

Длина волны, соответствующая этому участку, выбирается для измерения. Если второе условие не выполняется, то рабочая длина волны выбирается по первому условию.

Выбор кюветы.

Погрешность измерения оптической плотности зависит от измеряемой величины и достигает минимума при оптической плотности 0,4 Б. Поэтому при работе на фотометре рекомендуется путем соответствующего выбора длины рабочего слоя - рабочей длины кюветы - работать вблизи указанного значения оптической плотности, т.е. в диапазоне от 0,3 до 0,6 Б.

Построение градуировочного графика и определение коэффициента факторизации.

Приготовить ряд растворов исследуемого вещества с известными концентрациями, охватывающими область возможных изменений концентраций.

Для выбранной длины волны измерить оптические плотности всех растворов и построить градуировочный график, откладывая по горизонтальной оси известные концентрации, а по вертикальной - соответствующие им измеренные значения оптической плотности. По градуировочному графику для среднего значения концентрации С определить значение оптической плотности D. Рассчитать коэффициент факторизации F по формуле $F = \frac{C}{D}$

Измерение концентрации по фактору.

Нажатием клавиши “D” (“C”) выбрать режим измерений концентрации по фактору. При этом на индикаторе должно отобразиться “Сф -КОНЦЕНТРАЦИЯ ПО ФАКТОРУ”.

Нажать клавишу “В”. На индикаторе отображается надпись «ВВЕДИТЕ: Кф = 0.000»

При этом курсор находится в первом разряде значения Кф.

При помощи нажатий клавиши “В”, перемещающей курсор вправо, либо “А” , перемещающей курсор влево, и нажатия соответствующей цифровой клавиши ввести в память МПС значения коэффициента факторизации Кф.

Нажать клавишу “D” (“С”). Выбрать режим “Сф – КОНЦЕНТРАЦИЯ ПО ФАКТОРУ”.

Нажать клавишу “#”. На нижнем индикаторе отображается надпись “ГРАДУИРОВКА”. По окончании градуировки на индикаторе отображается «ИЗМЕРЕНИЕ: Сф = 0.000 ± 0.002»

Если значение “0.000” отобразилось с большим отклонением, повторно нажать клавишу “#”.

Ручку перемещения кювет вдвинуть в крайнее фиксированное положение, при этом в световой пучок вводится кювета с исследуемым раствором. На индикаторе отображается отсчет, соответствующий концентрации исследуемого раствора.

Операцию повторить три раза. Определить концентрацию исследуемого раствора как среднее арифметическое из полученных отсчетов.

Далее, заменяя кюветы с исследуемыми растворами, аналогично определять их концентрации.

Если при измерении концентрации по фактору в память МПС не было введено значение Кф, (Кф = 0.000), то при нажатии клавиши “#” (градуировка по «холостой пробе») на индикаторе отобразится надпись “ВВЕДИТЕ Кф” и через 3 - 5 с фотометр возвратится в режим измерения концентрации по фактору с отображением надписи “Сф - КОНЦЕНТРАЦИЯ ПО ФАКТОРУ”.

Измерение концентрации вещества в растворе по стандарту.

Измерение концентрации вещества в растворе по одному стандартному раствору.

В дальнейшем гнездо кюветодержателя установить кювету с “холостой пробой”, в среднее гнездо - кювету со стандартным раствором, в ближнее гнездо – кювету с исследуемым раствором. Закрыть крышку кюветного

отделения. Ручку перемещения кювет выдвинуть в крайнее фиксированное положение.

Нажатием клавиши “D” (“C”) выбрать режим измерения концентрации по одному стандартному раствору, при этом на индикаторе отображается надпись “Cс1 - КОНЦЕНТРАЦИЯ ПО 1 СТ. Р-РУ”.

Нажать клавишу “B”, при этом на индикаторе отображается надпись:

«Аст = 0.000

Сст = 0.000»

Ввести в память МПС значение концентрации стандартного раствора. Введенное значение концентрации стандартного раствора отображается на индикаторе, т.е. “Сст = X.XXX”.

Измерить оптическую плотность стандартного раствора. Для этого нажать клавишу “#” - градуировка по “холостой пробе” (ручка перемещения кювет в крайнем выдвинутом фиксированном положении). На индикаторе отображается надпись “ГРАДУИРОВКА”. По окончании градуировки на нижнем индикаторе отображается:

«ИЗМЕРЕНИЕ

Аст = 0.000».

Ручку перемещения кювет вдвинуть, установив в среднем фиксированном положении - в световой пучок вводится кювета со стандартным раствором. На индикаторе отображается значение оптической плотности стандартного раствора “Аст = X.XXX”.

Нажать клавишу “D” - на индикаторе отобразится значение измеренной оптической плотности стандартного раствора и значение концентрации стандартного раствора

«Аст = X.XXX

Сст = X.XXX».

Повторно нажать клавишу “D”. МПС фотометра выходит на режим измерения концентрации по одному стандартному раствору с отображением на индикаторе “Cс1 - КОНЦЕНТРАЦИЯ ПО 1 СТ. Р-РУ”.

Ручку перемещения кювет выдвинуть в крайнее фиксированное положение - в световой пучок вводится кювета с “холостой пробой”. Нажать клавишу “#”.

На индикаторе отображается “ГРАДУИРОВКА”. По окончании градуировки - надпись

«ИЗМЕРЕНИЕ

Cс1 = 0.000 ± 0.002».

Если значение “0.000” отобразилось с большим отклонением, повторно нажать клавишу “#”.

Ручку перемещения кювет вдвинуть в крайнее фиксированное положение - в световой пучок вводится кювета с исследуемым раствором. На индикаторе отображается значение концентрации исследуемого раствора

«ИЗМЕРЕНИЕ
Сс1 = X.XXX».

