

Федеральное агентство по образованию

Волгоградский государственный технический университет

Кафедра «Аналитическая, физическая химия и физико-химия полимеров»

**АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ.
ПЛАМЕННАЯ ФОТОМЕТРИЯ**

Методические указания к лабораторным работам

Волгоград 2006

УДК 543.42 (075)

Атомно-эмиссионная спектроскопия. Пламенная фотометрия: метод. указ. к лабораторным работам / сост.: Р. В. Брунилин, И. У. Кокшарова; Волгоград. гос. техн. ун-т. – Волгоград, 2006. – 24 с.

Методические указания предназначены для подготовки к лабораторным работам по физико-химическим методам анализа. Изложены основные положения атомно-эмиссионной спектроскопии, рассмотрены экспериментальные основы пламенной фотометрии.

Предназначены для студентов, обучающихся по направлению 5508.

Ил. 4. Табл. 1. Библиогр.: 4 назв.

Рецензент д-р. хим. наук профессор Б. С. Орлинсон

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

© Волгоградский
государственный
технический
университет, 2006

ПРАВИЛА ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

1. Прежде чем приступить к выполнению лабораторной работы изучите методику её проведения, получите инструктаж по технике безопасности с последующей росписью в журнале и разрешение преподавателя на выполнение работы.

2. Выполнение той или иной работы разрешается только на специально оборудованном рабочем месте.

3. Осторожно обращайтесь со всеми приборами и установками. В случае каких-либо неисправностей в работе установки сообщите преподавателю или лаборанту. Не пытайтесь самостоятельно их устранить.

4. Познакомьтесь с расположением выключателей вентиляции, электрооборудования и общего рубильника, отключающего электроснабжение лаборатории. Соблюдайте правила работы с электроприборами. Не оставляйте их без присмотра. После окончания работы не забывайте выключить их из сети.

5. При работе с баллоном горючего газа соблюдайте все правила техники безопасности, предусмотренные инструкциями.

6. Соблюдайте порядок включения и выключения прибора, указанный в методике. Не оставляйте открытую газовую горелку незажжённой.

7. При выполнении работы соблюдайте максимальную осторожность. Помните, что невнимательность, небрежность, поверхностное знакомство с применяемыми приборами и оборудованием могут повлечь за собой несчастные случаи.

8. Доложите преподавателю о полученных результатах, рабочее место по окончании работы приведите в порядок и сдайте дежурному или лаборанту.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ: Изучение сущности метода атомно-эмиссионной спектроскопии, приобретение навыков работы с пламенным фотометром, определение содержания щелочных металлов (натрия и калия) в растворах методами калибровочного графика, сравнения и стандартных добавок.

1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1 Общая характеристика методов атомной спектроскопии

Методы атомной спектроскопии основаны на переходах валентных или внутренних электронов атомов с одних энергетических уровней на другие.

Такие переходы обычно сопряжены с поглощением или испусканием электромагнитного излучения различных длин волн и, следовательно, могут быть использованы для качественного и количественного анализа.

В зависимости от используемого диапазона длин волн электромагнитного излучения и природы соответствующих электромагнитных переходов методы атомной спектроскопии делятся на оптические и рентгеновские.

В методах оптической спектроскопии используют излучение УФ- и видимой областей оптического диапазона. Оно соответствует изменению энергии валентных электронов. Ввиду того, что строение уровней валентных электронов для свободных атомов и молекул различно, для получения оптических атомных спектров необходима предварительная атомизация пробы – перевод её в газообразное атомарное состояние. Для этой цели используют атомизаторы – источники высокой температуры различной конструкции.

К методам атомной оптической спектроскопии относятся методы атомно-эмиссионной (АЭС), атомно-флуоресцентной (АФС), атомно-абсорбционной (ААС) спектроскопии.

В методах рентгеновской спектроскопии используют излучение рентгеновского диапазона, соответствующее изменению энергии внутренних

электронов. Структуры энергетических уровней внутренних электронов в атомарном и молекулярном состояниях очень близки. Поэтому в рентгеновских методах атомизация пробы не требуется.

Практической целью методов атомной спектроскопии при анализе вещества является качественное, полуколичественное или количественное определение элементного состава анализируемой пробы.

1.2 Эмиссионный спектральный анализ. Происхождение эмиссионных спектров

Атомно-эмиссионный спектральный анализ (атомно-эмиссионная спектроскопия) – метод определения химического состава веществ по спектру, излучаемому возбуждёнными атомами и ионами.

Атомы и ионы всех элементов могут обладать только определёнными запасами внутренней энергии E_0 ; E_1 ; E_2 и т. д., о которых говорят как об энергетических уровнях или термах.

