

Федеральное агентство по образованию  
Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
Владимирский государственный университет

В.Г. АМЕЛИН

# СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Практикум

Владимир 2008

УДК 543.4  
ББК 543 (076.5)  
А61

Рецензенты:  
Доктор химических наук,  
профессор Московского государственного  
университета им. М.В. Ломоносова  
*В.М. Иванов*

Доктор медицинских наук, зав. кафедрой химии  
Владимирского государственного  
педагогического университета  
*Н.П. Ларионов*

Печатается по решению редакционного совета  
Владимирского государственного университета

**Амелин, В. Г.**

А61      Спектроскопические методы анализа : практикум /  
В. Г. Амелин ; Владим. гос. ун-т. – Владимир : Изд-во Владим.  
гос. ун-та, 2008. – 48 с.  
ISBN 978-5-89368-831-3

В соответствии с программой курса аналитической химии приводятся теория спектроскопических методов анализа и описание лабораторных работ по определению и идентификации органических и неорганических веществ в воздухе, воде, почве, биологических, пищевых, сельскохозяйственных объектах окружающей среды. Приведены программа подготовки к лабораторным работам, вопросы, задачи для самоконтроля.

Предназначен для студентов очной формы обучения специальностей 020101 – химия и 510500 – бакалавр химии 2-го курса, изучающих дисциплину «Аналитическая химия», и 5-го курса, изучающих дисциплину «Методы анализа конкретных объектов окружающей среды».

Ил. 2. Табл. 1. Библиогр.: 8 назв.

УДК 543.4  
ББК 543 (076.5)

ISBN 978-5-89368-831-3

© Владимирский государственный  
университет, 2008

## ВВЕДЕНИЕ

К спектроскопическим методам относят физические методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом (или испускании электромагнитного излучения веществом после его возбуждения). Эти процессы приводят к различным энергетическим переходам, которые регистрируются экспериментально в виде поглощения, испускания, отражения и рассеяния электромагнитного излучения.

Спектроскопические методы подразделяют на атомные и молекулярные. Аналитическими сигналами в этих методах могут быть доля поглощенного атомами (молекулами) электромагнитного излучения или величина испускаемого атомами излучения (эмиссионные методы) (рис. 1.)

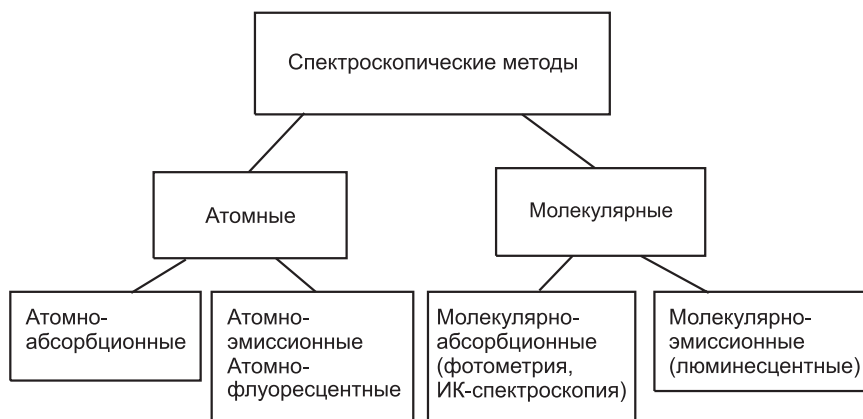


Рис. 1. Классификация спектроскопических методов

# 1. АТОМНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ В ОПТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ

## 1.1. Теория атомной спектроскопии

Методы оптической атомной спектроскопии основаны на исследовании и использовании спектров электромагнитного излучения, поглощения или переизлучения атомов, ионов, реже свободных молекул вещества в УФ ( $\lambda = 200 - 400$  нм), видимой ( $\lambda = 400 - 750$  нм) и ближней ИК областях спектра. Спектры, расположенные в указанном диапазоне длин волн, называются оптическими, соответственно методы анализа, основанные на использовании этих спектров, – оптическими методами.

Их можно разделить на три группы: *атомно-эмиссионная, атомно-абсорбционная и атомно-флуоресцентная спектроскопия.*

Теоретические основы указанных методов базируются на учении о строении атомов (квантовая механика) и основных законах оптики.

**Основы теории атомных спектров.** Любая атомная система может быть охарактеризована определенными уровнями энергии и переходами между ними. Излучению оптического диапазона соответствуют переходы между уровнями энергии валентных электронов.

Схемы переходов, сопровождающихся испусканием или поглощением квантов электромагнитного излучения, между различными состояниями показаны на рис. 2. Горизонтальными линиями изображены уровни энергии различных состояний атомов. За нуль принимают уровень с наименьшей из всех известных состояний энергией, который называют *основным*, или *нормальным*, состоянием (уровнем) –  $E_0$ , а все другие – *возбужденными*. Переходы между уровнями энергии показаны вертикальными линиями, а стрелками – их направления. Стрелка, направленная вниз, соответствует

испусканию, вверх – поглощению фотона. Каждому переходу соответствует *монохроматическая* спектральная линия определенной частоты (длины волны) и интенсивности.

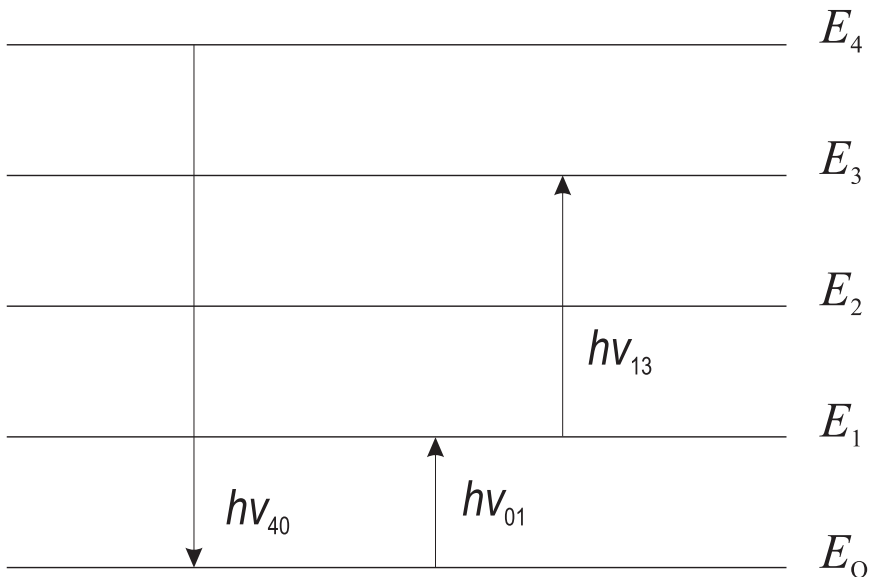


Рис. 2. Схема уровней энергии и возможных переходов

Совокупность переходов, относящихся к определенному атому, иону, молекуле, из состояний с большими энергиями (верхние уровни) в состояния с меньшими энергиями (нижние уровни) дает спектр испускания; переходы с нижних на верхние энергетические уровни – спектр поглощения, т. е. систему характеристических спектральных линий элемента.

Наиболее интенсивны линии, соответствующие переходам с основного уровня (поглощение, абсорбция) или на основной уровень (излучение, эмиссия). Эти линии называются *резонансными*.

Каждый переход характеризуется вероятностью, которая может быть определена, если рассматривать элементарные процессы изменения энергии атомных систем как мгновенные и считать, что каждый переход может произойти в любой момент времени независимо от остальных переходов.

Коэффициент, равный отношению числа фотонов  $\nu_{nm}$  (индекс  $m$  для нижнего электронного уровня,  $n$  – для верхнего), спонтанно (самопроизвольно) испущенных за единицу времени, к числу частиц, находящихся в возбужденном состоянии  $N_n$ , называют **вероятностью спонтанного излучения**, или коэффициентом Эйнштейна ( $A$ ) для спонтанного испускания. Символом  $A_{nm}$  обозначают коэффициент Эйнштейна для перехода системы из состояния с энергией  $E_n$  в состояние с энергией  $E_m$ . Интенсивность спектральной линии  $I_{nm}$ , соответствующей спонтанному переходу с уровня  $n$  на уровень  $m$ , равна

$$I_{nm} = h\nu_{nm} A_{nm} N_n,$$

где  $h\nu_{nm}$  – энергия кванта;  $A_{nm}$  – коэффициент Эйнштейна;  $N_n$  – концентрация атомов в возбужденном состоянии (заселенность уровня  $n$ ).