Операцию повторить три раза. Определить концентрацию исследуемого раствора как среднее арифметическое из полученных отсчетов.

Далее, заменяя кюветы с исследуемыми растворами, аналогично определять их концентрации.

Измерение концентрации по шести стандартным растворам.

Измерение концентрации вещества по шести стандартным растворам проводится, как правило, при нелинейной зависимости концентрации от оптической плотности.

В дальнейшем гнездо кюветодержателя установить кювету с “холостой пробой”, а в ближнее - с первым стандартным раствором. Ручку перемещения кювет выдвинуть в крайнее фиксированное положение - в световой пучок вводится кювета с “холостой пробой”.

Нажатием клавиши “D” (“C”) выбрать режим измерения по шести стандартным растворам с отображением на индикаторе надписи “Сс6 - КОНЦЕНТРАЦИЯ ПО 6 СТ. Р-РАМ”.

Нажать клавишу “B” - на нижнем индикаторе отображается надпись
«Аст1 = 0.000
Сст1 = 0.000»

Ввести в память МПС значение концентрации первого стандартного раствора. При этом на индикаторе отображается вводимое значение концентрации “Сст1 = X.XXX”.

Нажать клавишу “#”, на индикаторе отображается надпись “ГРАДУИРОВКА”. По окончании градуировки на индикаторе отображается надпись

«ИЗМЕРЕНИЕ - 1 СТ.Р.
Аст = 0.000» .

Ручку перемещения кювет вдвинуть в крайнее фиксированное положение - в световой пучок вводится кювета с первым стандартным раствором. На индикаторе отображается измеренное значение оптической плотности первого стандартного раствора “ $A_{ст} = X.XXX$ ”.

Нажать клавишу “D”. На индикаторе отображается значение оптической плотности и введенное значение концентрации первого стандартного раствора

« $A_{ст1} = X.XXX$
 $C_{ст1} = X.XXX$ ».

Градуировка по первому стандартному раствору завершена.

Кювету с первым стандартным раствором заменить кюветой со вторым стандартным раствором. Ручку перемещения кювет выдвинуть в крайнее фиксированное положение - в световой пучок вводится кювета с “холостой пробой”.

Нажать клавишу “D”. На нижнем индикаторе отображается

“ $A_{ст2} = 0.000$
 $C_{ст2} = 0.000$ ”.

Аналогично провести градуировку по второму, третьему, четвертому, пятому и шестому стандартным растворам.

Кювету с последним стандартным раствором заменить кюветой с исследуемым раствором. Ручку перемещения кювет выдвинуть в крайнее фиксированное положение - в световой пучок вводится кювета с “холостой пробой”.

Нажать клавишу “#”, на индикаторе отображается надпись “ГРАДУИРОВКА”. После завершения градуировки на индикаторе отображается

“ИЗМЕРЕНИЕ
 $C_{с6} = 0.000 \pm 0.002$ ”.

Если значение “0.000” отобразилось с большим отклонением, повторно нажать клавишу “#”.

Ручку перемещения кювет вдвинуть в крайнее фиксированное положение - в световой пучок вводится кювета с исследуемым раствором. На индикаторе отображается значение концентрации исследуемого раствора

“ИЗМЕРЕНИЕ
 $C_{с6} = X.XXX$ ”.

Операцию повторить три раза. Концентрацию исследуемого раствора определять как среднее арифметическое из полученных отсчетов.

Далее, заменяя кюветы с исследуемыми растворами, аналогично определять их концентрации.

Определение скорости изменения оптической плотности раствора.

Выбрать режим измерения активности последовательным нажатием клавиши “D” (“C”). При этом на индикаторе отображается надпись “КИНЕТИКА”.

Нажать клавишу “A” - на индикаторе отображается надпись

«ВВЕДИТЕ:

t кинетики = X мин»

Ввести время t мин проведения кинетических измерений, для этого нажать одну из цифровых клавиш. Время t мин может принимать значения 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 минут.

Нажать клавишу “D” - на индикаторе отображается надпись “КИНЕТИКА”, одновременно время t мин вводится в память.

Нажать клавишу “B” - на индикаторе отображается надпись

«Актив. = X.XXX

K = X.XXX»

Нажать клавишу “A” - на индикаторе во второй строке в первом разряде появляется курсор. Ввести значение априорного коэффициента K нажатием цифровых клавиш. При этом положение “запятой” определяется нажатием клавиши “*”.

Нажать клавишу “D” - на индикаторе отображается надпись

«Актив. = X.XXX

K = X.XXX».

При этом курсор в нижней строке исчезает. Ввод «K» завершен.

Нажать клавишу “D” - на нижнем индикаторе отображается надпись “КИНЕТИКА” - фотометр готов к измерению активности.

Нажать клавишу “#” - на индикаторе отображается надпись “ГРАДУИРОВКА”. Данная надпись через 3 - 5 с исчезает и на индикаторе отображается

«Нажмите - *

A = 0.000 ± 0.002».

Градуировка завершена.

Установить ручку перемещения кювет в крайнее правое положение – в световой пучок вводится кювета с исследуемым раствором.

Нажать клавишу “*” - фотометр производит измерение активности с отображением результатов хода реакции через временной интервал 15 с. При этом на нижнем индикаторе отображается:

- на верхней строке - текущее время реакции;
- на нижней строке - активность за временной интервал $dt = 15$ с
« t = XX:XX
dA/dt = X.XXX».

По истечении времени t мин измерение активности завершается и на индикаторе отображается измеренное значение активности и введенное значение априорного коэффициента K:

«Актив. = X.XXX
K = X.XXX».

2. Устройство и правила работы на спектрофотометре



Рис. 12. Внешний вид спектрофотометра ПЭ-5400ВИ:

1 - ручка перемещения кювет;

2 - крышка кюветного отделения; 3 - панель управления

На панели управления спектрофотометра расположен жидкокристаллический графический индикатор и кнопки, с помощью которых производится управление работой прибора (рис. 34).