В невозбуждённом, т. е. нормальном состоянии атомы обладают минимальной энергией E_0 . Под влиянием внешних воздействий (высокой температуры, столкновений с быстролетающими частицами и т. д.) атомы возбуждаются т. е. их электроны переходят на более высокий энергетический уровень E_1 ; E_2 и т. д. Энергия, которую необходимо затратить для перемещения валентного электрона и перевода атома в возбуждённое состояние, называется потенциалом возбуждения и выражается в электрон-вольтах (эВ).

В возбуждённом состоянии атомы находятся приблизительно 10^{-7} – 10^{-8} с. Самопроизвольно возвращаясь в нормальное или промежуточное состояние, они испускают избыточную энергию в виде квантов света $h\nu$:

$$\Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\bar{\nu}, \quad (1)$$

где ΔE – изменение энергии элементарной системы в результате поглощения или испускания фотона с энергией $h\nu$;

h – постоянная Планка;

ν – частота излучения (c^{-1});

c – скорость света;

λ – длина волны (нм).

Это излучение регистрируется в виде линии и называется спектральной линией.

Электронные переходы с вышележащих уровней (термов) на основной (E_0) называют резонансным, причем резонансный переход с близлежащего возбуждённого уровня (т. е. переход $E_1 \rightarrow E_0$) соответствует наиболее интенсивной линии в спектре. Поэтому эти линии используют для качественного анализа.

Т. к. в излучении принимает участие много атомов с различными начальными энергиями, то в спектре излучения наблюдается множество линий, обусловленных различными энергетическими переходами, присущими данному элементу.

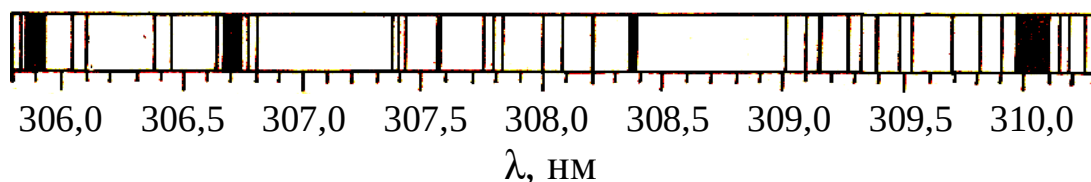


Рис. 1.1 Фрагмент спектрограммы железа

Сложность спектра зависит от числа валентных электронов, строения электронных оболочек (s -, p - и d -элементы) и температуры плазмы. Чем меньше число валентных электронов, проще электронная оболочка и ниже температура возбуждения, тем проще спектр элемента.

Так, спектры щелочных металлов в области от 200 до 800 нм насчитывают всего несколько десятков линий, в то время как спектры *d*- и *f*-элементов насчитывают их несколько тысяч.

Таким образом, каждый элемент имеет характерный спектр, т. е. набор спектральных линий с определёнными длинами волн. Линии, принадлежащие определённым элементам, указываются в спектральных атласах. Обычно эмиссионные спектры снимаются в интервале длин волн от 100 до 800 нм.

Спектр атома любого элемента существенно отличается от спектра его иона в связи с изменением числа электронов при ионизации.

Если атом при возбуждении теряет электрон, то образуется ион, который также может переходить в возбуждённые состояния и затем испускать излучение. Спектр излучения иона отличен от спектра соответствующего атома, т. к. его электронная оболочка содержит на один электрон меньше. Поэтому спектр однократно ионизированного атома данного элемента схож со спектром атома, номер которого в периодической системе элементов на единицу меньше; аналогично двукратно заряженный ион элемента даёт спектр, похожий на излучение элемента с атомным номером, меньшим на две единицы. Степень ионизации любого элемента возрастает с увеличением температуры.

Поэтому в таблицах спектральных линий рядом с символом химического элемента приводят римскую цифру, по которой можно судить о кратности ионизации атома. Цифра I относится к нейтральному атому (например, *NaI* относится к *Na*), цифра II – к однократно ионизированному атому (например, *NaII* относится к Na^+).

1.3 Основные узлы спектральных приборов

В настоящее время известны десятки приборов предназначенных для получения эмиссионных спектров. Каждый из спектральных приборов имеет

следующие основные узлы: источник возбуждения; диспергирующий элемент; рецептор (приёмник света).

1 Источник возбуждения

Источник возбуждения переводит пробу из конденсированной фазы в газообразную и возбуждает вещество в газообразной фазе.

