

Министерство образования Республики Беларусь
Учреждение образования «БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра физико-химических методов сертификации продукции

**ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА
ПРОМЫШЛЕННЫХ И ПРОДОВОЛЬСТВЕННЫХ ТОВАРОВ**

Программа, методические указания и задания для практических занятий
для студентов факультета ТОВ специальности 1-54.01.03
«Физико-химические методы и приборы контроля качества продукции»

Минск 2011

УДК 543.4. + 543.422.5 + 538.95

Рассмотрены и рекомендованы к изданию редакционно-издательским советом университета

Составитель: канд. хим. наук, доцент Глоба И.И.
Рецензент:

По тематическому плану изданий учебно-методической литературы университета на 2012 г. Поз.

Для студентов заочного факультета специальности 1-54.01.03 «Физико-химические методы и приборы контроля качества продукции»

© Учреждение образования
«Белорусский государственный
технологический университет»

© Глоба И. И., составление,

2011

ВВЕДЕНИЕ

Контроль качества сырья и выпускаемой продукции всегда был важной задачей, решение которой в значительной мере обеспечивает конкурентоспособность продукции как на внутреннем, так и на внешнем рынках, экономическую эффективность производства. Еще более его значение возрастает в настоящее время, когда для производства продукции используются значительно более широкий спектр местного и импортируемого сырья, более разнообразные технологические приемы, все в большей степени ухудшается экологическая обстановка, что приводит, особенно в пищевых продуктах, к появлению новых высокоактивных компонентов-токсикантов.

Эти обстоятельства требуют все более широкого применения для контроля качества продукции современных физических и физико-химических методов, в частности оптических методов анализа, изучение которых студентами, обучающимися по специальности 1-54.01.03 «Физико-химические методы и приборы контроля качества продукции», предполагается в дисциплине «Оптические методы и приборы контроля качества продукции». Эти методы, основанные на взаимодействии анализируемого вещества с электромагнитным излучением оптического диапазона, как правило, располагают комплексом высоких аналитических характеристик – низким нижним пределом обнаружения, достаточной точностью, высокими универсальностью, экспрессностью, экономичностью. Приборная база, необходимая для осуществления оптических методов анализа, в настоящее время не является дефицитной и доступна по цене большинству даже средних по размерам предприятий, быстро окупаясь за счет повышения качества и, следовательно, увеличения объемов реализации выпускаемой продукции.

Цель преподавания дисциплины «Оптические методы и приборы контроля качества продукции» – формирование у студентов инженерных знаний и навыков по применению физико-химических методов анализа для контроля качества продукции.

Основными задачами данной дисциплины являются:

- освоение теоретических основ разнообразных оптических методов;
- изучение принципов действия приборов, функций и устройства их основных узлов;
- изучение способов отбора и подготовки проб анализируемого вещества к исследованию различными оптическими методами;
- изучение возможностей использования указанных методов для измерения показателей качества разнообразной продукции;
- приобретение студентами практических навыков применения изучаемых методов для контроля качества продукции.

Место данной дисциплины в учебном процессе – завершение общетехнической и общепромышленной подготовки, специальная подготовка студентов по выбранному профилю обучения.

Дисциплина «Оптические методы и приборы контроля качества продукции» базируется на основных разделах общенаучных дисциплин – физики, теоретической химии, физической химии, коллоидной химии, аналитической химии и др.

В соответствии с учебным планом дисциплина «Оптические методы и приборы контроля качества продукции» изучается студентами на третьем и четвертом курсах путем последовательной проработки всех разделов дисциплины согласно учебной программе, приведенной в данных методических указаниях. Изучение дисциплины включает лекционный курс, практические и лабораторные занятия.

При изучении дисциплины студенты пользуются литературой, список которой приведен в данных методических указаниях. Если рекомендуемые учебные пособия отсутствуют, а также при желании углубить свои знания студенты могут использовать дополнительную литературу.

Для того, чтобы помочь студентам при изучении данной дисциплины, в методическом пособии по каждому методу анализа обращено внимание на наиболее существенные его аспекты, а также приведены вопросы для самопроверки и примеры решения типовых задач.

На практических занятиях и лабораторном практикуме студенты должны ознакомиться с устройством и техническими характеристиками приборов, приобрести навыки работы на них, освоить методики измерений и расчетов основных показателей качества продукции.

1. ПРОГРАММА ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ

Практическое занятие 1. Введение

Цель: Усвоение основных понятий, используемых в качестве аналитических характеристик методов и методик анализа.

План занятия:

1. Устные ответы студентов на вопросы преподавателя по теме, касающихся понятий:

- метода и методики анализа;
- точности анализа;
- чувствительности анализа и способов ее выражения;
- экспрессности;
- экономичности;
- локальности и др. аналитических характеристик.

Рекомендации: Ответы должны содержать не только точные определе-

ния характеристик, но и иллюстрироваться конкретными примерами достигаемых их величин при использовании различных методов.

Вопросы для подготовки к практическим занятиям

1. Что означает термин «правильность определения»?
2. Дайте определение понятиям «чувствительность», «точность», «воспроизводимость», «экспрессность» анализа.
3. Какие факторы оказывают наиболее существенное влияние на стоимость анализа?
4. Какие принципы положены в основу классификации оптических методов анализа?
5. Что такое область применения аналитического метода и чем она определяется?

Домашнее задание: Рефрактометрический анализ: лекционный материал, самостоятельная проработка ТНПА, касающихся практического применения метода для контроля качества продукции.

Раздел 1. Методы, основанные на преломлении и рассеянии света

Практическое занятие 2. Рефрактометрический анализ. Приборы рефрактометрического анализа

Цель: Закрепление знаний физических основ рефрактометрии, принципов действия приборов для экспериментального измерения рефрактометрических характеристик вещества, практического применения рефрактометрии для контроля качества пищевой и промышленной продукции.

План занятия:

Устные ответы студентов на вопросы, касающиеся:

- физических основ рефрактометрии и основных рефрактометрических характеристик вещества: показатель преломления, дисперсия рефракции, средняя и мольная рефракция, зависимость коэффициента преломления от строения вещества и условий их измерения;
- конструкций, принципов действия рефрактометров Аббе, Пульфриха, РАН, функций и устройства их основных узлов;
- применения рефрактометрии при идентификации вещества и установлении его структуры, контроле качества пищевой и промышленной продукции.

Рекомендации: Ответы должны содержать точные определения понятий и характеристик, иллюстрироваться схемами приборов и рисунками, показывающими принцип действия рефрактометров и их отдельных узлов. Ответы на вопросы, касающиеся практического применения метода для контро-

ля качества продукции, должны содержать ссылки на ТНПА, действующие в РБ, и краткое изложение соответствующих методик.

Вопросы для подготовки к практическим занятиям

1. Что такое показатель преломления? Чем обусловлено изменение скорости распространения светового луча при переходе из одной среды в другую?
2. Как зависит показатель преломления вещества от температуры и давления, при которых проводятся его измерения?
3. Зависит ли показатель преломления вещества от длины волны преломляемого луча?
4. Что такое дисперсия рефракции, средняя дисперсия, относительная дисперсия? Каким образом эти характеристики можно определить экспериментально?
5. Что такое мольная рефракция? Зависит ли мольная рефракция от условий измерения показателя преломления? Как можно рассчитать мольную рефракцию и для каких целей можно использовать эту характеристику?
6. В чем суть правила аддитивности мольной рефракции, для какой цели его может использовать на практике?
7. Какие лабораторные приборы наиболее часто используют для измерения показателя преломления вещества?
8. Какой принцип положен в основу конструкций рефрактометра Аббе и рефрактометра Пульфриха? В чем отличие рефрактометра Аббе от рефрактометра Пульфриха?
9. Какое значение показателя преломления измеряется на рефрактометре Аббе? Какой конструктивный узел этого прибора обеспечивает измерение данной характеристики?
10. Опишите устройство рефрактометрических приборов, используемых в системах управления технологическими процессами.
11. Какие рефрактометрические характеристики вещества следует использовать для его точной идентификации?
12. В каких случаях для количественного определения концентрации раствора может быть использовано экспериментально измеренное значение показателя преломления?
13. Приведите примеры практического применения рефрактометрии при контроле качества пищевой и промышленной продукции.

Домашнее задание: Поляриметрический анализ: лекционный материал, самостоятельная проработка ТНПА, касающихся практического применения метода для контроля качества продукции.

Практическое занятие 3. Поляриметрический анализ. Приборы поляриметрического анализа.

Цель: Закрепление знаний физических основ поляриметрии, принципов действия приборов для экспериментального измерения поляриметрических характеристик вещества, практического применения поляриметрии для контроля качества пищевой и промышленной продукции.

План занятия:

Устные ответы студентов на вопросы, касающиеся:

- физических основ поляриметрии: понятия – угол вращения плоскости поляризации, удельное и мольное вращение плоскости поляризации;
- причин оптической активности вещества;
- зависимости оптической активности вещества от его строения, условий ее измерения;
- принципиальных схем, функций и устройства основных узлов приборов для осуществления поляриметрического и спектрополяриметрического анализа;
- применения поляриметрии и спектрополяриметрии при контроле качества продукции.