Рис. 13. Панель управления спектрофотометра ПЭ-5400ВИ

Функции кнопок управления:

РЕЖИМ – выбор режима работы;

МЕНЮ – вызов меню вспомогательных функций;

ПЕРЕХОД λ – вызов процедуры установки длины волны;

НОЛЬ – калибровка нуля (установка 0,000 А/100,0 %Т);

ПЕЧАТЬ/УДАЛИТЬ – посылка текущих значений λ , А и Т в ПК через последовательный порт/работа с таблицей результатов измерений;

ВВОД/СТАРТ – подтверждение выбора/запись в память результата измерения;

ОТМЕНА/СТОП – отмена выбора/прекращение записи в память результатов измерений;

▲, ▼ – увеличить (уменьшить)/выбор значения, функции.

Существует четыре режима работы прибора:

А – измерение оптической плотности;

Т – измерение пропускания, %;

С – определение концентрации С;

F – ввод коэффициентов расчётного уравнения (К и В).

Выбор нужного режима производится последовательными нажатиями кнопки **РЕЖИМ**. Индикация текущего режима осуществляется подсвечиванием соответствующего буквенного обозначение в нижней строке дисплея (рис. 14).

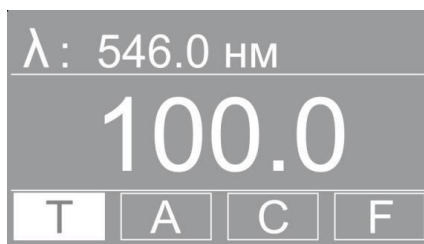


Рис. 14. Режим измерения пропускания

Порядок работы.

Общие положения при измерениях.

Используемые для измерений кюветы, имеющие одинаковую рабочую длину, должны иметь одинаковую оптическую плотность и одинаковое пропускание при заполнении одним раствором;

перед каждым измерением рабочие поверхности кювет должны тщательно протираться спиртоэфирной смесью или другой жидкостью, не оставляющей следов на стекле;

при установке кювет в кюветодержатель нельзя касаться пальцами рабочих участков поверхностей (ниже уровня жидкости в кювете);

наличие загрязнений или капель раствора на рабочих поверхностях кюветы приводит к получению неверных результатов измерений;

жидкость наливается в кюветы примерно на $3/4$ высоты кюветы, т.к. в противном случае наблюдается затекание жидкости по углам;

рекомендуется закрывать кюветы крышками.

Подготовка кювет.

1. Подготовка кюветы с раствором сравнения.

Раствор сравнения (холостой раствор, контрольный раствор) – раствор, по отношению к которому производятся измерения.

Промойте кювету дистиллированной водой или растворителем. Наполнив чистую кювету дистиллированной водой или другим растворителем, являющимся раствором сравнения, протрите кювету с наружной стороны салфеткой, чтобы удалить отпечатки пальцев или капли жидкости. Для удаления пыли рекомендуется использовать беличью кисточку.

2. Подготовка кюветы с исследуемым раствором.

Промойте вторую чистую кювету изнутри небольшим количеством исследуемого раствора для анализа. Наполните кювету исследуемым раствором и оботрите ее салфеткой снаружи.

3. Размещение кювет в кюветном отделении.

Кюветы в кюветодержателе можно располагать, не ухудшая метрологических характеристик, в шахматном порядке. Это значительно облегчает процесс установки кювет в кюветодержателе.

Включение спектрофотометра.

Убедитесь, что в кюветном отделении на пути светового пучка ничего не установлено, и крышка кюветного отделения закрыта. Включите спектрофотометр с помощью сетевого выключателя, расположенного на задней панели прибора. Раздастся звуковой сигнал и на дисплее начинает отображаться ход процедуры самодиагностики. Процедура длится около 50 секунд. По ее завершении на дисплее появляется надпись «Прогрев... Пропуск – люб. кнопка» и отображается время, оставшееся до завершения прогрева. По истечении времени прогрева или при нажатии любой кнопки на дисплее отображается надпись «Подождите...», в это время прибор восстанавливает настройки длины волны и режима измерения, действовавшие в момент его выключения. Затем спектрофотометр переходит в режим измерения и автоматически выполняет процедуру калибровки нуля (0,000 А/100,0 %Т).

Примечание:

Для прогрева прибора требуется 20 минут с момента включения. При необходимости быстро начать работу можно прервать ожидание прогрева нажатием любой кнопки, но следует учесть, что недостаточно прогретый прибор может не полностью обеспечивать заявленные метрологические характеристики.

Во время выполнения самодиагностики кюветное отделение прибора должно быть пустым. В это время также не следует открывать крышку кюветного отделения.

Установка длины волны.

Для установки рабочей длины волны нажмите кнопку **ПЕРЕХОД λ**. На дисплее отобразится окно ввода нового значения длины волны.

Ввод значения осуществляется изменением значения каждого знакоместа числа, отображаемого в нижней строке дисплея. Изменяемое

знакоместо подсвечивается белым маркером. Перемещение маркера производится с помощью кнопок \blacktriangleleft λ (МЕНЮ) и λ \blacktriangleright (НОЛЬ). Изменение значения выбранного знакоместа производится прокруткой значений кнопками \blacktriangle и \blacktriangledown .

Для установки введённого значения длины волны нажмите кнопку **ВВОД/СТАРТ**. После того, как длина волны была изменена, прибор автоматически возвращается в режим измерения. Для отмены изменений и возврата в режим измерения нажмите кнопку **ОТМЕНА/СТОП**.

Калибровка нуля оптической плотности.