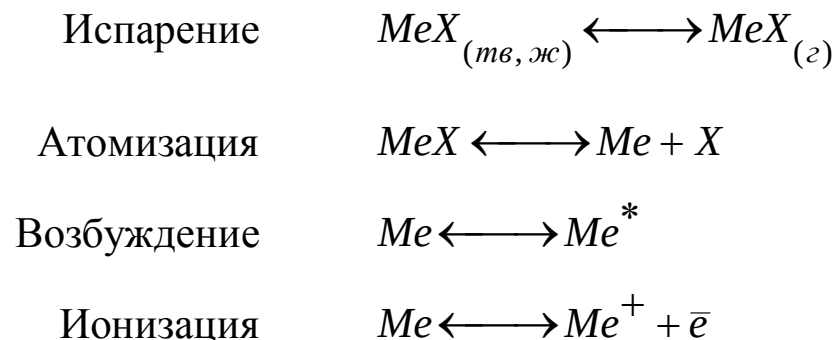
В большинстве источников возбуждения эти функции совмещаются, однако в некоторых случаях применяется два устройства: одно для получения газовой фазы, другое – для возбуждения.

Источник возбуждения должен обеспечивать необходимую яркость спектра и быть достаточно стабильным.

Наибольшее применение в качестве источников возбуждения получили:

- газовое пламя ($t = 900 \div 3000 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Используется для определения щелочных и щелочноземельных металлов;
- электрическая дуга ($t = 3000 \div 7000 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Используется для определения остальных металлов;
- высоковольтная искра ($t = 7000 \div 12000 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Используется для определения металлов и неметаллов.

Анализируемая проба, введённая в источник возбуждения, испаряется, и отдельные её молекулы распадаются с образованием атомов. Некоторые атомы возбуждаются. Часть атомов при достаточной энергии ионизируется. Происходящие при этом процессы можно представить в виде следующих схем:



Таким образом, вещество в источнике возбуждения находится в большом числе форм, из которых аналитический сигнал формируют лишь возбуждённые атомы и ионы. Любой фактор, снижающий их концентрацию, приводит к ослаблению аналитического сигнала. К таким факторам относятся, прежде всего, недостаточная полнота испарения и атомизации пробы, а также процесс ионизации. Основными приёмами подавления физико-химических помех служат изменение температуры и использование спектроскопических буферов увеличивающих атомизацию или снижающих степень ионизации пробы. Увеличение температуры благоприятствует атомизации и возбуждению атомов, но в то же время увеличивает степень их ионизации. Поэтому для каждого элемента существует своя оптимальная температура атомизации. Чем легче атомизируется, возбуждается и ионизируется определяемый элемент, тем ниже должна быть температура источника возбуждения.

2 Диспергирующий элемент

Диспергирующий элемент разлагает излучение в спектр и выделяет нужную для измерения область электромагнитного излучения. Это одна из важнейших частей спектрального прибора, в значительной степени определяющая его аналитические возможности. В качестве диспергирующего элемента используют призмы, дифракционные решётки и интерференционные устройства. В простейших устройствах – светофильтры.

3 Приёмники света (рецепторы)

В качестве приёмников света используют глаз, фотопластинки и фотоэлементы.

Человеческий глаз. Возможности глаза как измерительного прибора весьма ограничены, т. к. глаз чувствителен к свету в области спектра примерно от 400 до 700 нм.

Фотопластинки. Обычные фотопластинки имеют чувствительность от 230 до 500 нм. В более широкой области (от короткого ультрафиолета до 1000 нм) применяют так называемые сенсibilизированные пластинки.

К достоинствам фотопластинок можно отнести следующее:

- Широкий спектральный интервал;
- Документальность анализа.

К недостаткам:

- Большие затраты времени на обработку фотопластинок;
- Неравномерность эмульсии, представляющая дополнительный источник погрешности.

Фотоэлементы. Фотоэлементами называются устройства, преобразующие световую энергию в электрическую. Фотоэлементы отличаются высокой чувствительностью, точностью, малой инерционностью действия. В связи с этим они находят всё большее применение в приборах для проведения физико-химических исследований.

В зависимости от способа регистрации излучения в эмиссионном спектральном анализе используют следующие приборы: спектроскопы, стилоскопы, стиломеры – при визуальной регистрации, спектрографы – при фотографической, спектрометры и квантометры – при фотоэлектрической.

1.4 Качественный спектральный анализ

Атомно-эмиссионный метод позволяет одновременно зарегистрировать множество спектральных линий. Поэтому АЭС является *многоэлементным* методом анализа. Это важнейшее достоинство метода позволяет успешно использовать его для идентификации элементов, содержащихся в пробе, т. е. для качественного анализа.

Т. к. каждый элемент имеет характерный спектр, то задача качественного спектрального анализа сводится к отысканию линий определяемого элемента в спектре пробы. Принадлежность линии данному элементу устанавливают по длине волны и интенсивности линии.