Рекомендации: Ответы должны содержать точные определения понятий и характеристик, иллюстрироваться схемами приборов и рисунками, показывающими принцип действия поляриметров различных типов и их отдельных узлов. Ответы на вопросы, касающиеся практического применения метода для контроля качества продукции должны содержать ссылки на ТНПА, действующие в РБ, и краткое изложение соответствующих методик.

Вопросы для подготовки к практическим занятиям

1. Что такое плоскость поляризации световой волны?
2. Какие вещества называются оптически активными? Какие типы оптической активности Вы знаете?
3. Какая величина является мерой оптической активности вещества?
4. От каких факторов зависит угол вращения плоскости поляризации оптически активным веществом или его раствором? Приведите математические выражения зависимости удельного вращения плоскости поляризации от влияющих факторов.
5. Зависит ли удельное вращение плоскости поляризации раствора оптически активного вещества от используемого растворителя?
6. Что такое дисперсия оптического вращения? Приведите примеры типичных кривых ДОВ.
7. В чем заключается явление кругового дихроизма?

8. Чем объясняют право- и левостороннее вращение плоскости поляризации луча оптически активными веществами?

9. Какие приборы используются для измерения угла вращения плоскости поляризации?

10. Приведите оптическую схему кругового поляриметра. Опишите функциональное назначение основных его узлов.

11. Зачем необходима установка поляриметра «на темноту»?

12. На каком приборе может быть снята кривая дисперсии оптического вращения?

13. Опишите типичные примеры применения поляриметрического и спектрополяриметрического анализа для контроля качества пищевой и промышленной продукции.

Домашнее задание: Фотонепелометрический и фототурбидиметрический анализ: лекционный материал, самостоятельная проработка ТНПА, касающихся практического применения метода для контроля качества продукции, индивидуальное решение задач по заданию преподавателя.

Практическое занятие 4. Фотонепелометрический и фототурбидиметрический анализ. Приборы для проведения фотонепелометрического и фототурбидиметрического анализа

Цель: Закрепление знаний физических основ нефелометрии и турбидиметрии, принципов действия приборов для экспериментального измерения характеристик рассеяния и поглощения света дисперсными системами, практического их применения для контроля качества пищевой и промышленной продукции.

План занятия:

Устные ответы студентов на вопросы, касающиеся:

– физических основ фотонепелометрического и турбидиметрического анализов: основной закон фотонепелометрии, основной закон фототурбидиметрии;

– принципиальных схем, функции и устройство основных узлов приборов для осуществления фотонепелометрического и турбидиметрического анализов;

– условий проведения нефелометрических и турбидиметрических реакций;

– применения фотонепелометрии и фототурбидиметрии при контроле качества продукции.

Для группового и индивидуального решения могут быть предложены следующие задачи:

ПРИМЕР. Из навески $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$ массой 0,3260 г приготовили 100,0 мл раствора. В мерные колбы вместимостью 50,0 мл поместили по V мл полученного раствора, добавили к ним стабилизирующий коллоид и серную кислоту для образования $PbSO_4$, довели до метки дистиллированной водой и измерили кажущуюся оптическую плотность:

V , мл	2,00	4,00	6,00	8,00	10,0 0
$D_{\text{каж.}}$	0,65	0,40	0,32	0,27	0,22

Пробу объемом 50,0 мл анализируемой воды разбавили до 200,0 мл и 10,0 мл полученного раствора обработали так же, как и стандартные растворы. Определить концентрацию (г/л) свинца в воде, если кажущаяся оптическая плотность составила 0,53.

Решение. Рассчитаем концентрации стандартных растворов после разбавления:

$$c_1 = \frac{m(Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O) \cdot M(Pb) \cdot V_1}{100,0 \cdot M(Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O) \cdot 50,0} = \frac{1,78 \cdot 10^{-3} \cdot 2,00}{50,0} = 0,71 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл};$$

$$c_2 = \frac{1,78 \cdot 10^{-3} \cdot 4,00}{50,0} = 1,42 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл};$$

$$c_3 = \frac{1,78 \cdot 10^{-3} \cdot 6,00}{50,0} = 2,13 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл};$$

$$c_4 = \frac{1,78 \cdot 10^{-3} \cdot 8,00}{50,0} = 2,84 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл};$$

$$c_5 = \frac{1,78 \cdot 10^{-3} \cdot 10,00}{50,0} = 3,55 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл}.$$

Строим градуировочный график в координатах $D_{\text{каж.}} - c$ (рис. 1). По графику находим концентрацию свинца $c(Pb) = 1,00 \cdot 10^{-4}$ г/мл. Рассчитываем массу свинца в 1 л анализируемой воды:

$$c(Pb) = \frac{1,00 \cdot 10^{-4} \cdot 200,0 \cdot 50,0 \cdot 1000}{10,00 \cdot 50,0} = 2,00 \text{ г/л}.$$

ЗАДАЧИ

1. Для нефелометрического определения серы в каменном угле приготовили стандартный раствор, разбавив 2,5 мл 0,01 М H_2SO_4 водой до 1000 мл (раствор 1). Затем в мерные колбы емкостью 100 мл добавили 20,0, 15,0, 12,0, 8,0, 4,0 и 2,0 мл раствора 1, приготовили в них суспензии $BaSO_4$ и измерили их кажущиеся оптические плотности:

$V_{H_2SO_4}$, мл	20,0	15,0	12,0	8,0	4,0	2,0
$D_{\text{каж.}}$	0,11	0,17	0,21	0,30	0,40	0,46

По этим данным построили калибровочный график. Навеску каменного угля 0,0916 г растворили, разбавили водой до 1000 мл. Затем 20 мл этого рас-

твора после соответствующей обработки поместили в мерную колбу емкостью 250 мл, приготовили в ней суспензию BaSO_4 и довели водой до метки. Кажущаяся оптическая плотность раствора оказалась $D_{\text{х каж.}} = 0,30$.

Определить массовую долю серы в каменном угле.

2. При нефелометрическом определении цинка для построения калибровочного графика а мерные колбы емкостью 50 мл ввели 18,0, 14,0, 10,0, 6,0 и 2,0 мл стандартного раствора соли цинка, содержащего 5,0 мг/мл Zn, приготовили в них суспензии $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ и измерили оптические плотности последних:

V, мл	18,0	14,0	10,0	6,0	2,0
$D_{\text{каж.}}$	0,18	0,22	0,33	0,54	0,90

25,0 мл анализируемого раствора поместили в мерную колбу емкостью 50,0 мл и приготовили в ней суспензию $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$. Кажущаяся оптическая плотность этого раствора оказалась равной 0,59.

3. Определить содержание цинка в анализируемом растворе (г/л). 12. При нефелометрическом определении хлорид-иона для построения калибровочного графика 20,0 мл раствора KCl, содержащего 0,5 мг/мл Cl, поместили в мерную колбу емкостью 100 мл. Затем в мерных колбах на 50 мл, содержащих 8,0, 6,0, 4,0 и 2,0 мл этого раствора, приготовили суспензии AgCl и измерили их кажущиеся оптические плотности:

V_{KCl}	8,0	6,0	4,0	2,0
$D_{\text{каж.}}$	0,12	0,22	0,39	0,66

По этим данным построили калибровочный график.

Анализируемый раствор 25,0 мл разбавили в мерной колбе емкостью 50 мл, приготовили в ней суспензию AgCl и довели водой до метки. Кажущаяся оптическая плотность этого раствора равна $D_{\text{х}} = 0,29$. Определить содержание хлорид-иона в анализируемом растворе (мг/мл).

4. Для нефелометрического определения серы в каменном угле приготовили стандартный раствор, разбавив 2,5 мл 0,01 н H_2SO_4 водой до 1000 мл (раствор 1). Затем в мерные колбы емкостью 100 мл добавили 20,0, 15,0, 12,0, 8,0, 4,0 и 2,0 мл раствора 1, приготовили в них суспензии BaSO_4 и измерили их кажущиеся оптические плотности:

V, мл	20,0	15,0	12,0	8,0	4,0	2,0
$D_{\text{каж.}}$	0,21	0,33	0,42	0,60	0,80	0,92

По этим данным построили калибровочный график.

Навеску каменного угля 0,1832 г растворили, разбавили водой до 1000 мл. Затем 20 мл этого раствора после соответствующей обработки поместили в мерную колбу емкостью 250 мл, приготовили в ней суспензию BaSO_4 и до-

вели водой до метки. Кажущаяся оптическая плотность раствора оказалась $D_{x(\text{каж.})} = 0,30$. Определить процентное содержание серы в каменном угле.