Коэффициент, равный отношению числа фотонов  $\nu_{mn}$ , поглощенных в единицу времени, к числу частиц  $N_m$  с энергией  $E_m$  на единицу плотности излучения  $p(\nu_{mn})$ , называют **коэффициентом Эйнштейна для поглощения**  $B_{mn}$ . Произведение  $B_{mn} p(\nu_{mn})$ , пропорциональное доле частиц, поглощающих фотоны частоты  $\nu_{mn}$ , называют **вероятностью поглощения**.

Поглощение фотонов – всегда процесс вынужденный. Интенсивность линии в спектре поглощения зависит не только от числа поглощающих излучение частиц (заселенности уровня  $m$ ), вероятности перехода при поглощении  $B_{mn}$ , но и от числа фотонов, которые могут быть поглощены:

$$I_{mn} = h \nu_{mn} B_{mn} p(\nu_{mn}) N_m.$$

Таким образом, атомы каждого элемента в определенных условиях образуют характерный линейчатый спектр поглощения или излучения. Не существует двух таких элементов, которые имели бы тождественные системы линий в атомном спектре.

Спектры индивидуальных атомов можно наблюдать только в газовой фазе при относительно небольших давлениях.

Устройства, в которых вещество переводится в атомарное со-

стояние в газовой фазе, называют атомизаторами. Ими могут быть пламена различного состава, графитовые трубчатые печи, дуговые разряды постоянного и переменного тока, высокочастотная индуктивно связанная аргоновая плазма, высоковольтная искра, лазеры и другие источники высокой температуры.

В оптической атомной спектроскопии аналитический сигнал формируют возбужденные атомы, ионы (реже молекулы): в методах атомно-эмиссионной спектроскопии – возбужденные атомы, а невозбужденные свободные атомы – в методе атомно-абсорбционной спектроскопии.

В основе указанных методов лежат два основных положения:

- 1) спектр атомов каждого элемента характеризуется определенной совокупностью спектральных линий;
- 2) для каждой спектральной линии интенсивность испускания (поглощения) зависит от концентрации атомов указанного элемента в газовой фазе.

По положению характерных линий в спектре можно определить элементный состав образца (качественный анализ), а по относительным величинам интенсивностей линий в спектрах испускания или величинам оптической плотности линий в спектрах поглощения – концентрации элементов в анализируемом образце (количественный анализ). Методы анализа, основанные на испускании атомами излучения, называют атомно-эмиссионными, а на поглощении свободными атомами излучения внешнего источника – атомно-абсорбционными.

Для реализации методов оптической атомной спектроскопии необходимы следующие условия:

- 1) проба должна быть атомизирована, в атомно-эмиссионном методе образующиеся свободные атомы должны быть возбуждены;
- 2) испускаемые или поглощаемые характеристические линии определяемого элемента должны быть спектрально разделены (по длинам волн) с помощью соответствующей диспергирующей и детектирующей аппаратуры;
- 3) интенсивность линии определяемого элемента (испускания или поглощения) в спектре анализируемого образца должна быть сопоставлена с интенсивностями соответствующей линии в спектрах образцов сравнения.

**Основные характеристики спектральной линии.** Основными характеристиками спектральной линии являются:

1. Частота ( $\nu$ ,  $\text{с}^{-1}$ ) либо длина волны ( $\lambda$ , нм), либо волновое число ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ). Все эти величины взаимосвязаны:  $h\nu = c$ ,  $\nu = 1/\lambda$ . Выбор той или иной величины определяется, как правило, удобствами в работе.

2. Интенсивность  $I$ . Под интенсивностью спектральной линии в спектре испускания обычно понимают энергию, переносимую излучением в единицу времени. При исследовании спектров поглощения понятие интенсивности спектральной линии связывают с количеством поглощенной энергии при длине волны спектральной линии. Мерой интенсивности спектральной линии может служить коэффициент поглощения  $k_\nu$ .

3. Ширина спектральной линии –  $\Delta\lambda$ , нм, или  $\Delta\nu$ ,  $\text{с}^{-1}$ . Шириной спектральной линии называют ширину ее контура, измеренную на половине максимального значения интенсивности.

## 1.2. Атомно-эмиссионная спектроскопия

В атомизаторе при высокой температуре происходят плавление, испарение вещества, диссоциация молекул на атомы. В результате соударений атомов с высокотемпературными частицами происходят их атомизация и возбуждение. В возбужденном состоянии атомы могут находиться  $10^{-9} - 10^{-7}$  с, затем самопроизвольно (спонтанно) возвращаются в основное или возбужденное состояние с меньшей энергией.

При термодинамическом равновесии или близком к нему заселенность возбужденных уровней подчиняется распределению Больцмана и определяется через концентрацию атомов, находящихся в основном состоянии,  $N_o$ :

$$N = N_o \frac{g_n}{g_o} e^{-\frac{E_n}{kT}},$$

а выражение для интенсивности линии при спонтанном переходе с уровня  $n$  на уровень  $m$  приобретает следующий вид:



$$I_{nm} = A_{nm} \frac{g_n}{g_m} h\nu_{nm} N_{nm} e^{-\frac{E_n - E_m}{kT}},$$

где  $I_{nm}$  – интенсивность линии при переходе с уровня  $n$  на уровень  $m$ ;  $N_{nm}$  – заселенность уровней  $n$  и  $m$ ;  $g_o, g_n, g_m$  – статистические веса, характеризующие степень вырождения соответствующих уровней;  $E_n$  и  $E_m$  – энергии уровней  $n$  и  $m$ ;  $A_{nm}$  – вероятность спонтанного испускания при переходе с уровня  $n$  на уровень  $m$ ;  $h\nu_{nm}$  – энергия кванта;  $T$  – равновесная температура;  $k$  – постоянная Больцмана  $1,3807 \cdot 10^{-23}$  Дж·К<sup>-1</sup>.

Уравнение включает в себя практически все основные параметры, от которых зависит интенсивность спектральной линии, и лежит в основе всех вариантов методов атомно-эмиссионной спектроскопии. Различные характеристики спектров элементов, связанные с особенностями строения электронных оболочек их атомов, потенциалов возбуждения, ионизации, физических и химических свойств элементов, определяют условия атомизации, возбуждения и регистрации спектров.

В зависимости от этого методы атомно-эмиссионной спектроскопии подразделяются на пламенную спектроскопию (пламенную фотометрию), spectroграфические, spectromетрические методы и методы с использованием высокочастотной индуктивно связанной аргоновой плазмы (ИСП-спектроскопия, ИСПС).

**Пламенная атомно-эмиссионная спектроскопия (пламенная фотометрия).** Пламенные способы атомизации и возбуждения спектров применяют давно при определении в растворах элементов с невысокими потенциалами возбуждения (около  $8 \cdot 10^{-19}$  Дж, т. е. 5 эВ), главным образом, щелочных и щелочноземельных элементов.

Принцип метода заключается в следующем: с помощью сжатого воздуха раствор вводят в атомизатор (пламя горелки) в виде аэрозоля. В пламени протекает ряд сложных физических и химических процессов, приводящих к образованию атомов, ионов, молекул, их возбуждению и излучению.

Из направленного в спектральный прибор излучения светофильтром или другим монохроматором выделяют излучение

(линию) определяемого элемента. Попадая на детектор, излучение преобразуется в фототок, который после усиления измеряют регистрирующим прибором. Зависимость между интенсивностью излучения и концентрацией элемента в растворе аппроксимируется прямой линией в определенном для каждого элемента интервале концентраций и зависит от выбранной спектральной линии, аппаратуры, состава горючей газовой смеси, условий диспергирования раствора.

Возможное отклонение от линейной зависимости в области больших концентраций обусловлено самопоглощением излучения невозбужденными атомами или молекулами, в области малых концентраций – уменьшением доли свободных атомов вследствие ионизации.

Неизвестные концентрации элемента определяют методами градуировочного графика, добавок, ограничивающих растворов и косвенными методами. Независимо от выбранного метода предварительно устанавливают или проверяют линейность зависимости величины фототока (мА) или напряжения (мВ) от концентраций элемента по серии образцов сравнения определяемого элемента.

**Физико-химические процессы в пламени.** К категории пламен относятся химические пламена, образующиеся при сгорании горючих газов в различных окислителях. Газовое пламя состоит из внутреннего конуса, образующегося у выхода из горелки и являющегося зоной неравновесного горения. Здесь происходит десольватация частиц аэрозоля, протекают первичные реакции сгорания горючей смеси с образованием различных радикалов, молекул типа  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $OH$ ,  $SH$  и другие процессы. Внешняя зона является зоной термического возбуждения и имеет аналитическое значение.