Для целей качественного анализа обычно нет необходимости определять длины волн всех спектральных линий, достаточно установить наличие или отсутствие в спектре так называемых аналитических или последних линий, соответствующих переходу $E_1 \rightarrow E_0$ (название связано с тем, что при уменьшении концентрации элемента эти линии исчезают в последнюю очередь). Чтобы идентификация была надёжной, в спектре необходимо обнаружить несколько линий одного и того же элемента.

1.5 Количественный спектральный анализ

Количественный атомно-эмиссионный анализ основан на эмпирической зависимости между интенсивностью (яркостью) спектральной линии определяемого элемента и концентрацией его в пробе.

В общем виде эта зависимость описывается уравнением, предложенным Б. А. Ломакиным (1930 г.) и Шейбе (1931 г.):

$$I = aC^b. \quad (2)$$

При логарифмировании получаем

$$\lg I = b \lg C + \lg a, \quad (3)$$

где I – интенсивность спектральной линии;

C – концентрация элемента в пробе;

a и b – эмпирические коэффициенты.

Коэффициент a зависит от режима работы источника возбуждения, его стабильности, температуры и т. д.; b – коэффициент самопоглощения, учитывающий поглощение квантов света невозбуждёнными атомами.

Графически зависимость интенсивности спектральной линии от концентрации элемента представлена на рисунке 1.2.

Зависимость между интенсивностью характерной спектральной линии и концентрацией компонента в пробе устанавливают опытным путём различными способами: методом калибровочного графика, методом сравнения или

методом стандартных добавок. Для этого используют эталоны, стандартные образцы с известным содержанием определяемого элемента.

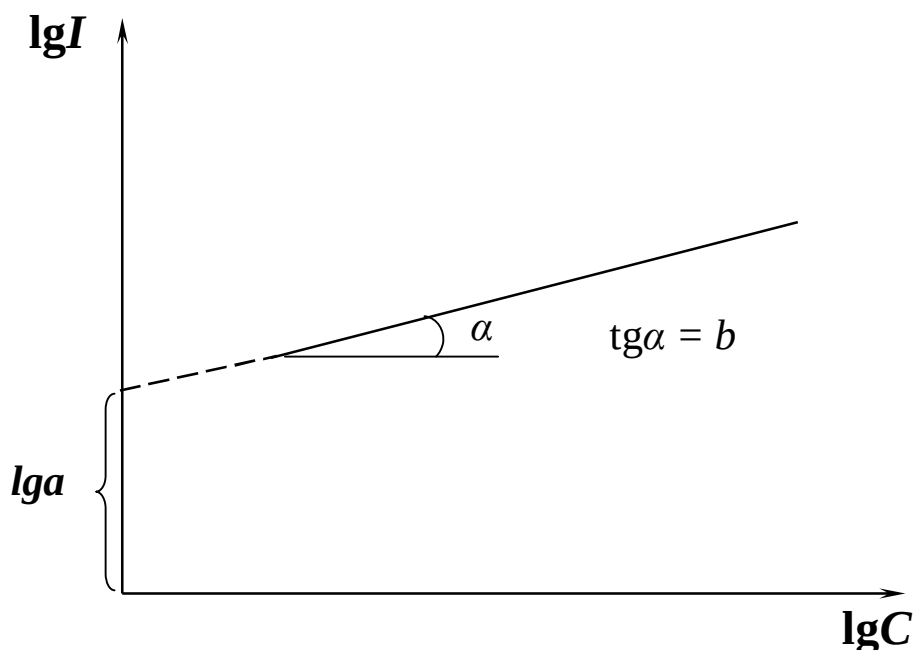


Рисунок 1.2 Зависимость интенсивности спектральной линии от концентрации элемента

Поскольку интенсивность линий в спектре зависит от многих факторов (температуры, стабильности возбуждения и др.), то для улучшения воспроизводимости в атомно-эмиссионном спектральном анализе широко применяют метод внутреннего стандарта. При этом интенсивность аналитической линии измеряют относительно близкой к ней линии сравнения (так называемый внутренний стандарт). Т. е. в качестве аналитического сигнала вместо абсолютной интенсивности линии определяемого элемента используют отношение I/I_0 двух одновременно измеряемых интенсивностей линий определяемого элемента (I) и близкой к ней линии сравнения (I_0) (внутренний стандарт). Внутренний стандарт чаще всего представляет основной компонент пробы. Иногда компонент, играющий роль внутреннего стандарта, специально вводят в анализируемую пробу.

Такие две подобранные линии называются гомологической парой линий.

1.6 Пламенная фотометрия

Пламенная фотометрия (эмиссионная фотометрия пламени) это разновидность метода атомно-эмиссионной спектроскопии, в котором в качестве источника возбуждения используют пламя газовой горелки.