Если по каким-либо причинам значение нуля оптической плотности не откалибровано на установленной длине волны, то при закрытой крышке кюветного отделения поместите кювету с раствором сравнения на пути светового пучка и нажмите кнопку **НОЛЬ** для установки 0A/100%T. На дисплее должно высветиться значение 0,000. Если это не так, повторите данный шаг еще раз.

Режим измерения оптической плотности – А.

Используя кнопку **РЕЖИМ**, перейдите в измерения оптической плотности А. В этом режиме на дисплее высвечивается установленное значение длины волны и измеренное значение оптической плотности.

В этом режиме доступны следующие функции:

- измерение на текущей длине волны оптической плотности объекта, установленного в кюветное отделение;
- изменение длины волны;
- калибровка (установка нуля) оптической плотности;
- запись значений измеренной оптической плотности в память прибора в виде таблицы последовательных измерений;
- вывод значений измеренной оптической плотности через последовательный порт в компьютер;
- переход в меню настроек прибора, в частности, для выполнения компенсации темнового тока.

Измерение оптической плотности объекта, установленного в кюветное отделение.

1. В ячейки кюветодержателя установите кюветы с исследуемым раствором и кювету с раствором сравнения. Закройте крышку кюветного отделения.

2. Не открывая кюветного отделения, ручкой для перемещения кюветодержателя подведите в рабочую зону кювету с раствором сравнения.

3. При необходимости установите длину волны. В этом случае следующую операцию можно пропустить, так как при установке длины волны обнуление выполняется автоматически.

4. Нажатием кнопки **НОЛЬ** откалибруйте нулевое значение оптической плотности по раствору сравнения. Если отображаемое значение отличается от величины 0,000 более чем на 0,001, повторите обнуление.

5. Не открывая кюветного отделения, ручкой для перемещения кюветодержателя подведите в рабочую зону кювету с исследуемым раствором. Зафиксируйте отображаемое на дисплее значение оптической плотности.

6. Откройте крышку кюветного отделения и выньте кюветы с пробой и кювету сравнения.

7. Если необходимо протестировать ту же пробу, но с другой длиной волны, повторите п.п. 2-5 для каждой требуемой длины волны.

Режим измерения пропускания - Т

Используя кнопку **РЕЖИМ**, перейдите в режим измерения пропускания Т.

Работа в данном режиме полностью аналогична работе в режиме измерения оптической плотности, только вместо значения нуля 0,000 А будет фигурировать 100,0%Т.

Режим измерения с расчётом концентрации по стандартным образцам - С

1. Установите требуемую длину волны.

2. При необходимости откалибруйте прибор с установленной по ходу луча кюветой с раствором сравнения.

3. Используя кнопку **РЕЖИМ** перейдите в режим С. На дисплее отобразится меню работы с градуировками.

В данном меню доступны следующие функции:

- создать градуировку;
- загрузить градуировку;
- удалить градуировку.

Работа в данном режиме осуществляется на установленной ранее длине волны, прибор должен быть откалиброван. В рабочей зоне прибора должна находиться кювета с раствором сравнения

Создать градуировку

В этом режиме можно построить градуировочную кривую с помощью образцовых растворов (от двух до девяти стандартных образцов).

1. Кнопками ▲ и ▼ установите маркер на пункт меню «Создать градуировку» и нажмите кнопку **ВВОД/СТАРТ**, на дисплее отобразится поле ввода количества стандартных образцов, используемых для градуировки.

2. Кнопками ▲ и ▼ установите необходимое количество образцов для градуировки и нажмите кнопку **ВВОД/СТАРТ**.

3. На дисплее отобразится поле ввода концентрации очередного образца. Курсор находится на первом нуле числового значения концентрации, состоящего из шести знакомест.

4. Используйте кнопки прокрутки ▲ и ▼ для задания первой цифры (от 0 до 9 или десятичный разделитель) и нажмите кнопку **ВВОД/СТАРТ** для подтверждения выбора, после чего курсор автоматически переместится на следующую позицию.

5. Значения позиций со второй по шестую можно также задать в диапазоне от 0 до 9 и десятичный разделитель. Присвойте значения этим позициям тем же путем, что и для первой.

6. По завершении набора значений всех шести знакомест нажмите кнопку **ВВОД/СТАРТ**. Прибор измерит текущий образец и перейдет к процедуре ввода значения концентрации следующего стандартного образца.

7. Повторите операции 3-6 для всех стандартных образцов, взятых для выполнения градуировки.

8. После набора концентраций и измерения выбранного числа образцов на экране будет построен градуировочный график, приведены коэффициент корреляции r и градуировочное уравнение, которое сохраняется в памяти прибора и будет доступно в режиме «Загрузить градуировку».

9. При повторном нажатии кнопки **ВВОД/СТАРТ** происходит переход к выполнению измерений с расчётом концентрации на основе выполненной градуировки. На дисплее отразится таблица формате <номер измерения>/<длина волны>/<концентрация>. Теперь в кюветное отделение следует поместить раствор сравнения и рабочие образцы и начать их измерение. В правом верхнем углу дисплея отображается текущее значение оптической плотности. При необходимости обнуление прибора производится нажатием кнопки **НОЛЬ** при установленном растворе сравнения без выхода из текущего режима.

10. При установке в рабочую зону измеряемого образца и последующем нажатии кнопки **ВВОД/СТАРТ** рассчитанное значение концентрации добавляется в таблицу и записывается в память прибора.

11. Для того чтобы закрыть таблицу и вернуться в режим измерения C , необходимо нажать кнопку **ОТМЕНА/СТОП**.

Режим измерения с расчётом концентрации по вводимым коэффициентам - F

Используя кнопку **РЕЖИМ**, перейдите в режим измерения F. На дисплее отобразится меню работы с коэффициентами.

В этом режиме доступны следующие функции:

- коэффициент K ;
- коэффициент B ;
- измерение.

Коэффициент K определяет наклон градуировочного графика.