Вопросы для подготовки к практическим занятиям

1. В чем отличие процесса прохождения света через однородную прозрачную среду от прохождения света через дисперсную систему?
2. Какая величина является аналитическим сигналом при проведении фотонейфелометрического анализа?
3. Какая величина является аналитическим сигналом при проведении фототурбидиметрического анализа?
4. Приведите уравнение, описывающее основной закон светорассеяния. Поясните физический смысл величин, входящих в уравнение Релея. На сколько сильно влияет длина волны падающего света на интенсивность рассеянного света?
5. Приведите уравнение, выражающее зависимость интенсивности излучения, проходящего через дисперсную систему, от интенсивности падающего излучения и других влияющих факторов
6. Каким требованиям должны удовлетворять системы, анализируемые нефелометрическим и турбидиметрическим методами?
7. Приведите закон Бугера-Ламберта-Бера.
8. Укажите условия, при которых можно добиться достаточной точности и воспроизводимости нефелометрического и турбидиметрического анализа.
9. Приведите оптическую схему фотонейфелометра. Изложите принцип действия этого прибора.
10. Приведите оптическую схему фотоэлектроколориметра. Укажите функции отдельных его узлов. Изложите принцип действия этого прибора.
11. Приведите конкретные примеры применения нефелометрии и турбидиметрии для анализа качества пищевой и промышленной продукции и сырья для ее производства.

Домашнее задание: Теоретические основы спектроскопии. Классификация спектральных методов анализа

РАЗДЕЛ 2. Спектральные методы анализа

Практическое занятие 5 – 6. Теоретические основы спектроскопии. Классификация спектральных методов анализа

Цель: Закрепление знаний физических основ спектроскопии, классификации спектральных методов и аналитических возможностей различных спектральных методов.

План занятия:

Устные ответы студентов на вопросы, касающиеся:

- основных положений квантовой теории и теории происхождения атомных и молекулярных спектров;
- характера взаимодействия электромагнитного излучения с веществом и изменений, происходящих в веществе под воздействием излучения различного диапазона;
- вида атомных и молекулярных спектров, зависимости спектральных характеристик химических элементов от их положения в таблице Д.И. Менделеева, от способов атомизации и др. условий;
- аналитических возможностей методов атомной и молекулярной оптической спектроскопии.

Вопросы для подготовки к практическим занятиям

1. На чем основаны спектральные методы анализа?
2. Дайте определения следующим терминам: фотон, длина волны электромагнитного излучения, частота, волновое число, стационарное состояние, энергетические уровни, основное (нормальное) состояние, возбужденное состояние.
3. Какой диапазон длин волн электромагнитного излучения относят к оптической области спектра? Как называют отдельные участки этой спектральной области?
4. К какой области спектра относится излучение с длиной волны : а) 851,4 нм; б) 3,3 см; в) 13800 см^{-1} ; г) 3600 см^{-1} ; д) 183,7 нм; е) $9,25\text{Å}$? Что может происходить при прохождении электромагнитного излучения с указанными длинами волн через вещество?
5. Какие частицы атомов и молекул непосредственно взаимодействуют с излучением оптического диапазона?
6. Что происходит в веществе при его взаимодействии с рентгеновским излучением? Какие частицы атомов и молекул непосредственно взаимодействуют с излучением этого диапазона?
7. Чем отличаются абсорбционные спектры и эмиссионные спектры? В чем отличие молекулярных и атомных спектров с точки зрения их аналитических возможностей?
8. Какие энергетические уровни и переходы обуславливают появление а) атомных спектров; б) молекулярных спектров?
9. Почему оптические молекулярные спектры называются электронно-колебательно-вращательными?
10. Для каких систем характерны а) линейчатые спектры; б) полосатые спектры? Приведите типичный вид таких спектров.
11. Можно ли атомно-абсорбционным методом установить молекулярную структуру химического соединения?
12. Можно ли установить молекулярную структуру химического соединения атомно-эмиссионным методом?

13. Какими спектральными методами можно установить элементный состав анализируемого вещества?

14. Атомный спектр цезия простой и напоминает спектр лития, а спектр железа очень сложный. Дайте качественное объяснение этого различия.

15. Можно ли использовать атомно-флуоресцентный метод для определения элементного состава анализируемого вещества?

16. Какими спектральными методами можно установить молекулярную структуру анализируемого вещества?

17. Какие спектральные линии называются резонансными? Почему резонансные линии чаще всего используют при практическом проведении анализа в качестве аналитических?

18. Какие факторы определяют количество линий в оптических атомных спектрах отдельных химических элементов?

19. Какие факторы определяют количество линий в оптических атомных спектрах многоэлементных объектов исследования?

20. Какие факторы определяют интенсивность линий в оптических атомных спектрах испускания?

21. Какие факторы определяют интенсивность линий в оптических атомных спектрах поглощения?

22. Что такое ширина спектральной линии? От каких факторов зависит ее величина?

23. Проведите сопоставление аналитические возможности методов атомной и молекулярной оптической спектроскопии.

Практическое занятие № 7 – 8. Атомно-эмиссионный анализ

Цель: Закрепление знаний физических основ атомно-эмиссионной спектроскопии, принципа действия атомно-эмиссионного спектрометра и его основных узлов, качественного и количественного атомно-эмиссионного анализа.

План занятий:

Устные ответы студентов на вопросы, касающиеся:

- способов атомизации и возбуждения вещества;
- электронных переходов при возбуждении атомов и эмиссии характеристических спектральных линий; условий атомизации и возбуждения вещества;
- блок-схемы и принципа действия атомно-эмиссионного спектрометра, функций и устройства его основных узлов;
- основных технических характеристик атомно-эмиссионных спектрометров;

- подготовки проб при проведении атомного спектрального анализа;
- порядка определения положения характеристических спектральных линий на шкале длин волн и их идентификации при проведении качественного анализа;
- структуры таблиц и атласов спектров атомной эмиссии
- связи интенсивности характеристических спектральных линий определяемых элементов с их содержанием в анализируемой пробе;
- полуколичественного и точного количественного атомно-эмиссионного анализа.

Для группового и индивидуального решения могут быть предложены следующие задачи:

Решение типовых задач

ПРИМЕР 1. Для определения длины волны аналитической спектральной линии λ_x в спектре атомной эмиссии анализируемой пробы были выбраны две линии в спектре железа с известными длинами волн: $\lambda_1 = 325,436$ и $\lambda_2 = 328,026$ нм. По измерительной шкале микроскопа были получены следующие значения расстояний между спектральными линиями: $b_1 = 1,01$ мм; $b_2 = 0,35$; $a = 1,36$ мм (b_1 – расстояние между линией железа λ_1 и идентифицируемой линией на шкале микроскопа λ_x ; b_2 – расстояние между идентифицируемой линией λ_x линией железа λ_1 и линии железа λ_2 на шкале микроскопа; a – расстояние между линиями железа λ_1 и λ_2 на шкале микроскопа. Какова длина волны идентифицируемой линии в спектре анализируемого образца?

Решение. Так как выбранные линии железа λ_1 и λ_2 находятся соответственно слева и справа от интересующей линии, для расчета используем уравнение:

$$\lambda_x = \lambda_2 - \frac{b_2}{a}(\lambda_2 - \lambda_1)$$

Подставляем соответствующие числовые значения в уравнение и находим значение λ_x :

$$\lambda_x = 328,026 - \frac{0,35}{1,36}(328,026 - 325,426) = 327,3569 \text{ нм}$$

Проверку правильности произведенных расчетов необходимо провести по интерполяционной формуле, аналогичной предыдущей, с использованием параметров спектральной линии λ_1 :

$$\lambda_x = \lambda_1 + \frac{b_1}{a}(\lambda_2 - \lambda_1)$$

ПРИМЕР 2. При анализе стали на хром по методу трех эталонов было измерено почернение S линий гомологической пары ($\lambda_{Cr} = 279,216$ нм и $\lambda_{Fe} = 279,388$ нм) в спектрах эталонов и в исследуемом спектре. Рассчитать массовую долю (%) хрома по следующим данным:

Параметр	Эталон			Анализируемый образец
	1	2	3	
$\omega_{Cr}, \%$	0,50	1,23	4,17	?
S_{Cr}	0,07	0,37	0,86	0,61
S_{Fe}	0,27	0,23	0,27	0,25

Решение. В методе трех эталонов используется зависимость разности почернений ΔS линий гомологической пары от логарифма концентрации определяемого элемента.