При этом раствор исследуемого вещества в виде аэрозоля вводят в пламя газовой горелки при помощи сжатого воздуха. Легко возбуждаемые элементы при этом излучают свет определённой длины волны и окрашивают пламя. В некотором интервале концентраций интенсивность излучения пропорциональна концентрации атомов в растворе, который вводят в пламя.

В качестве источников возбуждения в пламенной фотометрии используют пламена различных видов: ацетилен – воздух, ацетилен – кислород, пропан – воздух, пропан – кислород, водород – воздух и другие.

Источник возбуждения спектра – пламя имеет сравнительно невысокую температуру, поэтому получаемые спектры сравнительно простые и не содержат много линий. Простота спектров даёт возможность выделять искомые спектральные линии при помощи светофильтров или монохроматоров малой дисперсии.

Принципиальная схема пламенного фотометра представлена на рисунке 1.3.

Анализируемый раствор распыляется сжатым воздухом в распылителе 3 и подаётся в смеситель 5, где смешивается с горючим газом. Крупные капли аэрозоля конденсируются на стенках распылителя и удаляются через слив 4. На выходе из горелки 7 смесь поджигается. Суммарное излучение пламени 9, прямое и отражённое рефлектором 8 через диафрагму 10 и конденсорные линзы 11 и 12 попадает на интерференционный светофильтр 13, а выделенное им излучение собирается линзой 14 в сходящийся пучок, который, пройдя защитное стекло 15, попадает на катод фотоэлемента 16. Электрический

сигнал после усилителя 17 подаётся на измерительный или регистрирующий прибор 18.

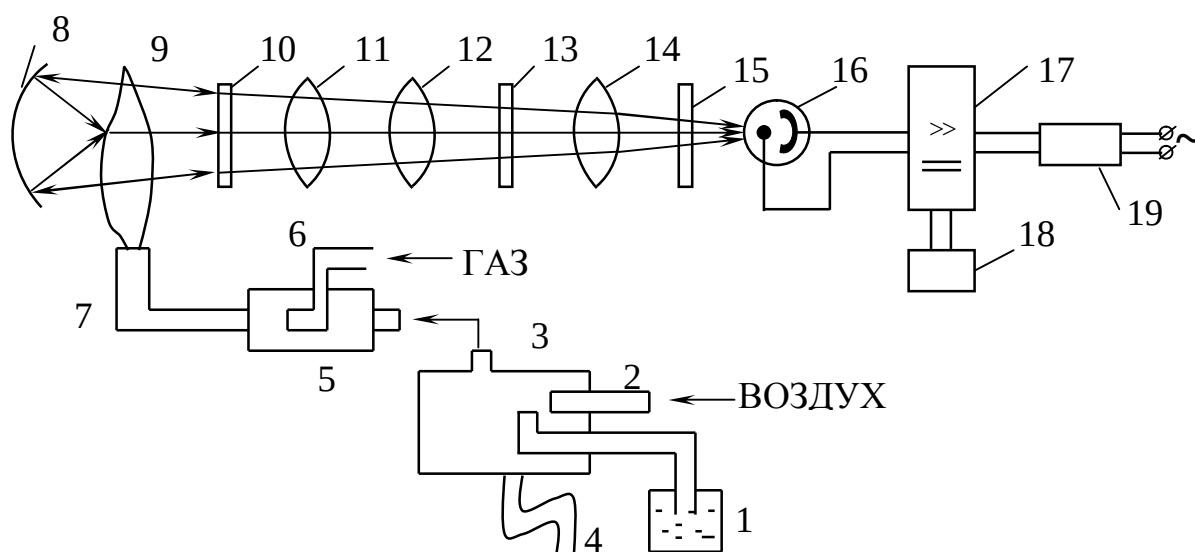


Рис. 1.3 Принципиальная схема пламенного фотометра

1 – емкость с анализируемым веществом, 2 – ввод газоокислителя (воздух, кислород), 3 – распылительная камера, 4 – слив, 5 – смеситель, 6 – ввод горючего газа, 7 – горелка, 8 – рефлексор, 9 – пламя, 10 – диафрагма, 11, 12 – конденсорные линзы, 13 – интерференционный светофильтр, 14 – линза, 15 – защитное стекло, 16 – фотоэлемент, 17 – усилитель, 18 – микроамперметр, 19 – блок питания

Наиболее часто фотометрию пламени применяют для определения щелочных и щелочноземельных металлов, анализ которых другими методами представляет большие трудности. Пламенная фотометрия находит широкое применение в различных областях науки, техники, народного хозяйства (в биологии, медицине, пищевой промышленности, в криминалистике, археологии, почвоведении, в производстве строительных материалов). Большое значение пламенная фотометрия имеет при оценке загрязнений окружающей среды, при анализе питьевой воды, природных и сточных вод.

Достоинствами пламенной фотометрии являются высокая точность, чувствительность, избирательность метода. Метод довольно прост и его выполнение не занимает много времени.