Обычные комбинации топливо-окислитель, используемые в пламенах, приведены в таблице. Указанные температурные интервалы являются приблизительными, так как температура пламени в значительной степени зависит от стехиометрии пламени, наблюдаемой зоны пламени, метода измерения, системы предварительного смешения газов, скорости введения анализируемой пробы, эффективности десольватации, состава анализируемой пробы и т.д.

## Температура пламени некоторых газовых смесей

Топливо	Окислитель	Приблизительный интервал температур, К
H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	2600 – 3000
H <sub>2</sub>	Воздух	2100 – 2300
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	2800 – 3300
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Воздух	2300 – 2500
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	2700 – 3100
Пропан	O <sub>2</sub>	2600 – 3000
Пропан	Воздух	2000 – 2200

Процессы в пламени представляют собой комплекс сложных физических и физико-химических равновесий.

Помимо основных процессов в пламени – десольватации частиц аэрозоля, испарения твердых частиц аэрозоля, диссоциации молекул, образования, возбуждения и дезактивации атомов и молекул – в пламени протекают химические реакции горючих газов и продуктов их горения с атомами, молекулами определяемого элемента с образованием прочных монооксидов, моногидроксидов, карбидов, нитридов типа MO, MOH, MC, MN. Это приводит к уменьшению числа свободных атомов и уменьшению величины аналитического сигнала. Например, многие металлы образуют прочные монооксиды:  $M+O = MO$ . Эта реакция экзотермическая и при повышении температуры сдвигается в сторону образования свободных атомов при условии, что концентрация кислорода остается той же или уменьшается. Это достигается увеличением содержания топлива:  $MO+C = M+CO$ ;  $MO+CO = M+CO_2$ , но эти реакции протекают в том случае, если CO более прочен, чем MO. Все указанные процессы протекают в зоне пламени, где достигается равномерное распределение энергии по отдельным степеням свободы, т.е. имеет место локальное термодинамическое равновесие, и количество атомов (молекул) в состоянии с энергией  $E_n$  и интенсивность линии могут быть рассчитаны по формулам Больцмана.

**Факторы, влияющие на величину сигнала, и аналитические характеристики пламенной атомно-эмиссионной спектроскопии.** Образование атомов в газовой фазе зависит от термодинамики и кинетики процессов испарения, атомизации, т. е. от тех процессов и факторов, которые определяют превращение твердых частиц пробы в атомы в газовой фазе и их возбуждение. К ним относятся:

- 1) температура пламени, соотношение в нем топлива и окислителя, зона пламени;
- 2) дисперсность вводимого в пламя аэрозоля;
- 3) физические свойства раствора: плотность, вязкость, поверхностное натяжение;
- 4) химический состав анализируемой пробы: присутствие элементов (Al, Ti, Zr, Hf, Mo, W, V и других), образующих труднолетучие соединения с определяемыми элементами (типа  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MZrO}_3$ ,  $\text{MMoO}_4$ ,  $\text{MV}_2\text{O}_5$  и др.) и влияние анионов различных кислот, уменьшающееся в ряду  $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HNO}_3$  (анионный эффект).

Не следует исключать также спектральные помехи, вызванные наложением постороннего излучения на спектральную линию определяемого элемента: наложение линии присутствующего в пробе элемента на линию определяемого элемента, собственное излучение и поглощение пламени.

Возможные влияния необходимо учитывать при анализе методом пламенной атомно-эмиссионной спектроскопии. Метод пламенной фотометрии является экспрессным высокопроизводительным методом. По аппаратурному оформлению и условиям технической эксплуатации он прост, благодаря чему нашел широкое применение, в том числе и при анализе многих биологических объектов.

Воспроизводимость метода характеризуется относительным стандартным отклонением  $s_r = 0,005 - 0,05$ ; пределы обнаружения элементов  $0,0001 - 0,1$  мкг/мл.

Усовершенствование систем возбуждения (пламя, горелка, распылительная система), выделения спектральных линий (спектральный прибор), детектирования и регистрации сигнала (фотоэлементы или фотоумножители, электронные схемы усиления и т.д.) позволяет определять методом пламенной атомно-эмиссионной спектроскопии 40 элементов.

### **Атомно-эмиссионная спектроскопия, основанная на использовании непламенных способов атомизации и возбуждения.**

Получение спектров элементов с высокими потенциалами возбуждения и высокими энергиями диссоциации в труднодиссоциирующих соединениях требует применения высокотемпературных атомизаторов, обеспечивающих атомизацию и возбуждение, иногда ионизацию атомов определяемых элементов. В основном это электротермические источники: дуги постоянного и переменного тока (3000 – 7000 °С), искровые разряды (10000 – 12000 °С и более), высокочастотная индуктивно-связанная плазма, а также лазеры и другие источники.

Использование таких высокотемпературных источников возбуждения позволяет получить спектры атомов почти всех элементов. Наиболее широко при анализе проб различных агрегатных состояний как токопроводящих, так и нетокопроводящих материалов используют дуговые и искровые разряды. По способу регистрации спектров непламенные атомно-эмиссионные методы можно разделить на визуальные, фотографические и фотоэлектрические. Для выполнения экспрессного качественного и полуколичественного анализа черных и цветных сплавов, к точности которого не предъявляется высоких требований, применяют визуальные спектральные методы, используя стационарные стилоскопы типа «СЛ-1», «Спектр».

В настоящее время стилоскопы «Спектр» широко применяются для оценки содержания составляющих компонентов различных сплавов и сталей: для полуколичественного определения марганца, хрома, никеля, кобальта, титана, молибдена, вольфрама, углерода, серы, кремния и других элементов.

**Методы определения концентрации элементов.** Зависимость величины аналитического сигнала от концентрации определяемого элемента аппроксимируется прямой линией в относительно узком интервале концентраций. Этот интервал зависит от свойств элемента, состава пробы, параметров измерительного прибора, типа атомизатора и определяется экспериментально с использованием образцов сравнения. Одно из требований, предъявляемых к последним, – соответствие их химического состава и физико-химических свойств составу и свойствам анализируемой пробы.

Для определения неизвестных концентраций элементов приме-

няют методы градуировочного графика, ограничивающих растворов, добавок, косвенные методы. Независимо от выбранного метода по образцам сравнения предварительно устанавливают интервал линейной зависимости величины аналитического сигнала – фототока  $I$ , мА (в пламенной фотометрии), оптической плотности –  $A$  (в атомной абсорбции) от концентрации определяемого элемента –  $c$ , мкг/мл.

*Метод градуировочного графика.* Из стандартных растворов определяемых элементов разбавлением готовят серию образцов сравнения. Диапазон концентраций элементов в серии устанавливают, исходя из предполагаемых концентраций определяемых элементов в анализируемом образце. При одинаковых параметрах работы измерительного прибора фотометрируют образцы сравнения и анализируемый образец.

По результатам измерения для каждого элемента строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают концентрации элемента в образцах сравнения –  $c$ , мкг/мл, по оси ординат – значения аналитического сигнала. По градуировочному графику определяют концентрацию элемента в анализируемом образце.

*Метод ограничивающих растворов* основан на сравнении интенсивностей излучения (или величин оптической плотности) линий определяемого элемента при последовательном введении в пламя анализируемого раствора и двух образцов сравнения. По серии образцов сравнения устанавливают диапазон линейной зависимости показаний измерительного прибора от концентрации определяемого элемента и в этих же условиях фотометрируют анализируемый раствор. В установленном диапазоне линейности выбирают образцы сравнения с концентрациями определяемого элемента  $c_1$ , (меньшей, чем концентрация  $c_x$  в анализируемом растворе) и  $c_2$ , большей, чем  $c_x$  ( $c_1 < c_x < c_2$ ). Два выбранных образца сравнения и анализируемый раствор фотометрируют при одинаковых параметрах измерительного прибора.

Неизвестную концентрацию элемента рассчитывают по формуле

$$c_x = c_1 \frac{(c_2 - c_1)(a_x - a_1)}{(a_2 - a_1)},$$

где  $c_x$  и  $a_x$  – концентрация определяемого элемента в анализируемом растворе и соответствующее ей значение аналитического сигнала;  $c_1, c_2$  – концентрации определяемого элемента в двух выбранных образцах сравнения;  $a_1, a_2$  – соответствующие им величины аналитического сигнала.