1. Кнопками **▲** и **▼** установите маркер на пункт меню «Коэффициент K » и нажмите кнопку **ВВОД/СТАРТ**, на дисплее отобразится поле ввода значения коэффициента K .

2. Вводимое значение состоит из семи знакомест, первое из них определяет знак коэффициента. Используйте кнопки прокрутки **▲** и **▼** для установки значений и нажимайте кнопку **ВВОД/СТАРТ** для подтверждения выбора и перемещения курсора на следующую позицию.

3. По завершении набора всех знакомств ещё раз нажмите кнопку **ВВОД/СТАРТ**. Прибор запишет в память введённое значение и вернётся в меню работы с коэффициентами. При необходимости откорректировать значение коэффициента К вновь повторите операции 1-2.

4. Прервать операцию ввода значения коэффициента с отменой сделанных изменений и вернуться в меню работы с коэффициентами можно нажатием кнопки **ОТМЕНА/СТОП**.

Коэффициент В определяет смещение градуировочного графика относительно нуля

Ввод значения коэффициента В выполняется аналогично вводу коэффициента К с помощью пункта меню «Коэффициент В».

Измерение

Измерения с расчётом концентрации по заданным коэффициентам проводятся следующим образом.

Установите кнопками ▲ и ▼ маркер на пункт меню «Измерение» и нажмите кнопку **ВВОД/СТАРТ**, на дисплее отобразится текущее значение оптической плотности, рассчитанное значение концентрации и установленное значение длины волны. При изменении оптической плотности образца в кюветном отделении значение концентрации автоматически пересчитывается. Полученную градуировку можно использовать для определения концентрации неизвестных образцов. Для этого необходимо подвести в рабочую зону кювету с исследуемым раствором.

Измеренные значения концентрации могут быть записаны в память прибора с использованием таблицы измерений.

3. Устройство и правила работы на аналитических весах



Рис. 15. Общий вид аналитических весов типа HR-AG

Весовая камера исключает влияние потоков воздуха, защитное кольцо (от сквозняков), корпус весов, дверцы камеры (2 боковые и верхняя) открываются, чтобы положить груз; при считывании показаний должны быть закрыты. Чашка для взвешиваемого груза. Дисплей показывает результат измерения и сообщения о настройке, ошибках и пр. Уровень для выравнивания весов. Регулируемая опора.




Основные операции (режим взвешивания в граммах)

1. При необходимости поместите на чашку весов контейнер. Нажмите клавишу RE-ZERO для обнуления дисплея. Дисплей показывает 0.0000 g. (Позиция десятичной точки зависит от модели весов).
2. Поместите образец на чашку или в контейнер.
3. Дождитесь появления на дисплее индикатора стабилизации и ознакомьтесь с результатом взвешивания.
4. Снимите образец и контейнер с чашки весов.

Примечание

Для изменения единицы измерения нажмите клавишу MODE и выберите нужную единицу.

Символы дисплея

Клавиши	При нажатии	При нажатии и удержании
	<p>Включает/выключает дисплей. Индикатор режима ожидания появляется, когда выключается дисплей. Режим взвешивания активируется при включении дисплея. Эта клавиша доступна в любое время. Нажатие этой клавиши во время работы весов прерывает операцию и отключает дисплей.</p>	
	<p>В режиме взвешивания включает/выключает значение минимальной массы. В режиме счета или вычисления процентов выполняет вход в режим сохранения веса образца.</p>	<p>Вход в режим таблицы функций.</p>
	<p>Переключает единицы измерения, сохраненные в таблице функций.</p>	<p>Вход в режим настройки отклика.</p>
	<p>Отменяет операцию в режиме настроек. У моделей серии HR-AZG выполняет вход в режим калибровки с использованием встроенной массы. (Калибровка одним касанием)</p>	<p>Вход в режим калибровки.</p>
	<p>Вывод результатов измерения на принтер или ПК через серийный интерфейс RS-232C (в зависимости от настроек). Подтверждает операцию в режиме настроек.</p>	<p>Не работает при заводских настройках. При внесении изменений в таблицу функций: Вывод «Блок заголовка» и Блок окончания» отчета в формате GLP.</p>
	<p>Устанавливает нулевое значение дисплея.</p>	

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ УРОВНЯ ЗНАНИЙ ПО ДИСЦИПЛИНЕ

Атомная спектроскопия

1. Поясните следующие термины: стационарное состояние, энергетические уровни, основное (нормальное) состояние, возбужденное состояние, поглощение, испускание, фотон, длина волны, частота, волновое число, спектральная линия, интенсивность спектральной линии, заселенность энергетических уровней, спектр поглощения, спектр испускания.

2. Объясните происхождение спектров испускания (эмиссионных) и поглощения (абсорбционных) атомов, молекул, ионов, ядер с позиций квантовой теории.

3. Какими величинами характеризуются линии или полосы, наблюдаемые в спектрах испускания или поглощения?

4. Какие типы переходов в молекуле вызываются поглощением излучения: а) ультрафиолетового; б) видимого; в) инфракрасного?

5. Какой области спектра соответствует излучение с длиной волны: а) 703 нм; б) 11,5 см; в) 3,68 мкм; г) $9,25 \text{ \AA}$? Каким энергетическим переходам оно отвечает? Какие методы анализа основаны на этих переходах?

6. Какие энергетические уровни и переходы изучают: а) в атомной спектроскопии; б) молекулярной спектроскопии; в) ядерной спектроскопии?

7. Для каких систем характерно появление: а) линейчатых спектров; б) полосатых спектров?

8. Какой интервал длин волн отвечает оптическому спектральному диапазону?

9. Какие из указанных частиц имеют в спектре линии, а какие - полосы: K^+ , Na, CO, Ar, N_2 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, MnO_4^- , CH_3 ?