По показателям измерительной шкалы микрофотометра находим значения ΔS ($\Delta S = S_{Cr} - S_{Fe}$) для трех эталонов:

$$\Delta S_1 = 0,07 - 0,27 = -0,20;$$

$$\Delta S_2 = 0,37 - 0,23 = 0,14;$$

$$\Delta S_3 = 0,86 - 0,27 = 0,59.$$

Определяем логарифмы массовых долей (%): $\lg \omega_x = -0,30$; $\lg \omega_2 = 0,09$; $\lg \omega_3 = 0,62$ и строим градуировочный график и координатах $\Delta S - \lg \omega$. Находим значение ΔS для анализируемого образца: $\Delta S_x = 0,61 - 0,25 = 0,36$ и по градуировочному графику определяем $\lg \omega_{Cr}$ и ω_{Cr} в образце: $\lg \omega_{Cr} = 0,35$ % и $\omega_{Cr} = 2,24$ %

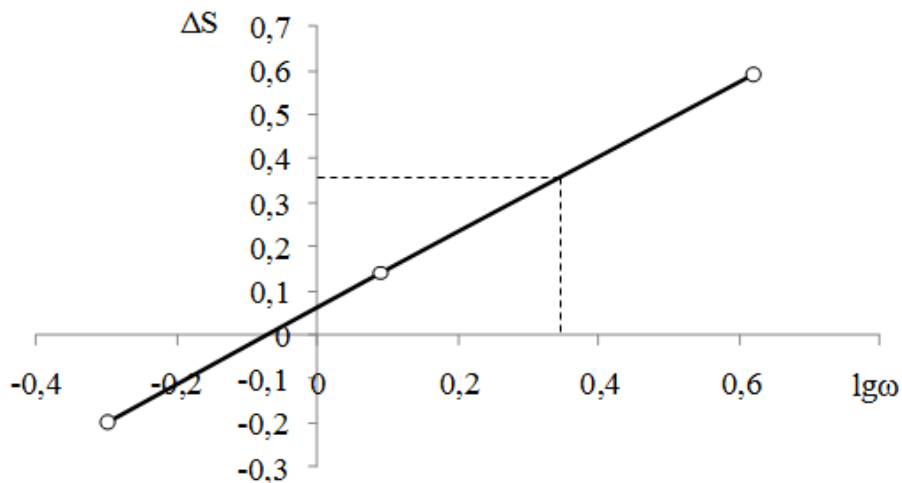


Рис. 1. Определение массовой доли (%) Cr методом трех эталонов

ПРИМЕР 3. Для построения постоянного (или твердого) графика при определении олова в бронзе на одной пластине были сфотографированы спектры четырех эталонов и получены следующие результаты:

Эталон	1	2	3	4
$\Delta S = S_{Sn} - S_{Cu}$	0,690	0,772	0,831	0,910
$\omega_{Sn}, \%$	6,23	8,02	9,34	11,63

Спектр одного из эталонов был снят через трехступенчатый ослабитель; при этом для линии Sn с длиной волны 286,332 нм разность почернений двух ступеней ($\Delta S_{ступ}$) оказалась равной 1,065. Спектр анализируемого образца был снят на другой пластинке также через трехступенчатый ослабитель, и получили следующие результаты: разность почернений двух ступеней линии Sn $\Delta S'_{ступ} = 0,925$ и разность почернений пары Sn – Cu $\Delta S'_X = 0,695$.

Определить массовую долю (%) олова в образце.

Решение. Находим логарифм массовой доли Sn:

$$\lg \omega_1 = 0,795; \quad \lg \omega_3 = 0,970;$$

$$\lg \omega_2 = 0,904; \quad \lg \omega_4 = 1,005$$

Строим градуировочный график в координатах $\Delta S - \lg \omega$ (рис.2).

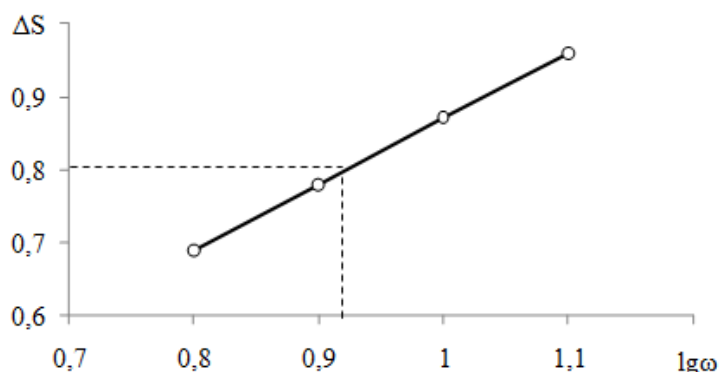


Рис. 2. Определение массовой доли (%) Sn методом твердого графика

Определяем переводной множитель k , позволяющий использовать постоянный график для анализа образцов, спектры которых получены на разных пластинках:

$$\frac{\Delta S_{ступ}}{\Delta S'_{ступ}} = \frac{\gamma}{\gamma'} = k,$$

где γ и γ' – коэффициенты контрастности пластинок со спектрами эталонов и анализируемого образца соответственно.

Подставляем числовые значения: $k = 1,065/0,925 = 1,151$. Находим значение разности почернений линий гомологической пары анализируемого образца с учетом переводного множителя:

$$\Delta S_x = k \Delta S'_x = 1,151 \cdot 0,695 = 0,800$$

По градуировочному графику находим

$$\lg \omega_x = 0,933 \quad \text{и} \quad \omega_{Sn} = 8,57 \%$$

ПРИМЕР 4. При анализе алюминиевого сплава на кремнии по методу одного эталона получили почернение S линий гомологической пары в спектрах эталона при $\omega_{Si} = 0,95 \%$; $S_{Al} = 0,37$ и $S_{Si} = 1,09$. Для анализируемого образца получили $S_{Al} = 0,34$ и $S_{Si} = 0,86$. Определить массовую долю кремния в образце, если $\Delta S = 0$ при $\omega_{Si}^0 = 0,45 \%$.

Решение. В методе одного эталона градуировочный график в координатах $\Delta S = \lg \omega$ строим лишь по двум точкам, одна из которых известна заранее: $\Delta S = 0$ при $\lg \omega_{Si}^0 = \lg 0,45 = -0,35$.

По данным фотометрирования находим координаты второй точки и строим градуировочный график (рис. 3):

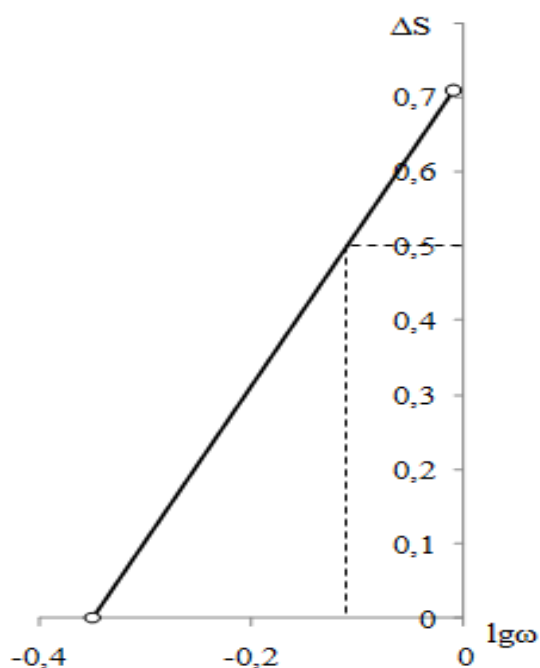


Рис. 3. Определение массовой доли (%) Si методом одного эталона

$$\Delta S_1 = S_{Si} - S_{Al} = 1,09 - 0,37 = 0,72;$$

$$\lg \omega_1 = \lg 0,95 = -0,02.$$

Определяем ΔS_x для исследуемого образца: $\Delta S_x = 0,86 - 0,34 = 0,52$ и с помощью графика находим содержание кремния: $\lg \omega_x = -0,11$, что соответствует $\omega_{Si} = 0,78 \%$.

ЗАДАЧИ

1. Для определения длины волны λ_x идентифицируемой линии в спектре анализируемого образца в спектре эталона – чистого железа – были выбраны две линии с длинами волн $\lambda_1 = 373,713$ нм и $\lambda_2 = 374,556$ нм. Отсчеты по шкале измерительного микроскопа для этих линий были равны соответственно $b_1 = 5,08$ мм и $b_2 = 6,14$ мм. Определить длину волны идентифицируемой линии, если отсчет по шкале измерительного микроскопа для нее равен $b_x = 5,62$ мм.

2. Для определения длины волны λ_x идентифицируемой линии в спектре анализируемого образца в спектре эталона – чистого железа – были выбраны две линии с длинами волн $\lambda_1 = 360,885$ нм и $\lambda_2 = 361,877$ нм. Отсчеты по шкале измерительного микроскопа для этих линий были равны соответственно $b_1 = 2,06$ мм и $b_2 = 3,18$ мм. Определить длину волны идентифицируемой линии, если отсчет по шкале измерительного микроскопа для нее равен $b_x = 3,06$ мм.

3. Для определения длины волны λ_x идентифицируемой линии в спектре анализируемого образца в спектре эталона – чистого железа – были выбраны две линии с длинами волн $\lambda_1 = 486,370$ нм и $\lambda_2 = 487,130$ нм. Отсчеты по шкале измерительного микроскопа для этих линий были равны соответственно $b_1 = 13,36$ мм и $b_2 = 15,23$ мм. Определить длину волны идентифицируемой линии, если отсчет по шкале измерительного микроскопа для нее равен $b_x = 14,17$ мм.