Однако, поскольку на зависимость интенсивности от концентрации влияет очень много факторов, то для получения воспроизводимых результатов необходимо строго соблюдать условия проведения анализа.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порядок работы на фотометре излагается в инструкции, прилагаемой к прибору. Для большинства фотометров он сводится к следующему:

1. Включают прибор в сеть (220 В) и прогревают в течение 30 минут.
2. Включают компрессор и регулятором «воздух» устанавливают давление по манометру для воздуха 0,4 атм.
3. Рукояткой «газ» открывают вентиль для газа.
4. Плавным открытием вентиля на редукторе баллона подают газ в прибор и наблюдают по водяному манометру за повышением давления, которое должно быть в пределах 15 – 80 мм. водн. ст. При достижении нижнего предела давления газа зажигают горелку.
5. Наблюдая за пламенем через смотровое окно, с помощью регуляторов «газ» и «воздух» добиваются, чтобы фон пламени был минимальным, конусы пламени не были сильно вытянуты, имели голубое свечение, были ярко очерчены и горели спокойно, без мерцания.

В таком состоянии прибор готов для фотометрирования растворов.

После работы прибор отключают в следующем порядке:

1. Отключают подачу газа, закрыв вентиль сначала на баллоне, потом в редукторе.
2. Заменяя раствор дистиллированной водой, в течение 5 – 10 минут промывают горелку и распылительную камеру.

3. После промывания горелки дистиллированной водой отключают компрессор и выключают питание прибора.

2.1 Определение содержания калия (натрия) в растворе методом калибровочного графика

Анализ методом калибровочного графика заключается в следующем:

а) Используя серию стандартных растворов, устанавливают экспериментально зависимость интенсивности характеристической спектральной линии определяемого элемента от концентрации его в растворе: $I = f(C)$.

Зависимость выражают графически в виде калибровочного графика (рис. 2.1.).

б) Измеряют интенсивность той же спектральной линии элемента в исследуемом растворе.

в) По калибровочному графику находят содержание определяемого элемента в исследуемом растворе, соответствующее измеренной интенсивности спектральной линии.

2.1.1 Порядок выполнения работы

Анализируемый раствор помещают в мерную колбу объёмом 100 мл, разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

В 6 мерных колб ёмкостью 100 мл отбирают последовательно с помощью пипетки (или бюретки) 2, 4, 6, 8, 10, 12 мл стандартного раствора KCl (концентрация $K = 0,1$ мг/мл). Доводят объём растворов до метки дистиллированной водой и содержимое колб тщательно перемешивают. Полученные растворы наливают в стаканы, номера которых соответствуют номерам колб. Предварительно каждый стакан ополаскивают 2 – 3 раза тем раствором, который наливают. Один стакан наполняют дистиллированной водой.

Под всасывающий капилляр распылительной камеры устанавливают стакан с дистиллированной водой. Через 10 – 15 секунд устанавливают стрелку микроамперметра на «0» шкалы (на ФПЛ-1 ручкой «установка нуля», на ПФМ – ручками «грубый ноль» и «точный ноль»). Затем вместо стакана с водой под капилляр устанавливают стакан с раствором максимальной концентрации и устанавливают ручкой «чувствительность» стрелку микроамперметра на максимальное деление шкалы – 100. Проверяют повторно установление стрелки микроамперметра на делениях «0» и «100» при введении в пламя соответственно дистиллированной воды и раствора максимальной концентрации. Если при этом стрелка не устанавливается самостоятельно, то её устанавливают ручками «установка нуля» и «чувствительность». К фотометрированию стандартных растворов приступают только тогда, когда стрелка микроамперметра самостоятельно выходит на «0» при фотометрировании дистиллированной воды и на «100» при фотометрировании стандартного раствора максимальной концентрации из серии стандартных растворов.

(На ПФМ – после первого установления стрелки микроамперметра на «0» при введении в пламя дистиллированной воды начинают сразу фотометрировать стандартные растворы. Ручку «чувствительность» устанавливают на «2» в начале работы на приборе.)

Стандартные растворы фотометрируют, начиная с раствора минимальной концентрации, чередуя каждый раствор с дистиллированной водой. Последним измеряют анализируемый раствор, после чего опять ставят стакан с дистиллированной водой. Результаты измерений записывают в таблицу.

Таблица

Номер измерения	Концентрация калия в растворе, мг/мл	Показания микроамперметра
1.		
2.		
...		
6.		
Исследуемый раствор		

По данным измерений строят калибровочный график, откладывая на оси абсцисс концентрации стандартных растворов, на оси ординат – показания микроамперметра (рис. 2.1).