10. Рассчитайте частоту (Гц) и волновое число ν (см^{-1}), соответствующие каждой перечисленной ниже длине волны электромагнитного излучения: 1) 400 нм; 2) 17 \AA ; 3) 0,030 см; 4) $1,3 \cdot 10^{-7}$; 5) 6,1 мкм.

11. Рассчитайте длину волны (нм) и волновое число (см^{-1}) для каждой перечисленной ниже частоты электромагнитного излучения (Гц): 1) $1,97 \cdot 10^9$; 2) $4,75 \cdot 10^{13}$; 3) $6,23 \cdot 10^{15}$; 4) $9,56 \cdot 10^{19}$.

12. Согласно определению 13-й Генеральной конференции по мерам и весам 1 секунда равна 9 192 631 770 периодам излучения, соответствующего энергетическому переходу между двумя сверхтонкими уровнями изотопа ^{137}Cs . Рассчитайте частоту (Гц), волновое число (см^{-1}) и длину волны (нм, мкм) этого перехода.

13. Найдите волновые числа, отвечающие энергиям переходов: а) $100 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$; б) 1 эВ; в) $1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$.

14. Вычислите длину волны излучения, поглощаемого молекулой, если энергия молекулярного перехода в расчете на 1 моль равна: а) 0,001 ккал; б) 1 ккал; в) 30 ккал; г) 100 ккал. Каким спектральным диапазонам отвечают эти длины волн?

15. В каких областях спектра будут находиться спектральные линии, отвечающие энергиям ($\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$): а) 200 – 800; б) 10 – 20; в) 0,01 – 0,1?

16. Люминесцирующий экран поглощает ультрафиолетовое излучение с длиной волны 280 нм и светит зеленым светом с длиной волны 508 нм. Какую энергию каждый фотон передает люминесцирующему веществу?

17. При излучении фотона полная энергия атома водорода изменилась на 2,56 эВ. Какова длина волны излучаемого света?

18. При облучении паров ртути электронами энергия атома ртути увеличилась на 4,9 эВ. Какова длина волны излучения атома ртути при переходе в невозбужденное состояние?

19. Какие электронные переходы называют резонансными? Почему при определении элементов методом фотометрии пламени используют резонансные линии, соответствующие переходам с первого возбужденного уровня?

20. Почему для качественных аналитических определений рекомендуют использовать дуговой разряд, а для количественных – искровой?

21. При каком способе генерации (пламя, дуга постоянного тока, искра) спектральные линии будут шире?

22. Пригодна ли дуга постоянного тока или высоковольтная искра в качестве непламенного атомизатора в атомно-абсорбционной спектроскопии? Ответ мотивируйте.

23. Какой метод пригоден для проведения полного качественного анализа: атомно-эмиссионный или атомно-абсорбционный?

24. Какие факторы влияют на степень атомизации вещества в пламени?

25. Какой процент атомов определяемого элемента участвует в формировании аналитического сигнала: а) в пламенной эмиссионной спектроскопии; б) атомно-абсорбционной спектроскопии в пламени?

26. Как увеличить диссоциацию оксидов и гидроксидов металлов, образующихся в пламени?

27. Как влияет ионизация атомов в пламени на результаты определения элемента: а) атомно-эмиссионным методом; б) атомно-абсорбционным методом? Какими приемами можно подавить ионизацию атомов?

28. Что такое ионизационный буфер?

29. Как влияет присутствие солей Al в растворе на определение Ca и Sr эмиссионно-фотометрическим методом?

30. Какие горючие смеси используют для определения щелочных и щелочноземельных элементов методом эмиссионной фотометрии пламени?

31. Какой из двух методов: пламенно-эмиссионный или атомно-абсорбционный – предпочтителен при определении K, Ba, Be, Ti, V?

32. Почему при определении Pb и Zn предпочтителен пламенный атомно-абсорбционный метод, а не пламенный атомно-эмиссионный метод?

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

34. Каким требованиям должна удовлетворять гомологическая пара линий?

35. Рассчитайте коэффициент атомного поглощения цинка, если при его концентрации в растворе $1 \cdot 10^{-3}$ г/мл значение оптической плотности 0,512 (длина щели горелки 10 см).

Молекулярно-абсорбционная спектроскопия

1. Какими величинами характеризуются полосы поглощения в молекулярных абсорбционных спектрах? Какая разница между истинным и средним молярным коэффициентом поглощения?

2. Будет ли наблюдаться для каждого приведенного ниже раствора отклонение от закона Бугера – Ламберта – Бера и какое: отрицательное, положительное? Раствор слабой кислоты поглощает недиссоциированная форма; раствор аквакомплекса $M(H_2O)_n$, находящегося в равновесии с комплексом ML , поглощает аквакомплекс.

3. При каких длинах волн следует измерять оптическую плотность растворов при фотометрическом анализе смеси веществ, если их спектры поглощения накладываются друг на друга?

4. Какой вариант спектрофотометрии следует выбрать, если главным требованием является: а) быстрота выполнения; б) высокая точность при достаточно высоком содержании элемента; в) учет влияния фона?

5. Что используют в качестве раствора сравнения при дифференциальном способе измерения оптической плотности, если основной закон светопоглощения: а) выполняется; б) не выполняется?

6. На одном рисунке в координатах $A-\lambda$ изобразите произвольный спектр поглощения фотометрируемого раствора (имеет одну полосу поглощения) и спектр поглощения светофильтра, необходимого для анализа этого раствора.

7. Какие законы лежат в основе спектрофотометрического определения констант химических равновесий?

8. Для определения никеля в виде диметилглиоксимата навеску стали, содержащей 0,5 % Ni, растворили и разбавили до 100,0 мл. К аликвоте 5,00 мл добавили необходимые реагенты и разбавили до 50,0 мл. Оптическая плотность определяется при 470 нм в кювете с $l = 2,0$ см. Вычислите навеску стали, если оптимальное значение $A = 0,435$, а $\epsilon = 1,3 \cdot 10$ (л/моль)/см.