4. Для определения длины волны λ_x идентифицируемой линии в спектре анализируемого образца в спектре эталона – чистого железа – были выбраны две линии с длинами волн $\lambda_1 = 248,327$ нм и $\lambda_2 = 249,064$ нм. Отсчеты по шкале измерительного микроскопа для этих линий были равны соответственно $b_1 = 8,22$ мм и $b_2 = 9,48$ мм. Определить длину волны идентифицируемой линии, если отсчет по шкале измерительного микроскопа для нее равен $b_x = 8,76$ мм.

5. Для определения длины волны λ_x идентифицируемой линии в спектре анализируемого образца в спектре эталона – чистого железа – были выбраны две линии с длинами волн $\lambda_1 = 325,436$ нм и $\lambda_2 = 328,026$ нм. Отсчеты по шкале измерительного микроскопа для этих линий были равны соответственно $b_1 = 9,12$ мм и $b_2 = 10,49$ мм. Определить длину волны идентифицируемой линии, если отсчет по шкале измерительного микроскопа для нее равен $b_x = 10,13$ мм.

6. При качественном анализе цветного сплава было исследовано несколько участков спектра этого сплава. Наиболее интенсивные линии были затем идентифицированы, т.е. определены точные значения их длин волн λ , нм, относительные интенсивности по 10-балльной шкале и принадлежность

конкретным химическим элементам М (см. таблицу). Указать, какой элемент может составлять основу сплава.

λ , нм	213,85	326,11	326,23	328,23	330,26	334,50	340,51	
$I_{отн.}$	8	1	3	3	4	6	4	
М	Zn	Cd	Sn	Zn	Zn	Zn	Co	

7. При качественном анализе цветного сплава было исследовано несколько участков спектра этого сплава. Наиболее интенсивные линии были затем идентифицированы, т.е. определены точные значения их длин волн λ , нм, относительные интенсивности по 10-балльной шкале и принадлежность конкретным химическим элементам М (см. таблицу). Указать, какой элемент может составлять основу сплава.

λ , нм	259,81	261,42	265,12	266,32	268,51	279,83	280,20
$I_{отн.}$	3	6	3	5	3	4	6
М	Sb	Pb	Ge	Pb	Ta	Mn	Pb

8. При качественном анализе цветного сплава было исследовано несколько участков спектра этого сплава. Наиболее интенсивные линии были затем идентифицированы, т.е. определены точные значения их длин волн λ , нм, относительные интенсивности по 10-балльной шкале и принадлежность конкретным химическим элементам М (см. таблицу). Указать, какой элемент может составлять основу сплава.

λ , нм	259,85	256,30	267,75	266,95	273,39	279,55	308,22
$I_{отн.}$	3	6	5	5	3	4	8
М	Si	Pb	Ta	Al	Pt	Mg	Al

9. При качественном анализе цветного сплава было исследовано несколько участков спектра этого сплава. Наиболее интенсивные линии были затем идентифицированы, т.е. определены точные значения их длин волн λ , нм, относительные интенсивности по 10-балльной шкале и принадлежность конкретным химическим элементам М (см. таблицу). Указать, какой элемент может составлять основу сплава.

λ , нм	261,42	263,00	266,12	276,64	281,36	282,44	285,11
$I_{отн.}$	2	5	3	4	5	6	3
М	Pb	Cu	Sn	Cu	Sn	Cu	Sb

10. При атомно-эмиссионном анализе стали на содержание хрома по методу трех эталонов измерено почернение S линий гомологической пары в

спектрах эталонов и исследуемого образца. Найти массовую долю хрома (ω_{Cr}) по следующим данным:

Эталон	I	II	III
$\omega_{Cr}, \%$	0,005	0,00123	0,00417
S_{Cr}	0,07	0,37	0,86
S_{Fe}	0,27	0,23	0,27

Анализируемый образец имеет $S_{Cr} = 0,61$ и $S_{Fe} = 0,25$.

11. При определении содержания марганца в стали по методу трех эталонов на микрофотометре было измерено почернение линий гомологической пары: $\lambda_{Fe} = 293,690$ нм, $\lambda_{Mn} = 293,306$ нм. Определить массовую долю (%) марганца в стали по данным:

Параметр	Эталон			Исследуемый образец
	1	2	3	
$\omega_{Mn}, \%$	0,10	0,38	1,90	?
S_{Fe}	0,98	0,94	0,99	0,75
S_{Mn}	0,71	0,90	1,24	0,61

12. Определить массовую долю ω_{Cr} (%) хрома в стали, если при фотометрировании по методу трех эталонов были получены следующие результаты:

Параметр	Эталон			Анализируемый образец
	1	2	3	
$\omega_{Cr}, \%$	0,50	1,23	4,17	?
S_{Cr}	0,07	0,29	0,86	0,73
S_{Fe}	0,27	0,15	0,27	0,33

13. Определить массовую долю (%) кремния в сплаве, если при фотометрировании по методу трех эталонов были получены следующие результаты:

Параметр	Эталон			Анализируемый образец
	1	2	3	
$\omega_{Si}, \%$	0,63	1,65	3,86	?
S_{Si}	0,186	0,414	0,614	0,514
S_{Al}	0,184	0,184	0,184	0,184

14. При определении олова в бронзе для построения градуировочного графика были получены следующие результаты: массовой доле $\omega_{Sn}^0 = 10,2$ % соответствовала $\Delta S = 0$, массовой доле $\omega_{Sn} = 5,2$ % соответствовала

$\Delta S_1 = -0,52$. Построить градуировочный график и определить массовую долю (%) олова в исследуемом образце, если $\Delta S_x = -0,28$.

15. При определении магния в алюминиевом сплаве для построения градуировочного графика были получены следующие результаты: массовой доле $\omega_{Mg}^0 = 0,57\%$ соответствовала $\Delta S = 0$, массовой доле ($\omega_{Mg} = 0,97\%$ соответствовала $\Delta S_1 = 0,27$. Построить градуировочный график и определить массовую долю (%) магния в исследуемом образце, если $\Delta S_x = 0,19$.

16. При определении кремния в алюминиевом сплаве для построения градуировочного графика были получены следующие результаты: массовой доле $\omega_{Si}^0 = 1,70\%$ соответствовала $\Delta S = 0$, массовой доле $\omega_{Si} = 0,72\%$ соответствовала $\Delta S_1 = -0,48$. Построить градуировочный график и определить массовую долю (%) кремния в исследуемом образце, если $\Delta S_x = -0,24$.

Вопросы для подготовки к практическим занятиям

1. Какие процессы лежат в основе атомно-эмиссионного анализа: а) энергетические переходы внутренних электронов в молекуле; б) энергетические переходы внешних электронов в молекуле; в) энергетические переходы внешних электронов в атомах с возбужденных уровней на более низкие; г) переход внешних электронов в атомах с основного уровня на возбужденные?

2. Какие методы атомизации вещества используются в атомно-эмиссионной спектроскопии?

3. Какой механизм преобладает при атомизации анализируемого вещества в пламени?

4. Какой процесс сопровождает атомизацию вещества?

5. Какие элементы могут атомизироваться и возбуждаться в пламени «пропан–воздух»?

6. Для возбуждения спектров каких элементов может быть использовано пламя «ацетилен–воздух», «ацетилен–оксид азота (I)»? В чем заключаются преимущества пламени этих газовых смесей?

7. Какие пробы можно атомизировать дуговым и искровым методами?

8. Какие преимущества имеет атомизация и возбуждение вещества а индуктивно–связанной плазме?

9. В чем заключается возбуждение атомизированного вещества?

10. Насколько стабильно возбужденное состояние и что следует за возбуждением атомизированного вещества?

11. Чем отличается состояние возбуждения атомизированного вещества от состояния ионизации?

12. Приведите блок-схему атомно-эмиссионного спектрометра.

13. Что такое анализатор? Каково его функциональное назначение в атомно-эмиссионном спектрометре?

14. Какие диспергирующие элементы используются для монохроматизации излучения в атомно-эмиссионных спектрометрах?

15. Приведите основные характеристики атомно-эмиссионных спектрометров.

16. Какие детекторы излучения используются в атомно-эмиссионных спектрометрах?

17. Каковы особенности глаза человека как детектора электромагнитного излучения?

18. Какое физическое явление называют фотоэффектом? Какие основные виды фотоэффекта используются в приборах для детектирования электромагнитного излучения?

19. Как устроены фотоэлементы, фотодиоды, фотоэлектронные умножители?

20. Какие детекторы излучения относятся к фотографическим? Как они устроены и действуют? Какие фотоматериалы называют сенсibilизированными?

21. Что называют почернением фотопластинки? В каких пределах изменяется эта величина? Как она измеряется?

22. Что собой представляет характеристическая кривая фотопластинки?

23. Перечислите достоинства и недостатки фотографического детектирования в атомно-эмиссионной спектроскопии.

24. Какие параметры характеризуют спектр атомной эмиссии? От чего зависит количество спектральных линий, их ширина и интенсивность?

25. Как проводится идентификация (отождествление) спектральных линий? Какая характеристика спектральной линии определяет ее принадлежность тому или иному химическому элементу? Какую характеристику вещества при этом определяют?