По калибровочному графику находят искомую концентрацию калия в анализируемом растворе, соответствующую величине показаний микроамперметра для этого раствора. Показывают полученные результаты преподавателю. Узнав истинное содержание, вычисляют абсолютную и относительную погрешность определения.

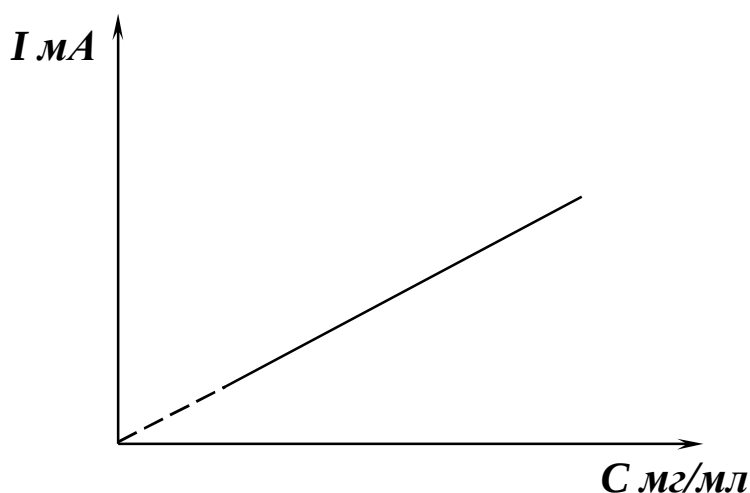


Рис. 2.1. Калибровочный график

2.2 Определение содержания калия и натрия в растворе при их совместном присутствии методом калибровочного графика

Спектральные линии натрия и калия, возбуждаемые в пламени, достаточно удалены друг от друга и легко разделяются при помощи светофильтров или монохроматизаторов. Поэтому определение натрия и калия в растворах при совместном присутствии не требует предварительного их разделения. Натрий определяют по резонансной линии дублета с длиной волны 589,0 и 589,9 нм. Потенциал возбуждения этих спектральных линий (E_B) – 2,1 эВ.

При определении калия используют резонансные линии дублета 766,5 и 769,9 нм ($E_B = 1,62$ эВ).

В качестве меры селективности при определении одного элемента в присутствии другого используют «фактор специфичности», который показывает, при каком соотношении концентраций мешающего элемента C_2 и определяемого элемента C_1 сигнал от мешающего будет равен сигналу от определяемого:

$$F = \frac{C_2}{C_1}. \quad (4)$$

Для пламенных фотометров с интерференционными светофильтрами «фактор специфичности» составляет при определении натрия в присутствии калия $2 \cdot 10^2 - 8 \cdot 10^3$, при определении калия в присутствии натрия – $5 \cdot 10^2$.

2.2.1 Порядок выполнения работы

Включают пламенный фотометр в сеть и прогревают его необходимое время. Устанавливают оптимальные параметры работы распылительной системы.

Анализируемый раствор помещают в мерную колбу объёмом 100 мл, разбавляют дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

В 6 мерных колб ёмкостью 100 мл отбирают последовательно по 2, 4, 6, 8, 10, 12 мл стандартных растворов KCl и $NaCl$ (концентрация K и $Na = 0,1$ мг/мл). Доводят объём растворов до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Устанавливают светофильтр для определения натрия и фотометрируют все растворы, включая стандартные и анализируемый раствор. Процедура фотометрирования аналогична описанной в п. 2.1.1. Полученные данные заносят в таблицу.

Затем устанавливают светофильтр для определения калия и опять фотометрируют все растворы. Полученные данные также заносят в таблицу.

По данным фотометрирования строят два калибровочных графика в координатах: показания прибора – концентрация элемента. По калибровочным графикам определяют содержание натрия и калия в анализируемом растворе.

2.3 Определение содержания калия (натрия) в растворе методом сравнения

Метод сравнения основан на сравнении интенсивности характеристической линии определяемого элемента в анализируемом растворе с интенсивностью излучения того же элемента в стандартном растворе. По данным измерений составляют пропорцию:

$$\begin{aligned} C_{cm} &\Leftrightarrow n_{cm} \\ C_x &\Leftrightarrow n_x, \end{aligned} \quad (5)$$

где C_{cm}, C_x – концентрации стандартного и исследуемого растворов;

n_{cm}, n_x – показания микроамперметра для стандартного и исследуемого растворов (величины пропорциональные интенсивностям излучения).

Искомую концентрацию анализируемого раствора вычисляют по формуле:

$$C_x = \frac{C_{cm} \cdot n_x}{n_{cm}}. \quad (6)$$

Этим способом можно пользоваться при линейной зависимости интенсивности излучения от концентрации.

В методе сравнения, как и в методе калибровочного графика, стандартные растворы должны быть близки и однородны по составу с анализируемым раствором.