*Метод добавок* применяют при анализе образцов неизвестного или сложного состава, когда возникают затруднения при приготвлении образцов сравнения и учете влияния состава пробы. Он основан на измерении величины аналитического сигнала (оптической плотности, интенсивности излучения и т.д.) при фотометрировании равных аликвот анализируемого раствора и двух-трех аликвот с введенными в них добавками известных количеств стандартного раствора определяемого элемента. Количества добавляемого стандартного раствора должны быть близки по порядку величины к его содержанию в анализируемом растворе. По результатам фотометрирования строят график зависимости величины аналитического сигнала от концентраций, соответствующих количествам введенных добавок. Экстраполяцией графика на нулевое значение (отсекаемый по оси абсцисс отрезок) аналитического сигнала находят концентрацию  $c_x$  в анализируемом растворе.

Метод добавок применим только при соблюдении линейной зависимости аналитического сигнала от концентрации определяемого элемента.

### **1.3. Атомно-абсорбционная спектроскопия**

Атомно-абсорбционная спектроскопия основана на измерении поглощения резонансного излучения от внешнего источника свободными атомами определяемого элемента, находящегося в газовой фазе.

Для реализации этого процесса в аналитических целях необходимо иметь внешний источник излучения, перевести пробу в атомное состояние и измерить ослабление интенсивности излучения от внешнего источника, прошедшего через поглощающую среду. Это ослабление обусловлено поглощением его свободными атомами определяемого элемента.

Атоمیзируют пробу, используя пламя, электротермические

атомизаторы, воздействием мощного лазерного излучения и другими способами. Происходящие в атомизаторах процессы во многом аналогичны.

Внешними источниками излучения служат источники линейчатого спектра – газоразрядные лампы с полым катодом, безэлектродные разрядные лампы. Лампа с полым катодом представляет собой герметически запаянный стеклянный или кварцевый баллон, заполненный инертным газом при низком давлении. Анод обычно вольфрамовый, катод в форме цилиндра изготовлен из чистого металла (элемента), для определения которого предназначена лампа. На выходе излучения – кварцевое стекло, так как большинство используемых резонансных линий элементов лежат в УФ области. При подаче напряжения на электроды возникает тлеющий разряд и происходит ионизация инертного газа. Ионы инертного газа имеют большую кинетическую энергию и выбивают атомы материала катода в газовую фазу. Атомы катода возбуждаются и испускают излучение. Спектр излучения лампы с полым катодом представляет собой атомный спектр элемента, из которого сделан катод.

Безэлектродные разрядные лампы в качестве внешнего источника излучения применяют также для определения неметаллов и летучих металлов: мышьяка, висмута, сурьмы, селена, теллура, таллия, свинца и других элементов. В стеклянный или кварцевый баллон, заполненный инертным газом, помещают небольшое количество чистого металла либо его летучего соединения. Под действием микроволнового поля происходят ионизация инертного газа и возбуждение атомов определяемого элемента, которые испускают соответствующее резонансное излучение. В спектре испускания внешнего источника излучения с помощью монохроматора выделяют одну резонансную линию (линию, обусловленную переходом на основной энергетический уровень) и измеряют ослабление ее интенсивности после прохождения через слой поглощающих атомов, т. е. через пламя или электротермический атомизатор.

Мерой поглощения излучения служат показания прибора, проградуированного в единицах оптической плотности или пропускания. При постоянном режиме работы распылительной системы, горелки и лампы с полым катодом в соответствии с законом Бера



для монохроматического излучения оптическая плотность  $A$  прямо пропорциональна концентрации  $c$  поглощающих частиц:

$$A = \lg I_0 / I = klc,$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего излучения;  $I$  – интенсивность излучения, прошедшего через поглощающую среду;  $k$  – коэффициент оптической плотности, характеризующий свойства поглощающих атомов;  $l$  – длина поглощающего слоя.

Градуировочные графики строят по серии образцов сравнения в координатах оптическая плотность  $A$  – концентрация  $c$  определяемого элемента и по графику находят концентрацию элемента в анализируемом образце. Таким образом, несколько элементов определяют последовательно, устанавливая соответствующую лампу и необходимые параметры.

**Пламенная атомно-абсорбционная спектроскопия.** В пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии атомизатором служат различные пламена. Метод пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии как аналитический метод предложил в 1955 г. австралийский ученый А. Уолш. С тех пор метод не утратил своего значения, успешно применяется и развивается. Его используют для анализа растворов, которые вводят в пламя в виде аэрозолей. Получают аэрозоли пневматическим или ультразвуковым способом. Выбор пламени зависит от состава анализируемой пробы и свойств определяемого элемента.

Низкотемпературное пламя (например воздух-метан) применяют для определения элементов, которые легко переходят в атомное состояние (Cu, Pb, Zn, Cd). Многие металлы в пламени образуют устойчивые оксиды. Они тугоплавки и трудно диссоциируют на атомы при обычных температурах пламени, поэтому для повышения степени атомизации необходимо обеспечивать восстановительную среду. Это достигается в любом пламени при создании скорости потока горючего газа большей, чем необходимо по стехиометрии горения. Используют также спектроскопические буферы – вещества, смещающие химическое равновесие в газовой фазе в сторону образования свободных атомов.

Пламя в атомно-абсорбционной спектроскопии выполняет функцию не только атомизатора, но и «кюветы» для пробы, т. е. атомных паров. Поскольку в атомно-абсорбционных измерениях соблюдается закон Бера, то чем больше длина поглощающего слоя (т. е. длина пламени, просвечиваемого внешним источником излучения), тем выше чувствительность метода. Поэтому для атомно-абсорбционной спектроскопии разработаны специальные щелевые насадки на горелки, обеспечивающие достаточно большую длину поглощающего слоя от 5 до 10 см.

Установлено, что в таких условиях в газовых средах при температурах 2000 – 3000 °С даже при наличии молекул с большими энергиями диссоциации образуется достаточное количество свободных атомов для получения спектров поглощения многих элементов.

Наряду с физико-химическими помехами, вызванными образованием труднодиссоциирующих соединений, возбуждением и ионизацией в пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии имеют место спектральные помехи. К ним относят собственный эмиссионный спектр пламени и фоновый эмиссионный сигнал (вследствие возбуждения атомов и молекул основы пробы, распыляемой в пламя), а также фоновый эмиссионный сигнал внешнего источника излучения. Для устранения помех применяют модуляцию светового потока с помощью специального механического или электрического устройства – модулятора.

**Беспламенная атомно-абсорбционная спектроскопия.** В беспламенном способе используется электротермическая атомизация. В наиболее распространенной конструкции электротермический атомизатор представляет собой небольшую графитовую трубку (длина несколько сантиметров, диаметр до 1 см), нагреваемую электрическим током большой силы. В верхней части трубки имеется небольшое отверстие для ввода пробы. Для предотвращения быстрого выгорания графита атомизатор помещают в атмосферу инертного газа – обычно аргона высокой чистоты.

Электротермический атомизатор имеет много преимуществ перед пламенным. Главное из них – значительное повышение чувствительности определения вследствие увеличения эффективности атомизации. Оно связано, во-первых, с тем, что проба находится в

атомизаторе продолжительное время, во-вторых, с восстановительными свойствами материала атомизатора – графита, облегчающими диссоциацию устойчивых оксидов многих элементов. Кроме того, резко сокращается по сравнению с пламенным способом атомизации объем анализируемой пробы (5 – 50 мкл). Помимо того, становится возможным вести измерения в вакуумной УФ области (ниже 180 нм), в которой находятся интенсивные линии поглощения фосфора и мышьяка. При пламенной атомизации это невозможно из-за интенсивного светопоглощения атмосферного кислорода в этой области спектра. Наконец, в случае электротермического атомизатора можно непрерывно изменять температуру атомизатора в интервале 20 – 2700 °С, меняя силу тока нагрева.

## 2. МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

### 2.1. Молекулярно-абсорбционная спектроскопия в УФ и видимой областях (спектрофотометрия)

Метод молекулярной абсорбционной спектроскопии в УФ и видимой областях спектра обычно называют спектрофотометрией. Объектом спектрофотометрических измерений, как правило, являются растворы. Фотометрируемый раствор помещают в кювету – сосуд с плоскими параллельными гранями.

Спектрофотометрический метод основан на измерении поглощения света. Его чаще всего измеряют путем сравнения интенсивностей внешнего источника, падающего на образец и прошедшего сквозь него. Изменение интенсивности света при прохождении через образец может быть вызвано светопоглощением не только определяемого вещества, но и других компонентов (в частности растворителя), а также рассеянием, отражением и т. д. Чтобы исключить влияние светорассеяния, фотометрируемый раствор должен быть прозрачным. Прочие эффекты можно компенсировать, используя раствор сравнения. В простейшем случае им является чистый растворитель, или раствор контрольного опыта (содержащий все компоненты, кроме определяемого). Раствор сравнения и фотометрируемый раствор помещают в кюветы одинаковой толщины. Светопоглощение измеряют по одно- или двухлучевой схеме. При двухлучевой схеме световой поток источника делят на два потока равной интенсивности и пропускают один из них через фотометрируемый раствор, а второй – через раствор сравнения. Величину светопоглощения находят сравнением интенсивностей потоков на выходе из обоих растворов. При однолучевой схеме раствор сравнения и фотометрируемый раствор устанавливают на пути потока поочередно.