26. Вывести интерполяционную формулу для расчета длины волны спектральной линии по внешнему стандарту (спектру железа), считая дисперсию спектрального прибора постоянной.

27. С помощью каких источников информации определяется принадлежность отдельных спектральных линий в спектре анализируемой пробы конкретным химическим элементам?

28. Опишите структуру атласов атомных спектров и таблиц спектральных линий.

29. Какие спектральные линии называют последними.

30. Как определяется интенсивность характеристических спектральных линий в спектрах атомной эмиссии

– при фотоэлектрическом детектировании?

– при фотографическом детектировании?

31. Приведите уравнение Ломакина-Шейбе и его графическое изображение.

32. Перечислите и опишите методы полуколичественного атомно-эмиссионного анализа.

33. В чем сущность полуколичественного метода появления и усиления спектральных линий?

34. В чем сущность полуколичественного метода сравнения?

35. В чем сущность полуколичественного метода гомологических пар?

36. Перечислите и опишите методы точного количественного атомно-эмиссионного анализа.

37. Какой из методов количественного атомно-эмиссионного анализа дает наиболее точные результаты: а) метод постоянного графика; б) метод трех эталонов; в) метод одного эталона?

38. Какие методы пробоподготовки можно использовать при проведении элементного анализа атомно-эмиссионной спектроскопией?

39. Приведите конкретные примеры применения атомно-эмиссионной спектроскопии при контроле качества пищевой и промышленной продукции.

Практические занятия 9 – 10. Атомно-абсорбционный анализ

Цель: Закрепление знаний физических основ атомно-абсорбционной спектроскопии, особенностей атомизации анализируемого вещества при проведении атомно-абсорбционного анализа, электронных переходов при поглощении электромагнитного излучения атомами анализируемого веществ, принцип действия атомно-абсорбционного спектрометра; функции и конструктивные особенности основных узлов спектрометров и их эксплуатационных характеристик.

План занятий:

Устные ответы студентов на вопросы, касающиеся:

- способов атомизации вещества;
- электронных переходов при поглощении электромагнитного излучения атомизированным веществом, характеристик спектральных линий поглощения;
- условий атомизации вещества при проведении атомно-абсорбционного анализа;
- блок-схемы и принципа действия атомно-абсорбционного спектрометра, функций и устройства его основных узлов;
- основных технических характеристик атомно-абсорбционных спектрометров;
- подготовки проб при проведении атомного спектрального анализа;
- связи интенсивности характеристических спектральных линий определяемых элементов с их содержанием в анализируемой пробе;
- количественного атомно-абсорбционного анализа.

Для группового и индивидуального решения могут быть предложены следующие задачи:

Решение типовых задач

ПРИМЕР 1. При определении марганца в сплаве методом добавок навеску массой 0,5000 г растворили и разбавили раствор до 200,0 мл. Отобрали четыре одинаковые порции раствора и к каждой порции добавили равные объемы стандартных растворов марганца, содержащих 0; 2; 4; 6 мкг/мл Mn.

На атомно-абсорбционном спектрофотометре измерили оптическую плотность анализируемых растворов для аналитической линии марганца 279,48 нм, распыляя растворы в пламени ацетилен – воздух, и получили соответственно 0,225; 0,340; 0,455; 0,570. Вычислить массовую долю (%) марганца в сплаве.

Решение. Принимаем концентрацию исследуемого раствора равной c_x . Тогда концентрации измеряемых растворов равны: $c_x/2$, $(c_x/2) + 1$, $(c_x/2) + 2$, $(c_x/2) + 3$ мкг/мл. На оси абсцисс произвольно выбираем точку $c_x/2$ и откладываем от нее точки $(c_x/2) + 1$, $(c_x/2) + 2$, $(c_x/2) + 3$. Для построения градуировочного графика по оси ординат откладываем соответствующие значения оптической плотности A . Считая, что зависимость $A - c$ линейна, экстраполируем построенную по четырем точкам прямую до пересечения с осью абсцисс, как это показано на рис.4.

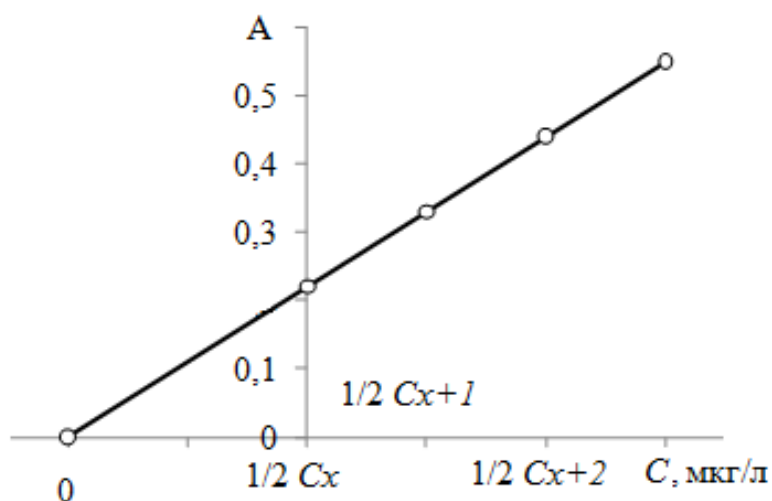


Рис. 4. Определение марганца методом добавок

Длина отрезка от 0 до $c_x/2$ соответствует $c_x/2 = 2$ мкг/мл. Следовательно, $c_x = 4$ мкг/мл.

Вычисляем массовую долю (%) марганца в сплаве:

$$\omega_{\text{Mn}} = (4,0 \cdot 200,0 \cdot 10^{-6} \cdot 100) / 0,5 = 0,16 \%$$

ЗАДАЧИ

1. Два образца нефти, стандартный и анализируемый, массой по 1,000 г разбавили в 10 раз метилизобутилкетонем и распылили в пламени атомно-абсорбционного спектрофотометра. Оптическая плотность линии ванадия для образца с содержанием ванадия $\omega_{ст} = 0,01$ % составила $A_{см} = 0,740$, а для образца с неизвестным содержанием A_x 0,520.

Вычислить массовую долю (%) ванадия для следующих образцов нефти:

Вариант	$\omega_{ст}$	Оптическая плотность	
		$A_{см}$	A_x
1	0,01	0,740	0,520
2	0,05	0,370	0,440
3	0,02	0,148	0,270

1,000 г стандартного образца моторного масла с известным содержанием свинца $\omega_{ст} = 0,05$ % разбавили в 10 раз метилизобутилкетонем и распылили в пламени атомно-абсорбционного спектрофотометра. Оптическая плотность аналитической спектральной линии свинца для этого образца составила $A_{ст.} = 0,37$. В аналогичных условиях провели анализ образца моторного масла с неизвестным содержанием данного элемента. Измеренная оптическая плотность $A_x = 0,440$. Вычислить массовую долю (%) свинца для данного образца.

2. 1,000 г стандартного образца бензина с известным содержанием свинца $\omega_{ст} = 0,02$ % разбавили в 10 раз соответствующим органическим растворителем и распылили в пламени атомно-абсорбционного спектрофотометра. Оптическая плотность линии свинца для этого образца составила $A_{ст.} = 0,148$. В аналогичных условиях провели анализ образца бензола с неизвестным содержанием данного элемента. Измеренная оптическая плотность $A_x = 0,270$. Вычислить массовую долю (%) свинца для данного образца.

3. При определении содержания платины Pt навеску исследуемого минерала массой 1,000 г после разложения и соответствующей обработки перевели в раствор объемом 10,00 мл. Пробы полученного раствора по 100,0 мкл поместили в электротермический атомизатор (графитовую трубку) автоматического атомно-абсорбционного спектрометра и на диаграммной ленте самописца записали сигнал поглощения аналитической линии этого элемента в виде пика высотой $h_x = 39,0$ мм.

Для построения градуировочного графика в атомизатор вводили последовательно по 100,0 мкл стандартных растворов платиновой соли и измеряли величины h (мм) сигналов.

Вычислить концентрацию (г/т) платины в исследуемом минерале, если при построении градуировочного графика были использованы стандартные

растворы концентрацией 0,04; 0,08 и 0,12 мкг/мл платины, а соответствующие им высоты сигналов поглощения, зарегистрированные самописцем, равны 17,0 34,5 и 52,0 мм.

4. При определении содержания палладия Pd навеску исследуемого минерала массой 1,000 г после разложения и соответствующей обработки перевели в раствор объемом 10,00 мл. Пробы полученного раствора по 100,0 мкл поместили в электротермический атомизатор (графитовую трубку) автоматического атомно-абсорбционного спектрометра и на диаграммной ленте самописца записали сигнал поглощения аналитической линии этого элемента в виде пика высотой h_x (мм).

Для построения градуировочного графика в атомизатор вводили последовательно по 100,0 мкл стандартных растворов палладиевой соли и измеряли величины h (мм) сигналов.