2.3.1 Порядок выполнения работы

Получив исследуемый раствор в мерной колбе ёмкостью 100 мл, доводят его объём до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Фотометрируют раствор и сравнивают его с одним из растворов стандартной серии. Искомую величину концентрации калия в исследуемом растворе вычисляют по формуле (6).

2.4 Определение содержания калия (натрия) в растворе методом стандартных добавок

Метод стандартных добавок используют при анализе растворов неизвестного состава. Определение этим методом основано на сравнении интенсивности излучения при фотометрировании исследуемого раствора и исследуемого раствора с добавкой известного количества определяемого элемента (стандартной добавкой).

При линейной зависимости интенсивности излучения от концентрации справедливы соотношения:

$$n_x = k \cdot C_x \quad (7)$$

$$n_{x+s} = k \cdot (C_s + C_x),$$

где C_s, C_x – концентрации определяемого элемента в стандартной добавке (с учётом разведения) и в исследуемом растворе;

n_x, n_{x+s} – показания микроамперметра для исследуемого раствора и исследуемого раствора со стандартной добавкой;

k – коэффициент пропорциональности.

Объединив эти уравнения, получим формулу

$$C_x = C_s \frac{n_x}{(n_{x+s} - n_x)}, \quad (8)$$

по которой рассчитывают искомую концентрацию определяемого элемента в исследуемом растворе.

В данном методе раствором сравнения служит тот же исследуемый раствор с небольшой добавкой определяемого элемента, т. е. качественный состав и количественное содержание примесей в растворах одинаковы. При этом устраняется (т. е. компенсируется) влияние примесей, присутствующих в пробе. Это позволяет использовать метод стандартных добавок при анализе сложных по составу объектов, для которых трудно приготовить стандартные растворы близкого состава и использовать методы калибровочного графика и сравнения.

2.4.1 Порядок выполнения работы

В двух мерных колбах объёмом 100 мл получают одинаковые количества исследуемого раствора, содержащего в качестве примесей соли железа, кобальта, меди и никеля. В одну колбу добавляют до метки дистиллированную воду, в другую стандартный раствор KCl (концентрация $K = 0,1$ мг/мл), а затем объём раствора также доводят до метки дистиллированной водой. Оба раствора тщательно перемешивают. Фотометрируют растворы, чередуя их с дистиллированной водой. Искомую концентрацию калия в исследуемом растворе вычисляют по формуле (8).

3. НЕОБХОДИМОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

1. Пламенный фотометр.
2. Мерные колбы, ёмкостью 100 мл, 6 шт.
3. Пипетки, градуированные на 10 мл, 2 шт.
4. Бюретки ёмкостью 25 мл, 2 шт.
5. Воронки, 2 шт.
6. Стаканы ёмкостью 50-100 мл, 7 шт.
7. Стандартные растворы KCl и $NaCl$ (концентрация K и $Na = 0,1$ мг/мл).

4. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Сущность атомно-эмиссионной спектроскопии.
2. Основные узлы спектральных приборов для атомно-эмиссионной спектроскопии (источники возбуждения, диспергирующие системы, системы приема и регистрации излучения, используемые в спектральных приборах).
3. Процессы, происходящие в источнике возбуждения.
4. Качественный и количественный анализ методом атомно-эмиссионной спектроскопии.
5. Пламенная фотометрия. Характеристика метода. Возможности метода, его достоинства и области применения.
6. Основные узлы пламенного фотометра и их характеристика. Принципиальная схема пламенного фотометра.
7. Способы количественного определения в пламенной фотометрии: метод калибровочного графика, метод сравнения, метод стандартных добавок.

5. СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крешков А.П. Основы аналитической химии. В 3 кн. Кн. 3. – М.: Химия, 1970. – 472 с.
2. Ляликов Ю. С. Физико-химические методы анализа. – М.: Химия, 1974. – 536 с.
3. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство. / под ред. В.Б. Алесковского – Л.: Химия, 1988. – 376 с.
4. Основы аналитической химии. В 2кн. Кн. 2. / Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 1999. – 494 с.

Составители:

Роман Владимирович БРУНИЛИН

Ильа Усмановна КОКШАРОВА

АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ.
ПЛАМЕННАЯ ФОТОМЕТРИЯ

Методические указания к лабораторным работам

Темплан 2006 г., поз. № ____

Подписано в печать _____ 20__ г. Формат 60х84 1/16.

Бумага газетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,39.

Тираж 500 экз. Заказ _____. Бесплатно.

Волгоградский государственный технический университет.

400131 Волгоград, просп. им. В. И. Ленина, 28.

РПК «Политехник»

Волгоградского государственного технического университета.

400131 Волгоград, ул. Советская, 35.