Доля поглощенного света связана с концентрацией поглоща-

ющего вещества в соответствии с основным законом светопоглощения – законом Бугера – Ламберта – Бера:

$$A = \epsilon lc,$$

где  $A$  – оптическая плотность;  $\epsilon$  – молярный коэффициент светопоглощения, (л/моль)/см;  $l$  – толщина поглощающего слоя, см;  $c$  – концентрация, моль/л.

От величины молярного коэффициента поглощения в решающей степени зависит чувствительность спектрофотометрической методики. Значение молярного коэффициента определяется природой поглощающей частицы и может достигать 120 000 (л/моль)/см. Его можно рассчитать из экспериментальных данных.

Определение концентрации в спектрофотометрических методах проводят обычно методом градуировочного графика. Реже используют методы добавок, сравнения, дифференциальный метод.

## **2.2. Молекулярно-абсорбционная спектроскопия в ИК области (ИК спектроскопия)**

Метод инфракрасной спектроскопии является одним из важнейших современных физических методов исследования органических соединений. ИК спектры большинства органических соединений дают богатый набор полос поглощения, отвечающий колебаниям почти всех функциональных групп. Инфракрасная область в общем электромагнитном спектре занимает диапазон 5000 – 200 см<sup>-1</sup>.

В координатах интенсивность поглощенного излучения - волновое число ИК спектр представляет собой сложную кривую с большим числом максимумов и минимумов. Полосы поглощения появляются в результате переходов между колебательными уровнями основного электронного состояния изучаемой системы. Спектральные характеристики (положение максимумов полос, их полуширина, интенсивность) индивидуальной молекулы зависят от масс составляющих ее атомов, геометрического строения, особенностей межатомных сил, распределения заряда и др. Поэтому ИК спектры отличаются большой индивидуальностью, что и определяет их ценность при идентификации и изучения строения соединений.

Инфракрасная спектроскопия широко применяется для анализа смесей и идентификации чистых веществ. Количественный анализ основан на законе Бугера – Ламберта – Бера. При этом о количестве вещества судят не по отдельным полосам поглощения, а по спектральным кривым в целом в широком диапазоне длин волн. Если число компонентов невелико (4 – 5), то удается математически выделить их спектры даже при значительном перекрывании последних. Идентификация чистых веществ производится обычно с помощью информационно-поисковой системы путем автоматического сравнения анализируемого спектра со спектрами, хранящимися в памяти ЭВМ.

### **2.3. Молекулярно-эмиссионная спектроскопия (люминесцентные методы анализа)**

Люминесцентные методы анализа основаны на измерении интенсивности свечения пробы при возбуждении молекул входящих в нее компонентов внешним источником энергии.

Существует несколько видов люминесценции, однако в анализе нашли в основном применение два явления: хемилюминесценция – свечение вещества под влиянием энергии различных химических процессов – и фотолюминесценция – свечение под действием поглощенного электромагнитного излучения. Эффект фотолюминесценции возникает при освещении объектов УФ излучением.

Физический смысл явления люминесценции состоит в излучении излишка энергии в виде преобразованного излучения возбужденными молекулами вещества. По длительности различают два вида люминесценции:

- свечение, длящееся более или менее продолжительное время после снятия возбуждения (фосфоресценция);
- свечение, заканчивающееся практически мгновенно после окончания возбуждения, длительность  $10^{-8}$  –  $10^{-9}$  с и меньше (флуоресценция).

Спектр флуоресценции смещен в коротковолновую сторону по отношению к спектру фосфоресценции. Преимуществом флуоресценции можно считать независимость спектра от длины волны

поглощенного излучения, что очень важно и удобно с аналитической точки зрения.

Кроме спектра люминесценция характеризуется интенсивностью, которая определяется энергией возбуждения и зависит от длины волны возбуждения, концентрации компонента. Интенсивность флуоресценции  $I_{fl}$  связана с концентрацией соотношением

$$I_{fl} = \varphi I_0 (1 - 10^{-\epsilon l c}),$$

где  $\varphi$  – квантовый выход;  $I_0$  – интенсивность источника возбуждающего света;  $\epsilon l c$  – энергия возбуждающего излучения, поглощенная веществом.

При низких концентрациях, когда  $\epsilon l c < 0,01$ , это уравнение упрощается:

$$I_{fl} = 2,3 \varphi I_0 \epsilon l c,$$

или при постоянной длине кюветы

$$I_{fl} = k c.$$

Для определения концентрации используют методы градуировочного графика и добавок. Поскольку чувствительность метода чрезвычайно высокая, особое значение приобретает величина контрольного опыта.

## ПРОГРАММА ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ

Спектр электромагнитного излучения. Энергия фотонов, длина волны, частота, волновое число; связь между ними; термины, символы, единицы измерения. Составляющие внутренней энергии частиц и соответствующие им диапазоны электромагнитного излучения. Основные типы взаимодействия вещества с излучением: эмиссия (тепловая, люминесценция), поглощение, рассеяние. Классификация спектроскопических методов по природе частиц, взаимодействующих с излучением (атомные, молекулярные); характеру процесса (абсорбционные, эмиссионные); диапазону электромагнитного излучения.

Спектры атомов. Основные и возбужденные состояния атомов, характеристики состояний. Энергетические переходы, правила отбора. Вероятности электронных переходов и времена жизни возбужденных состояний. Характеристики спектральных линий: положение в спектре, интенсивность, полуширина. Причины уширения спектральных линий.

Спектры молекул, их особенности. Схемы электронных уровней молекулы. Электронные, колебательные и вращательные спектры молекул. Зависимость вида спектра от агрегатного состояния вещества.

Основные законы испускания и поглощения электромагнитного излучения. Связь аналитического сигнала с концентрацией определяемого компонента. Основные способы определения концентрации в спектроскопических методах.

Аппаратура. Способы монохроматизации лучистой энергии. Классификация спектральных приборов, их характеристики: дисперсия, разрешающая способность, светосила. Приемники излучения: фотоэмульсия, фотоэлементы, фотоумножители, полупроводниковые приемники. Инструментальные помехи. Шумы и отношение сигнал-шум.



*Атомно-эмиссионный метод.* Принципиальная схема атомно-эмиссионного спектрометра. Источники атомизации и возбуждения (атомизаторы): электрические разряды (дуговые, искровые, пониженного давления), пламена, плазменные источники (плазмотроны, индуктивно связанная плазма), лазеры. Их основные характеристики: температура, состав атмосферы атомизатора, концентрация электронов.

Физические и химические процессы в атомизаторах. Спектральные и физико-химические помехи, способы их устранения. Особенности подготовки пробы и ее введения в атомизаторы различного типа. Качественный и количественный анализ методом атомно-эмиссионной спектрометрии. Метрологические характеристики и аналитические возможности.

*Атомно-абсорбционный метод.* Принципиальная схема атомно-абсорбционного спектрометра. Атомизаторы (пламенные и непламенные). Источники излучения (лампы с полым катодом, источники сплошного спектра, лазеры), их характеристики.

Спектральные и физико-химические помехи, способы их устранения. Возможности, достоинства и недостатки метода, его сравнение с атомно-эмиссионным методом. Метрологические характеристики.

Примеры практического применения атомно-эмиссионного и атомно-абсорбционного методов.

*Молекулярная абсорбционная спектроскопия.* Важнейшие законы светопоглощения: закон Бугера – Ламберта – Бера и закон аддитивности оптических плотностей. Абсорбционная спектроскопия в УФ и видимой областях спектра (спектрофотометрия). Связь химической структуры соединения с абсорбционным спектром. Способы получения окрашенных соединений. Фотометрические аналитические реагенты, требования к ним. Способы определения концентрации веществ. Измерение высоких, низких оптических плотностей (дифференциальный метод). Анализ многокомпонентных систем. Спектрофотометрия как метод исследования реакций в растворах (комплексообразования, протолитических, агрегации), сопровождающихся изменением спектров поглощения. Метрологические характеристики и аналитические возможности. Примеры практического применения.

Принципиальная схема прибора. Классификация аппаратуры с точки зрения способа монохроматизации (фотометры, спектрофотометры). Причины отклонения от основного закона светопоглощения (инструментальные и физико-химические).