Вычислить концентрацию (г/т) палладия в исследуемом минерале, если при построении градуировочного графика были использованы стандартные растворы концентрацией 0,01; 0,05 и 0,10 мкг/мл палладия, а соответствующие им высоты сигналов поглощения, зарегистрированные самописцем, равны 8,5; 45,0 и 90,0 мм. Высота сигнала поглощения, зарегистрированного самописцем для исследуемого образца, составила 44,0 мм.

5. Образец животной ткани массой m (г) сожгли в муфельной печи, остаток растворили в HCl и разбавили раствором соли лантана до 5,00 мл для устранения мешающего влияния фосфат-ионов.

К четырем равным порциям анализируемого раствора добавили равные объемы стандартных растворов кальция, содержащих $c_0 = 0$; $c_x = 2,0$; $c_2 = 4,0$; $c_3 = 8,0$ мкг/мл Ca и такое же количество соли лантана, как в анализируемом растворе. На атомно-абсорбционном спектрометре измерили оптическую плотность аналитической линии кальция (422,67 нм).

Вычислить концентрацию кальция (мг/кг) в исследуемом образце, используя построение градуировочного графика по методу добавок:

$m, \text{ г}$	Атомное поглощение			
	$A_{x/2}$	$A_{(x+c1)/2}$	$A_{(x+c2)/2}$	$A_{(x+c3)/2}$
0,15	0,050	0,116	0,185	0,320

6. Образец животной ткани массой m (г) сожгли в муфельной печи, остаток растворили в HCl и разбавили раствором соли лантана до 5,00 мл для устранения мешающего влияния фосфат-ионов.

К четырем равным порциям анализируемого раствора добавили равные объемы стандартных растворов кальция, содержащих $c_0 = 0$; $c_x = 2,0$; $c_2 = 4,0$; $c_3 = 8,0$ мкг/мл Ca и такое же количество соли лантана, как в анализи-

руемом растворе. На атомно-абсорбционном спектрометре измерили оптическую плотность аналитической линии кальция (422,67 нм).

Вычислить концентрацию кальция (мг/кг) в следующих образцах, используя построение градуировочного графика по методу добавок:

$m, \text{ г}$	Атомное поглощение			
	$A_{x/2}$	$A_{(x+c1)/2}$	$A_{(x+c2)/2}$	$A_{(x+c3)/2}$
0,20	0,075	0,150	0,226	0,380

7. Образец животной ткани массой m (г) сожгли в муфельной печи, остаток растворили в НС1 и разбавили раствором соли лантана до 5,00 мл для устранения мешающего влияния фосфат-ионов.

К четырем равным порциям анализируемого раствора добавили равные объемы стандартных растворов кальция, содержащих $c_0 = 0$; $c_x = 2,0$; $c_2 = 4,0$; $c_3 = 8,0$ мкг/мл Са и такое же количество соли лантана, как в анализируемом растворе. На атомно-абсорбционном спектрометре измерили оптическую плотность аналитической линии кальция (422,67 нм).

Вычислить концентрацию кальция (мг/кг) в исследуемом образце, используя построение градуировочного графика по методу добавок:

$m, \text{ г}$	Атомное поглощение			
	$A_{x/2}$	$A_{(x+c1)/2}$	$A_{(x+c2)/2}$	$A_{(x+c3)/2}$
0,25	0,110	0,185	0,260	0,410

Для определения свинца в сплаве построили градуировочный график по следующим данным:

Концентрация стандартного раствора Pb, мкг/мл	2	4	6	8	10
Оптическая плотность при 283 нм	0,160	0,320	0,480	0,640	0,800

Навеску сплава массой 0,5 г растворили в смеси кислот и перенесли в мерную колбу вместимостью 250,0 мл. Полученный раствор разбавили в 20 раз и измерили оптическую плотность, которая составила: 1) 0,500; 2) 0,220; 3) 0,680; 4) 0,450. Определить массовую долю (%) свинца в сплаве.

8. Определение хрома в воде проводили атомно-абсорбционным методом по способу добавок. В мерные колбы вместимостью 50,00 мл ввели пробы стандартного раствора концентрацией 12,0 мкг/мл хрома и анализируемого раствора, разбавили до метки водой, распылили в пламя ацетилен –

закись азота и измерили оптическую плотность при 357,9 нм. Результаты измерений приведены в таблице:

Объемы растворов, мл		A	Объемы растворов, мл		A
анализируе- мого	стандарт- ного		анализируе- мого	стандарт- ного	
10,0	0	0,205	10,0	20,0	0,383
10,0	10,0	0,296	10,0	30,0	0,472

Определить концентрацию хрома в анализируемом растворе.

Вопросы для подготовки к практическим занятиям

1. Какие электронные переходы регистрируются в атомно-абсорбционной спектроскопии?
2. Приведите принципиальную схему атомно-абсорбционного спектрометра В чем ее отличия от схемы атомно-эмиссионного спектрометра?
3. Какие источники излучения используются в атомно-абсорбционных спектрометрах? Какие требования предъявляются к таким источникам?
4. Конструкция, принцип действия и основные характеристики ламп с полым катодом.
5. Конструкция, принцип действия и основные характеристики безэлектродных газоразрядных ламп.
6. Какие методы атомизации используются в атомно-абсорбционной спектроскопии?
7. Какие условия используются при проведении пламенной атомизации вещества в атомно-абсорбционном анализе?
8. Какие условия используются при проведении электротермической атомизации вещества в атомно-абсорбционном анализе?
9. Какие оптические схемы используются в атомно-абсорбционных спектрометрах?
10. Назначение и типы монохроматоров, используемых в атомно-абсорбционных спектрометрах.
11. Какие детекторы излучения используются в атомно-абсорбционных спектрометрах?
12. Как проводится количественный анализ по спектрам атомной абсорбции?
13. Приведите максимально достижимую величину предела обнаружения атомно-абсорбционной спектроскопии.
14. Какие методы используются при подготовке проб в атомно-абсорбционном анализе?
15. Приведите аналитические приложения атомно-абсорбционной спектроскопии.

16. Как проводится определение металлов в воде атомно-абсорбционной спектроскопией?

17. Какие методы пробоподготовки используются при проведении анализа металлов и сплавов?

18. При анализе каких объектов приходится использовать при пробоподготовке методы спекания или сплавления? В чем суть этих методов?

19. Какие методы пробоподготовки используются при проведении анализа пищевых продуктов на содержание неорганических компонентов?

Практическое занятие 11. Рентгеноспектральный анализ

Цель занятия: Закрепление знаний студентов по физическим основам рентгеноспектрального анализа, методическим аспектам его практического проведения, основам качественного и количественного анализа по характеристическим рентгеновским спектрам, особенностям конструктивных узлов рентгеновских спектрометров.

План занятий:

Устные ответы студентов на вопросы, касающиеся:

- отличий природы рентгеновских спектров от оптических атомных спектров;
- способов возбуждения вещества при регистрации рентгеновских спектров;
- электронных переходов при возбуждении атомов и эмиссии характеристических спектральных линий рентгеновского диапазона;
- блок-схем рентгеновских спектрометров и принципов действия их функциональных узлов;
- качественного и количественного рентгеноспектрального анализа.

Решение типовых задач

Пример 1. Длина волны излучения Na K_α равна 1,191 нм. Рассчитайте длину волны излучения Mg K_α .

Решение.

Воспользуемся законом Мозли:

$$\nu = \frac{2\pi^2 m_e e^4 (Z - \xi)^4}{h^3} \left[\frac{1}{n_0^2} - \frac{1}{n_1^2} \right].$$

Запишем соответствующие выражения для излучения Na K_α и Mg K_α . Поделив одно равенство на другое, получим

$$\frac{\nu_{Na}}{\nu_{Mg}} = \frac{(Z_{Na} - \xi_{Na})^2}{(Z_{Mg} - \xi_{Mg})^2}.$$

Поскольку натрий и магний – два s -элемента, атомные номера которых отличаются всего на единицу, полученную формулу можно упростить:

$$\frac{\nu_{Na}}{\nu_{Mg}} \approx \left(\frac{Z_{Na}}{Z_{Mg}}\right)^2.$$

Перепишем это выражение, используя формулу $\nu = c/\lambda$:

$$\frac{\lambda_{Mg}}{\lambda_{Na}} = \left(\frac{Z_{Na}}{Z_{Mg}}\right)^2.$$

Отсюда

$$\lambda_{Mg} = 1,191 \left(\frac{11}{12}\right)^2 = 1,00 \text{ нм}.$$

Истинное значение длины волны спектральной линии Mg K_α равно 0,989 нм.

Пример 2. Можно ли для возбуждения рентгено-флуоресцентного излучения Cu K_α использовать излучение Au L_α (90,1276 нм)?

Решение. Для возбуждения флуоресцентного излучения Cu K_α необходимо ионизировать K -уровень атома меди, т.е. $1s$ -оболочку. Следовательно, энергия первичного рентгеновского кванта должна превышать энергию связи электрона на $1s$ -оболочке атома меди – 8979 эВ. Рассчитаем энергию квантов излучения золота L_α , используя формулы

$$E_{\text{изл.}} = E_0 - E_1 = h\nu \quad \text{и} \quad \nu = hc/\lambda.$$

$$E_{\text{Au}L_\alpha} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{4,136 \cdot 10^{-15} [\text{эВ} \cdot \text{с}] \cdot 2,998 \cdot 10^{17} [\text{нм} / \text{с}]}{0,1276 [\text{нм}]} = 97189 (\text{эВ})$$

Задачи

1. Оцените, во сколько раз длина волны спектральной линии Mn K_α больше длины волны спектральной линии Zn K_α .