9. Оптическая плотность раствора кофеина ($M = 212,1$), содержащего 1,000 мг протонированной формы кофеина в 100,0 мл, равна 0,510 при длине волны 272 нм ($l = 1,0$ см). Навеску растворимого кофе 2,500 г растворили в 500,0 мл воды. Аликвоту 25,00 мл осветлили стандартными приемами и, добавив 0,1 $M H_2SO_4$, разбавили до 500,0 мл. Оптическая плотность этого раствора в тех же условиях равна 0,415. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения кофеина и его содержание (г/кг) в кофе.

10. Молярный коэффициент поглощения комплекса Ве с ацетилацетоном при 295 нм равен $3,16 \cdot 10^4$ (л/моль)/см. Какое минимальное содержание Ве (% мас.) можно определить из навески

1,0000 г, растворенной в 100,0 мл, при измерении оптической плотности на спектрофотометре при $l = 10,0$ см. Минимальное значение оптической плотности, которое можно измерить с необходимой точностью, считать равным 0,010.

11. Оптическая плотность 0,15 М пикрата натрия в 1 М NaOH, обусловленная поглощением пикрат-иона (пикриновая кислота не поглощает), равна 0,419. В тех же условиях оптическая плотность 0,30 М раствора пикриновой кислоты равна 0,531. Рассчитайте константу кислотности пикриновой кислоты.

Молекулярно-эмиссионная спектроскопия

1. Почему при комнатной температуре люминесцируют не все вещества?

2. Является ли люминесценция равновесным процессом?

3. Чем объясняется более высокая селективность люминесцентных методов анализа по сравнению с фотометрическими? Почему флуоресцентные методы анализа чувствительнее фотометрических?

4. Почему при флуоресцентных определениях предъявляют повышенные требования к чистоте реактивов и посуды?

5. Почему вид спектра флуоресценции не зависит от длины волны возбуждающего излучения?

6. Почему градуировочный график при флуоресцентных определениях линеен в ограниченном интервале концентраций?

7. Как изменяется интенсивность флуоресценции при понижении температуры?

8. Почему лампу накаливания редко используют в качестве источника излучения в флуоресцентном анализе?

9. Почему нельзя долго освещать флуоресцирующие растворы при проведении флуоресцентных определений?

10. В каких случаях соблюдается правило зеркальной симметрии спектров поглощения и флуоресценции?

11. Какие характеристики люминесценции зависят от длины волны возбуждающего света и почему?

12. Что больше: квантовый или энергетический выход флуоресценции? Почему?

13. Рассчитайте минимальное содержание циркония (%), которое можно определить люминесцентным методом в виде комплекса с морином, пользуясь следующими данными:

– навеску массой 0,1000 г перевели в мерную колбу вместимостью 250,0 мл;

– максимальной величине регистрируемого фототока, равной 250 мкА, отвечает концентрация циркония 0,1 мкг/мл;

– минимальная величина фототока, регистрируемая микроамперметром, равна 1 мкА.

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ И ИНФОРМАЦИОННОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ

Список рекомендуемой литературы

Основная литература

1. Аналитическая химия : учебное пособие для вузов / А. И. Апарнев, Г. К. Лупенко, Т. П. Александрова, А. А. Казакова. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2020. — 107 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-07837-4. — Текст : электронный // ЭБС Юрайт [сайт]. — URL: <https://urait.ru/bcode/453200>

2. Гржегоржевский К.В. Основы молекулярной спектроскопии. Спектры оптического поглощения и люминесценции, применение в изучении полиоксометаллатных нанокластеров [Электронный ресурс] : учебное пособие / К.В. Гржегоржевский, А.А. Остроушко. — Электрон. текстовые данные. — Екатеринбург: Уральский федеральный университет, ЭБС АСВ, 2015. — 212 с. — 978-5-7996-1652-6. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/66564.html>

3. Струнин В.И. Атомная спектроскопия [Электронный ресурс] : учебно-методическое пособие / В.И. Струнин, Н.Н. Струнина, Б.Т. Байсова. — Электрон. текстовые данные. — Омск: Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 2013. — 104 с. — 978-5-7779-1653-2. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/24869.html>

Дополнительная литература

1. Филимонова Н.И. Методы электронной спектроскопии [Электронный ресурс] : учебное пособие / Н.И. Филимонова, А.А. Величко, Н.Е. Фадеева. — Электрон. текстовые данные. — Новосибирск: Сибирский государственный университет телекоммуникаций и информатики, 2016. — 68 с. — 2227-8397. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/69546.html>

2. Молекулярная спектроскопия : основы теории и практика : учеб. пособие для вузов по направл. 020400 "Биология" и смежным спец. / Ф. Ф. Литвин [и др.]; под ред. Ф. Ф. Литвина. - М. : ИНФРА-М, 2014. - 263 с. -

(Высшее образование) (Бакалавриат). - Библиогр.: с. 257-258. - ISBN 978-5-16-005727-9 : 319.90.

3. Купцов А.Х. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров [Электронный ресурс] / А.Х. Купцов, Г.Н. Жижин. — Электрон. текстовые данные. — М. : Техносфера, 2013. — 696 с. — 978-5-94836-360-8. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/31880.html>

Учебно-методическая литература

1. Терехина Н. В. Основы атомной и молекулярной спектроскопии : методические указания для самостоятельной работы бакалавров направления подготовки 04.03.01 «Химия» / Н. В. Терехина; УлГУ, Экол. фак. - Ульяновск : УлГУ, 2019. - Загл. с экрана; Неопубликованный ресурс. - Электрон. текстовые дан. (1 файл : 795 КБ). - Текст : электронный. <http://lib.ulsu.ru/MegaPro/Download/MObject/6781>

Профессиональные базы данных, информационно-справочные системы

1. Электронно-библиотечные системы:

IPRbooks : электронно-библиотечная система : сайт / группа компаний Ай Пи Ар Медиа. - Саратов, [2020]. – URL: <http://www.iprbookshop.ru>. – Режим доступа: для зарегистрир. пользователей. - Текст : электронный.