Инфракрасная спектроскопия. Колебания молекул. Спектры ИК. Приборы и методика регистрации ИК спектров. Сканирующие спектрометры и Фурье-спектрометры, оптические схемы приборов. Идентификация и структурно-групповой анализ в ИК-спектроскопии. Количественный анализ.

*Молекулярная люминесцентная спектроскопия.* Классификация видов люминесценции по источникам возбуждения (хемилюминесценция, биолюминесценция, электролюминесценция, фотолюминесценция и др.); механизму и длительности свечения. Флуоресценция и фосфоресценция. Схема Яблонского. Закон Стокса – Ломмеля, правило зеркальной симметрии Левшина. Принципиальная схема прибора.

Факторы, влияющие на интенсивность люминесценции. Тушение люминесценции. Спектральные и физико-химические помехи. Количественный анализ люминесцентным методом. Метрологические характеристики и аналитические возможности метода, сравнение с методом спектрофотометрии. Преимущества люминесцентной спектроскопии при идентификации и определении органических соединений. Примеры использования.

Место и роль спектроскопических методов в аналитической химии и химическом анализе.

## ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

### Лабораторная работа № 1

---

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ И НАТРИЯ АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ МЕТОДОМ

В низкотемпературном пламени пропан-воздух атомные линии излучают щелочные металлы: литий, натрий, калий, рубидий и цезий. Для определения калия используют излучение резонансного дублета 766,5 и 769,9 нм, и натрия – 589,6 и 589,0 нм. Для выделения указанных линий используют интерференционные светофильтры.

#### Аппаратура и реактивы

Пламенный фотометр.

Стандартные растворы 100 мкг/мл по калию и по натрию. Навеску хлорида калия 0,0191 г и хлорида натрия 0,0254 г вносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Колба мерная, 100 мл – 8 шт.

Пипетка градуированная, 10 мл – 2 шт.

#### Ход работы

Из стандартных растворов готовят растворы с концентрацией 2, 4, 6, 8, 10 мкг/мл по калию и по натрию в мерных колбах вместимостью 100 мл.

Включают прибор и подготавливают его к измерениям согласно инструкции. В пламя горелки распыляют дистиллированную воду и с помощью ручки «установка нуля» устанавливают стрелку микроамперметра на нуль, затем распыляют раствор с концентрацией 10 мкг/мл и с помощью ручки «диафрагма» устанавливают стрелку микроамперметра на отсчет 95. Снова распыляют дистил-

лированную воду до возвращения стрелки в нулевое положение, при необходимости корректируя его. Затем в пламя горелки распыляют поочередно приготовленные растворы, начиная с раствора наименьшей концентрации, и измеряют величину фототока для калия и натрия при соответствующем светофильтре. По полученным данным строят градуировочные графики в координатах показания микроамперметра – концентрация калия (натрия).

Далее определяют содержание калия (натрия) в анализируемой пробе. Получают пробу, содержащую калий (натрий), в колбу вместимостью 100 мл, до метки доводят водой, перемешивают. Отбирают 1 – 10 мл полученного раствора в колбу вместимостью 100 мл, до метки доводят водой, перемешивают и фотометрируют. Находят концентрацию калия (натрия) в приготовленном растворе по градуировочному графику. Рассчитывают массу калия (натрия) в выданной пробе.

## **Лабораторная работа № 2**

---

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛИЯ И НАТРИЯ АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ МЕТОДОМ В ВОДОПРОВОДНОЙ ИЛИ РЕЧНОЙ ВОДЕ**

При анализе проб сложного или неизвестного состава возникают трудности приготовления образцов сравнения. Различный химический и валовый состав анализируемых проб и образцов сравнения обуславливают погрешности за счет влияния посторонних элементов.

Речная и водопроводная вода имеет сложный катионный и анионный состав. Использование метода добавок позволяет устранить влияние состава проб на результаты анализа в диапазоне линейности градуировочного графика. Основой для приготовления образцов сравнения в методе добавок служит сама анализируемая проба, к которой добавляют известные и последовательно увеличивающиеся количества определяемого элемента в виде стандартных растворов.

#### **Аппаратура и реактивы**

Стандартные растворы натрия 50 и 500 мкг/мл.

Стандартные растворы калия 50 и 500 мкг/мл.  
Фотометр пламенный.

### **Ход работы**

Включают прибор в сеть, прогревают его необходимое время. Устанавливают необходимые для оптимальной работы параметры распылительной системы.

В пяти мерных колбах вместимостью 50,0 мл готовят серию образцов сравнения, содержащих смесь хлоридов натрия и калия: 2,5; 5,0; 10; 15; 20 мкг/мл натрия и 2,5; 4,0; 6,0; 8,0; 10 мкг/мл калия.

Фотометрируют образцы сравнения и анализируемый образец воды. По результатам фотометрирования линий дублета натрия (589,0 и 589,6 нм) и калия (766,5 нм) строят градуировочные графики, устанавливают диапазон линейности и определяют ориентировочные концентрации натрия и калия в анализируемой воде. Для определения натрия и калия методом добавок готовят три мерные колбы вместимостью 50,0 мл. В одну из них наливают только анализируемую воду, во вторую – вводят такие объемы стандартных растворов большой концентрации натрия и калия, чтобы после разбавления до метки анализируемой водой концентрации натрия и калия стали вдвое больше тех их концентраций, которые были ориентировочно определены в анализируемой воде методом градуировочного графика.

В третью мерную колбу вводят вдвое большие объемы тех же стандартных растворов натрия и калия, чем во вторую мерную колбу. Содержимое трех колб разбавляют до метки анализируемой водой, тщательно перемешивают и фотометрируют растворы в тех же условиях, в которых был установлен диапазон линейности градуировочных графиков для определения натрия и калия.

По средним величинам устойчивых показаний измерительного прибора при фотометрировании трех растворов с соответствующими добавками стандартных растворов натрия и калия определяют неизвестные концентрации натрия и калия.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АЛЮМИНИЯ, БАРИЯ, БЕРИЛЛИЯ, ВАНАДИЯ, ВИСМУТА, ЖЕЛЕЗА, КАДМИЯ, КОБАЛЬТА, МАРГАНЦА, МЕДИ, МОЛИБДЕНА, МЫШЬЯКА, НИКЕЛЯ, ОЛОВА, СВИНЦА, СЕЛЕНА, СЕРЕБРА, СУРЬМЫ, ТИТАНА, ХРОМА, ЦИНКА МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В ПРИРОДНОЙ ВОДЕ**

Метод основан на измерении поглощения излучения резонансной длины волны атомным паром определяемого элемента, образующимся в результате электротермической атомизации анализируемой пробы в графитовой печи спектрометра.

Метод позволяет определять массовые концентрации следующих элементов, мг/л:

алюминия	– от 0,01 до 0,1;	мышьяка	– от 0,005 до 0,3;
бария	– от 0,01 до 0,2;	никеля	– от 0,001 до 0,05;
бериллия	– от 0,0001 до 0,002;	олова	– от 0,005 до 0,02;
ванадия	– от 0,005 до 0,05;	свинца	– от 0,001 до 0,05;
висмута	– от 0,005 до 0,1;	селена	– от 0,002 до 0,05;
железа	– от 0,04 до 0,25;	серебра	– от 0,0005 до 0,01;
кадмия	– от 0,0001 до 0,01;	сурьмы	– от 0,005 до 0,02;
кобальта	– от 0,001 до 0,05;	титана	– от 0,1 до 0,5;
марганца	– от 0,001 до 0,05;	хрома	– от 0,001 до 0,05;
молибдена	– от 0,001 до 0,2;	цинка	– от 0,001 до 0,05.
меди	– от 0,001 до 0,05;		

**Аппаратура и реактивы**

Атомно-абсорбционный спектрометр с электротермическим атомизатором.

Микродозаторы.

Аргон газообразный высокой чистоты или азот газообразный высокой чистоты.

Азотная кислота (1:1).

Азотная кислота, 0,3 М раствор. В мерную колбу вместимостью 1 л помещают 100 мл бидистиллированной воды и приливают

15 мл концентрированной азотной кислоты. До метки доводят бидистиллированной водой.

Нитрат магния, 3 г/л. Растворяют 5,19 г нитрата магния 6-водного и растворяют в 1 л 0,3 М раствора азотной кислоты.

Государственные стандартные образцы состава водных растворов определяемых элементов, 1 мг/мл.

### **Ход работы**

*Градуировочная характеристика.* Из стандартных растворов готовят растворы с концентрациями, охватывающими весь рабочий диапазон содержаний элемента в пробе. Их число должно быть не менее трех. Растворы готовят путем разбавления в мерной посуде необходимого стандартного образца состава водного раствора элемента раствором азотной кислоты молярной концентрации 0,3 М. Градуировку прибора проводят перед началом измерений проб воды. Для получения градуировочной характеристики не менее трех раз измеряют значение атомного поглощения холостой пробы, а затем – каждого градуировочного раствора определяемого элемента. По результатам измерений определяют градуировочную зависимость среднего значения атомного поглощения конкретного элемента с учетом среднего значения атомного поглощения холостой пробы от массовой концентрации элемента в анализируемом градуировочном растворе.

*Отбор проб.* Пробы воды отбирают в посуду из полимерного материала вместимостью 200 – 500 мл. Если анализ проводят более чем через 5 ч после отбора, пробы консервируют, добавляя на 200 мл воды 3 мл концентрированной азотной кислоты. Срок хранения консервированных проб при определении висмута, кадмия, мышьяка, олова, селена, серебра и сурьмы 5 сут, остальных проб – 14 сут. Пробы не должны подвергаться воздействию прямого солнечного света.

*Подготовка проб к анализу.* К пробе анализируемой воды, если ее не консервировали после отбора, добавляют концентрированную азотную кислоту из расчета 3 мл азотной кислоты на 200 мл воды. Раствор перемешивают и выдерживают не менее 3 ч, если проба мутная, ее фильтруют.

*Проведение измерений.* Устанавливают оптимальные режимы измерений для конкретного элемента в соответствии с инструкцией





Рабочий раствор с концентрацией 10 мкг/мл готовят разбавлением исходного непосредственно перед работой.

Хромазуrol S, 0,1%-ный водный раствор.

Ацетатный буферный раствор с pH = 5,0.

Колба мерная, 50 мл – 10 шт.

Пипетки градуированные, 1, 2, 5 мл – по 2 шт.

### **Ход работы**

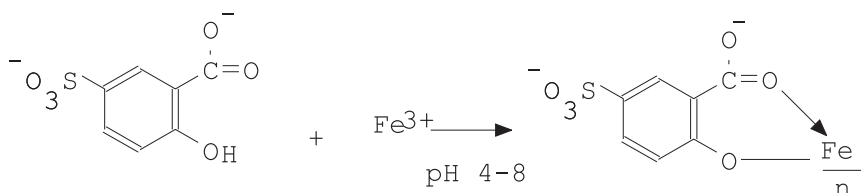
*Выбор аналитической длины волны.* В колбах вместимостью 50 мл готовят два раствора. Один содержит 1 мл хромазуrolа S, 5 мл буферного раствора, другой, кроме указанных реактивов, – 100 мкг алюминия. Оба раствора до метки в колбах доводят дистиллированной водой и перемешивают. На спектрофотометре снимают спектры поглощения приготовленных растворов в области 400 – 600 нм. Ориентируясь на наибольшее различие поглощения комплекса и реагента, находят оптимальную аналитическую длину волны.

*Построение градуировочного графика.* Готовят стандартные растворы, содержащие 5, 10, 15, 20, 25 и 30 мкг алюминия в 50 мл. Для этого в мерные колбы вместимостью 50 мл приливают 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 мл рабочего раствора алюминия с концентрацией 10 мкг/мл, по 5 мл буферного раствора, 2 мл хромазуrolа S и до метки доводят водой. Перемешивают и через 10 мин измеряют оптическую плотность приготовленных растворов относительно первого раствора при выбранной длине волны. Строят градуировочный график.

*Определение алюминия в растворе.* Получают анализируемый раствор в колбу вместимостью 50 мл, до метки доводят водой, перемешивают. Отбирают 1 – 5 мл полученного раствора в колбу вместимостью 50 мл, приливают 5 мл ацетатного буферного раствора, 2 мл хромазуrolа S и до метки объем в колбе доводят водой. Перемешивают и измеряют оптическую плотность. Проводят не менее трех параллельных определений. По градуировочному графику находят содержание алюминия в приготовленном растворе. Рассчитывают содержание алюминия в выданном растворе.

## ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА С СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Метод основан на образовании окрашенного комплекса ионов железа с сульфосалициловой кислотой. В зависимости от pH раствора возможно образование трех комплексов различного состава, имеющих различную устойчивость и окраску: моно-(pH1,8-2,5) – (фиолетовая окраска); ди-(pH4-8) – (красная); три-(pH8-11) – (желтая). Комплексообразование протекает за счет *o*-гидрокси-*o*-карбоксогруппы:



Определению железа не мешают ионы, образующие бесцветные комплексы, например тантал, висмут, индий, галлий, цирконий, если, конечно, добавлен избыток реагента. Сульфосалицилатные комплексы меди и алюминия в кислой среде менее устойчивы, чем комплексы железа, поэтому они не мешают определению. Данный метод позволяет определять железо в присутствии ацетатов, боратов, роданидов и фосфатов, так как комплексы железа с перечисленными анионами менее устойчивы, чем сульфосалицилатные.

### Аппаратура и реактивы

Фотоэлектроколориметр.

Стандартный раствор железа (3), 0,1 мг/мл.

Сульфосалициловая кислота, 0,1 М раствор.

Ацетатный буферный раствор с pH 5,0.

Колба мерная, 100 мл – 8 шт.

Пипетка градуированная, 1, 2, 5 и 10 мл.

### Ход работы

Готовят пять стандартных растворов, содержащих 20, 40, 60, 80 и 100 мкг железа в 100 мл, добавляют по 3 мл сульфосалициловой кислоты и 5 мл буферного раствора. Объем каждого раствора доводят до метки дистиллированной водой. Раствор, имеющий наиболее интенсивную окраску, фотометрируют относительно дистиллированной воды со всеми светофильтрами поочередно, записывая результаты измерений в виде таблицы. Для дальнейшей работы выбирают светофильтр, соответствующий наибольшему светопоглощению.

С выбранным светофильтром фотометрируют все растворы, начиная с первого. Строят градуировочный график в координатах оптическая плотность – содержание железа.

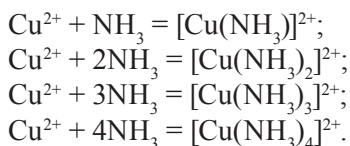
Получают анализируемый раствор в колбу вместимостью 100 мл, до метки доводят водой, перемешивают. Отбирают 5 – 10 мл полученного раствора в колбу вместимостью 100 мл, приливают 3 мл сульфосалициловой кислоты, 5 мл буферного раствора и доводят объем раствора до 100 мл водой. Измеряют оптическую плотность. Проводят не менее трех параллельных определений, пользуясь градуировочным графиком, находят содержание железа в приготовленных растворах. Рассчитывают содержание железа в выданном растворе.

## Лабораторная работа № 6

---

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ В ВИДЕ АММИАКАТА ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

Метод основан на образовании комплексного соединения ионов меди с аммиаком, имеющего сине-фиолетовую окраску. Процесс образования ионов меди с аммиаком носит ступенчатый характер:



Для аналитических целей необходимо выбрать такую концентрацию аммиака, при которой в растворе будет преобладать один комплекс.

Молярный коэффициент светопоглощения комплекса при 640 нм равен 100. Низкое значение его позволяет определять достаточно высокие концентрации меди. Для повышения воспроизводимости определения используют метод дифференциальной фотометрии, когда раствор сравнения содержит точно известное количество меди в виде аммиаката.

Определению меди мешают ионы металлов, образующие окрашенные аммиакаты, например кобальт, никель, или малорастворимые гидроксиды железа, свинца, алюминия. Для устранения мешающего влияния элементов применяют маскирующие комплексобразователи.

### **Аппаратура и реактивы**

Фотоэлектроколориметр.

Стандартный раствор меди с концентрацией 1 мг/мл.

Аммиак, 5%-ный раствор.

Колба мерная, 50 мл – 8 шт.

Пипетка градуированная, 10 мл – 2 шт.

### **Ход работы**

В мерные колбы вместимостью 50 мл помещают 2, 4, 6, 8, 9 и 10 мг меди, добавляют 10 мл раствора аммиака и до метки доводят дистиллированной водой. Раствор, имеющий наиболее интенсивную окраску, фотометрируют относительно воды со всеми светофильтрами поочередно, записывая результаты этих измерений в виде таблицы. Для дальнейшей работы выбирают светофильтр, соответствующий наибольшему значению оптической плотности.