ЮРАЙТ : электронно-библиотечная система : сайт / ООО Электронное издательство ЮРАЙТ. – Москва, [2020]. - URL: <https://www.biblio-online.ru>. – Режим доступа: для зарегистрир. пользователей. - Текст : электронный.

Консультант студента : электронно-библиотечная система : сайт / ООО Политехресурс. – Москва, [2020]. – URL: http://www.studentlibrary.ru/catalogue/switch_kit/x2019-128.html. – Режим доступа: для зарегистрир. пользователей. – Текст : электронный.

Лань : электронно-библиотечная система : сайт / ООО ЭБС Лань. – Санкт-Петербург, [2020]. – URL: <https://e.lanbook.com>. – Режим доступа: для зарегистрир. пользователей. – Текст : электронный.

Znanium.com : электронно-библиотечная система : сайт / ООО Знаниум. - Москва, [2020]. - URL: <http://znanium.com>. – Режим доступа : для зарегистрир. пользователей. - Текст : электронный.

Clinical Collection : коллекция для медицинских университетов, клиник, медицинских библиотек // EBSCOhost : [портал]. – URL: <http://web.a.ebscohost.com/ehost/search/advanced?vid=1&sid=e3ddfb99-a1a7-46dd-abeб-2185f3e0876a%40sessionmgr4008>. – Режим доступа : для авториз. пользователей. – Текст : электронный.

2. КонсультантПлюс [Электронный ресурс]: справочная правовая система. /ООО «Консультант Плюс» - Электрон. дан. - Москва : КонсультантПлюс, [2020].

3. Базы данных периодических изданий:

База данных периодических изданий : электронные журналы / ООО ИВИС. - Москва, [2020]. – URL: <https://dlib.eastview.com/browse/udb/12>. – Режим доступа : для авториз. пользователей. – Текст : электронный.

eLIBRARY.RU: научная электронная библиотека : сайт / ООО Научная Электронная Библиотека. – Москва, [2020]. – URL: <http://elibrary.ru>. – Режим доступа : для авториз. пользователей. – Текст : электронный

«Grebennikon» : электронная библиотека / ИД Гребенников. – Москва, [2020]. – URL: <https://id2.action-media.ru/Personal/Products>. – Режим доступа : для авториз. пользователей. – Текст : электронный.

4. Национальная электронная библиотека : электронная библиотека : федеральная государственная информационная система : сайт / Министерство культуры РФ ; РГБ. – Москва, [2020]. – URL: <https://нэб.рф>. – Режим доступа : для пользователей научной библиотеки. – Текст : электронный.

5. SMART Imagebase // EBSCOhost : [портал]. – URL: <https://ebco.smartimagebase.com/?TOKEN=EBSCO1a2ff8c55aa76d8229047223a7d6dc9c&custid=s6895741>. – Режим доступа : для авториз. пользователей. – Изображение : электронные.

6. Федеральные информационно-образовательные порталы:

[Единое окно доступа к образовательным ресурсам](http://window.edu.ru/) : федеральный портал / учредитель ФГАОУ ДПО ЦРГОП и ИТ. – URL: <http://window.edu.ru/>. – Текст : электронный.

[Российское образование](http://www.edu.ru/) : федеральный портал / учредитель ФГАОУ ДПО ЦРГОП и ИТ. – URL: http://www.edu.ru. – Текст : электронный.

7. Образовательные ресурсы УлГУ:

Электронная библиотека УлГУ : модуль АБИС Мега-ПРО / ООО «Дата Экспресс». – URL: <http://lib.ulsu.ru/MegaPro/Web>. – Режим доступа : для пользователей научной библиотеки. – Текст : электронный.

Образовательный портал УлГУ. – URL: <http://edu.ulsu.ru>. – Режим доступа : для зарегистр. пользователей. – Текст : электронный.

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ОБЩИЕ ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЯХ	4
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В ВИДИМОЙ ИУФ- ОБЛАСТЯХ СПЕКТРА	6
Лабораторная работа № 1. Фотометрическое определение никеля с диметилглиоксимом	18
Лабораторная работа № 2. Спектрофотометрическое определение ионов металлов	19
Лабораторная работа № 3. Определение концентрации меди в водном растворе медного купороса неизвестной концентрации	21
Лабораторная работа № 4. Спектрофотометрическое определение перманганата калия и дихромата калия при совместном присутствии	24
Лабораторная работа № 5. Спектрофотометрическое определение железа (III) и кобальта (II) при совместном присутствии	27
Лабораторная работа № 6. Спектрофотометрическое определение константы диссоциации фенолового красного	29
Лабораторная работа № 7. Спектрофотометрическое определение константы диссоциации тимолового синего	31

Лабораторная работа № 8. Количественное определение лекарственных веществ в многокомпонентных лекарственных препаратах	33
Лабораторная работа № 9. Определение молибдена в стали по поглощению в ультрафиолетовой области спектра	38
Контрольные вопросы	40
УСТРОЙСТВО И ПРАВИЛА РАБОТЫ НА ОБОРУДОВАНИИ, ИСПОЛЬЗУЕМОМ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ	42
1. Устройство и правила работы на фотометре	42
2. Устройство и правила работы на спектрофотометре	52
3. Устройство и правила работы на аналитических весах	61
ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ УРОВНЯ ЗНАНИЙ ПО ДИСЦИПЛИНЕ	63
УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ И ИНФОРМАЦИОННОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ДИСЦИПЛИНЫ	69