С выбранным светофильтром поочередно фотометрируют приготовленные растворы относительно раствора сравнения, содержащего 4 мг меди. Если содержание меди в фотометрируемом растворе меньше, чем в растворе сравнения, применяют обратный порядок измерений: фотометрируемый раствор условно принимают за раствор сравнения, устанавливают по нему оптический нуль прибора и по отношению к нему измеряют светопоглощение исследуе-

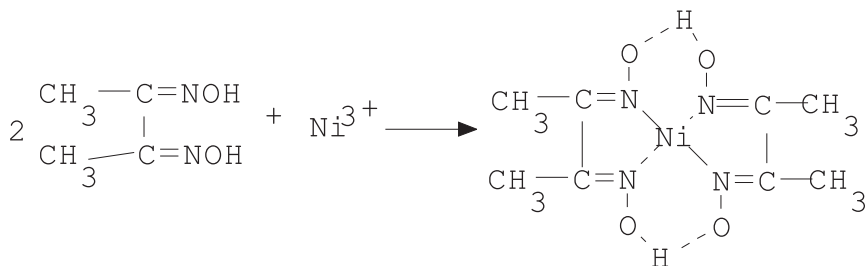
мого раствора. Найденное значение оптической плотности берут со знаком “минус”.

По полученным данным строят градуировочный график. Получают анализируемый раствор в колбу вместимостью 50 мл, до метки доводят водой, перемешивают. Отбирают 5 – 10 мл полученного раствора, приливают 10 мл аммиака, объем в колбе доводят до метки водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность. Проводят не менее трех параллельных определений. Пользуясь градуировочным графиком, находят содержание меди в анализируемом растворе. Рассчитывают содержание меди в выданной пробе.

## Лабораторная работа № 7

### ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ

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:



#### Аппаратура и реактивы

Фотоколориметр.

Диметилглиоксим, 1%-ный щелочной раствор.

Гидроксид натрия, 5%-ный раствор.

Персульфат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , 5%-ный раствор.

Стандартный раствор никеля с концентрацией 100 мкг/мл.

Колба мерная, 50 мл – 8 шт.

Пипетка градуированная, 2 мл – 1 шт, 5 мл – 3 шт.

### **Ход 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.

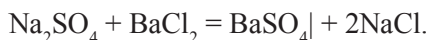
Получают анализируемый раствор в колбу вместимостью 50 мл, до метки доводят водой, перемешивают, отбирают 5 – 10 мл полученного раствора. Приливают 5 мл персульфата, 5 мл гидроксида натрия, 5 мл диметилглиоксима, перемешивают и через 10 мин доводят до метки водой. Измеряют оптическую плотность и по графику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

## **Лабораторная работа № 8**

---

### **ФОТОТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУЛЬФАТОВ**

В работе используют реакцию образования дисперсной системы малорастворимого сульфата бария ( $PP = 10^{-10}$ ):



В качестве стабилизатора используют эмульгатор ОП-10. Для обеспечения избирательности определения сульфатов относительно карбонатов, фосфатов, хроматов реакцию проводят в кислой среде.

#### **Аппаратура и реактивы**

Фотоколориметр.

Хлорид бария, насыщенный раствор.

Эмульгатор ОП-10, 1%-ный раствор.

Стандартный раствор серной кислоты 0,00625 М.  
Колба мерная, 50 мл – 8 шт.  
Пипетка градуированная, 2, 5 и 10 мл.

### **Ход работы**

В пять мерных колб вместимостью 50 мл помещают по 2 мл хлорида бария, около 20 мл воды, 1 мл ОП-10. Затем приливают при помешивании 2, 4, 6, 8 и 10 мл стандартного раствора серной кислоты. Доводят до метки объема в колбах водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность растворов с синим светофильтром. Раствором сравнения служит раствор, содержащий в колбе вместимостью 50 мл все реактивы, кроме серной кислоты. Строят градуировочный график в координатах оптическая плотность – содержание сульфатов.

Пробу анализируемого раствора, содержащего сульфаты, доводят до метки водой в мерной колбе вместимостью 50 мл. Из полученного раствора отбирают 1 – 5 мл в мерную колбу и готовят, как указано выше, суспензию сульфата бария, затем измеряют оптическую плотность. Пользуясь градуировочным графиком, находят концентрацию  $\text{SO}_4^{2-}$  в приготовленном растворе. Проводят не менее трех параллельных определений и рассчитывают содержание сульфатов в выданном растворе.

## **Лабораторная работа № 9**

---

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ВЕЩЕСТВА С ЗАДАННОЙ ВАЛОВОЙ ФОРМУЛОЙ ПО ЕГО ИК СПЕКТРУ**

#### **Аппаратура и реактивы**

ИК-спектрофотометр.

Таблицы характеристических частот.

Стандартные образцы органических веществ.

#### **Ход работы**

Снимите ИК спектр неизвестного соединения. Проведите отнесение полос, пользуясь таблицами характеристических частот. Напишите возможную структуру органического соединения по его брутто-формуле. Назовите это соединение.

## ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

### *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:  $\text{K}^+$ , Na, CO, Ar,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{CH}_3$ ?

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



11. Рассчитайте длину волны (нм) и волновое число ( $\text{см}^{-1}$ ) 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  $^{137}\text{Cs}$ . Рассчитайте частоту (Гц), волновое число ( $\text{см}^{-1}$ ) 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 ккал·моль<sup>-1</sup>.

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 (кДж·моль<sup>-1</sup>): 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 спектрометрии; б) атомно-абсорбционной спектрометрии 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  $\epsilon = 1,3 \cdot 10^4$  (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 (%), ко-

торое 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.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2 / под ред. Ю. А. Золотова. – М. : Высш. шк., 1996. – 459 с.
2. *Васильев, В. П.* Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. / В. П. Васильев. – М. : Высш. шк., 1989. – 384 с.
3. Практикум по физико-химическим методам анализа / под ред. О. М. Петрухина. – М. : Химия, 1989. – 248 с.
4. Физико-химические методы анализа / под ред. А. И. Алесковского. – Л. : Химия, 1988. – 236 с.
5. *Чарыков, А. К.* Математическая обработка результатов химического анализа / А. К. Чарыков. – Л. : Химия, 1984. – 56 с.
6. *Булатов, М. И.* Практическое руководство по фотометрическим методам анализа / М. И. Булатов, И. П. Калинин. – Л. : Химия, 1986. – 425 с.
7. *Казицына, Л. А.* Применение УФ, ИК, ЯМР и масс-спектрометрии в органической химии / Л. А. Казицына, М. Б. Куплетская. – М. : Изд-во МГУ, 1979. – 350 с.
8. *Хавезов, И.* Атомно-абсорбционный анализ / И. Хавезов, Д. Цалев. – Л. : Химия, 1983. – 144 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	3
<b>1. Атомная спектроскопия в оптической области .....</b>	<b>4</b>
1.1. Теория атомной спектроскопии .....	4
1.2. Атомно-эмиссионная спектроскопия .....	8
1.3. Атомно-абсорбционная спектроскопия .....	15
<b>2. Молекулярная спектроскопия .....</b>	<b>20</b>
2.1. Молекулярно-абсорбционная спектроскопия в УФ и видимой областях (спектрофотометрия).....	20
2.2. Молекулярно-абсорбционная спектроскопия в ИК области (ИК спектроскопия).....	21
2.3. Молекулярно-эмиссионная спектроскопия (люминесцентные методы анализа).....	22
<b>Программа для подготовки к лабораторным работам .....</b>	<b>24</b>
<b>Лабораторные работы .....</b>	<b>27</b>
Лабораторная работа № 1. Определение калия и натрия атомно-эмиссионным методом.....	27
Лабораторная работа № 2. Определение калия и натрия атомно-эмиссионным методом в водопроводной или речной воде .....	28
Лабораторная работа № 3. Определение содержания алюминия, бария, бериллия, ванадия, висмута, железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, молибдена, мышьяка, никеля, олова, свинца, селена, серебра, сурьмы, титана, хрома, цинка методом атомно-абсорбционной спектроскопии в природной воде .....	30

Лабораторная работа № 4. Спектрофотометрическое определение алюминия с хромазуолом S .....	32
Лабораторная работа № 5 Фотометрическое определение железа с сульфосалициловой кислотой .....	34
Лабораторная работа № 6. Определение меди в виде аммиаката дифференциальным методом.....	35
Лабораторная работа № 7. Фотометрическое определение никеля.....	37
Лабораторная работа № 8. Фототурбидиметрическое определение сульфатов .....	38
Лабораторная работа № 9. Определение структуры вещества с заданной валовой формулой по его ИК спектру .....	39
<b>Вопросы и задачи</b> .....	40
<b>Библиографический список</b> .....	46

Учебное издание

АМЕЛИН Василий Григорьевич

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Практикум

Подписано в печать 15.02.08

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 2,79. Тираж 100 экз.

Заказ

Издательство

Владимирского государственного университета.  
600000, Владимир, ул. Горького, 87.