2. Известно, что тормозное излучение, испускаемое рентгеновской трубкой, возникает в результате непрерывной потери энергии электронами, предварительно ускоренными благодаря разности потенциалов, установленной между ее катодом и анодом. Используя закон сохранения энергии, рассчитайте значение коротковолновой границы (λ_{min}) в рентгеноэмиссионном спектре рентгеновской трубки, если рабочая разность потенциалов в ней равна 40 кВ.

3. На основании закона Вульфа-Брэгга выведите формулы зависимости спектрального разрешения ($R = \lambda/\Delta\lambda$) от порядка отражения (n) и от угла падения (Θ) рентгеновских лучей на поверхность кристалла-анализатора. Оцените значения:

$$R_{n=2} / R_{n=1};$$
$$\text{б) } R_{\Theta=60^\circ} / R_{\Theta=30^\circ}.$$

4. Рассчитайте толщину золотой фольги, если интенсивность излучения $\text{Mo } K_\alpha$, прошедшего через нее, уменьшилась в 5 раз? Массовый коэффициент поглощения $\text{Mo } K_\alpha$ и плотность золота равны $111,3 \text{ см}^3/\text{г}$ и $19,28 \text{ г}/\text{см}^3$ соответственно.

Вопросы для подготовки к практическим занятиям

1. Какова природа характеристических спектров химических элементов в рентгеновском диапазоне?

2. Проводится ли атомизация вещества при проведении рентгеноспектрального анализа?

3. Что необходимо, чтобы обеспечить эмиссию рентгеновского излучения анализируемым веществом?

4. Что происходит в исследуемом веществе при его взаимодействии потоком ускоренных электронов или с электромагнитным излучением рентгеновского диапазона?

5. Опишите, какие методы используются для возбуждения рентгеновских спектров.

6. Приведите принципиальную схему рентгеновской трубки и опишите принцип ее действия.

7. Почему спектр испускания рентгеновской трубки содержит не только характеристические линии материала анода, но и непрерывную составляющую?

8. Опишите систему обозначения характеристических рентгеновских спектральных линий.

9. Чем определяется положение коротковолнового края тормозного излучения? Зависит ли эта характеристика от природы материала анода рентгеновской трубки или расположенного на нем анализируемого вещества?

10. Какие устройства предназначены для диспергирования рентгеновского излучения? На каком законе основан их принцип действия?

11. Какие устройства используются для детектирования рентгеновского излучения? Опишите принцип их действия.

12. Какой закон лежит в основе качественного рентгеноспектрального анализа?

13. Чем определяется интенсивность характеристических рентгеновских спектральных линий? Как проводится количественный рентгеноспектральный анализ?

14. Опишите схему проведения рентгено-эмиссионного анализа.
15. Опишите схему проведения рентгено-флуоресцентного анализа.
16. Опишите схему проведения рентгено-абсорбционного анализа.
17. Какие преимущества рентгеноспектрального анализа являются наиболее существенными?
18. Приведите примеры практического применения рентгеноспектрального анализа.

Практические занятия 12 --13. Молекулярная спектроскопия поглощения в ультрафиолетовой и видимой области.

Цель занятий: Закрепление знаний студентов физических основ метода, основного закона светопоглощения и условия его выполнения, вида и основных характеристик спектров, особенностей колориметрического, фото- и спектрофотометрического анализа, подготовки проб к анализу, а также приборов для проведения фото- и спектрофотометрического анализа, применения и аналитических характеристик методов.

План занятий:

Устные ответы студентов на вопросы, касающиеся:

- физической природы молекулярных спектров данного диапазона;
- вида спектров и их связи со строением исследуемого вещества и условиями получения и регистрации спектров;
- областей применения спектров данного диапазона;
- аспектов практического применения фото- и спектрофотометрии;
- блок-схем фото- и спектрофотометров и принципов действия их функциональных узлов;
- качественного и количественного фото- и спектрофотометрического анализа.

Решение типовых задач

Пример 1. После растворения 0,2500 г стали раствор разбавили до 100,0 мл. В три колбы вместимостью 50,0 мл раствор разбавили до 100,0 мл. В три колбы вместимостью 50,0 мл поместили по 25,00 мл этого раствора и добавили в первую колбу стандартный раствор, содержащий 0,50 мг Ti, и растворы H_2O_2 и H_3PO_4 , во вторую – растворы H_2O_2 и H_3PO_4 , в третью – раствор H_3PO_4 (нулевой раствор). Растворы разбавили до метки и фотометрировали два первых раствора относительно третьего. Получили значения оптической плотности $A_{x+ст} = 0,650$, $A_x = 0,250$.

Рассчитать массовую долю (%) титана в стали.

Решение. Определяем концентрацию титана, добавленного со стандартным раствором:

$$c_{cm} = \frac{0,50}{50,00} = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ мг/мл.}$$

где 0,50 мг – масса добавленного титана; 50,00 мл – объем раствора.

Вычисляем концентрацию титана по формуле

$$c_x = c_{cm} \frac{A_x}{A_{x+cm} - A_x}; c_x = 1,00 \cdot 10^{-2} \frac{0,250}{0,650 - 0,250} = 6,25 \cdot 10^{-3} \text{ мг/мл.}$$

Определяем массу титана во взятой навеске:

$$m = \frac{6,25 \cdot 10^{-3} \cdot 50,00 \cdot 100,00}{25,00} = 1,25 \text{ мг} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ г}$$

и рассчитываем его массовую долю (%):

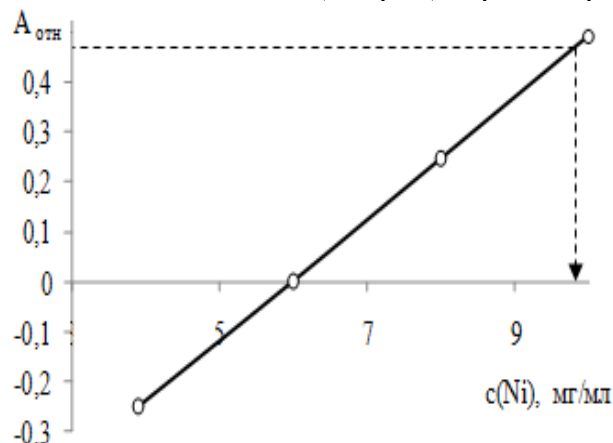
$$\omega_{Ti} = \frac{1,25 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{0,2500} = 0,50\%.$$

Пример 2. Из навески стали массой 0,2542 г после соответствующей обработки получили 100,0 мл раствора, содержащего диметилглиоксимат никеля. Оптическая плотность этого раствора относительно раствора сравнения, содержащего 6,00 мг Ni в 100,0 мл, равна 0,440. Для построения градуировочного графика взяли три стандартных раствора с содержанием 4,00; 8,00, 10,00 мг никеля в 100,0 мл и получили при тех же условиях относительные оптические плотности соответственно –0,240; 0,240; 0,460.

Вычислить массовую долю (%) никеля в стали.

Решение. $c_x > c_{\text{сравнения}}$, то $A_x > A_{\text{сравнения}}$ и $A_{\text{отн}} = A_x - A_{\text{сравнения}}$ положительна. При $c_x < c_{\text{сравнения}}$ относительная оптическая плотность отрицательна.

Строим градуировочный график в координатах «значения относительных оптических плотностей – концентрация растворов никеля».



Определение никеля методом дифференциальной фотометрии.

По графику находим $c_x = 9,80$ мг Ni / 100 мл, соответствующую $A_x = 0,440$, и рассчитываем массовую долю (%) никеля в стали:

$$\omega_{Ni} = \frac{9,80 \cdot 10^{-3} \cdot 100}{0,2542} = 3,86\%.$$

Пример 3. После соответствующей обработки навески стали массой 0,2025 г получили 100,0 мл раствора, содержащего ионы MnO_4^- и $Cr_2O_7^{2-}$, и измерили оптическую плотность этого раствора при использовании светофильтров $\lambda_{эфф} = 533$ нм и $\lambda_{эфф} = 432$ нм. Для построения градуировочных графиков в мерные колбы вместимостью 100,0 мл поместили 10,00; 15,00; 20,00 мл стандартного раствора перманганата [Т(Mn) = 0,0001090] или дихромата [Т(Cr) = 0,001210] и разбавленные до метки растворы фотометрировали при тех же светофильтрах.

Рассчитать массовую долю (%) марганца и хрома в стали по следующим данным:

Параметр	Стандартные растворы						Исследуемый раствор
	KMnO ₄			K ₂ Cr ₂ O ₇			
V, мл	10,00	15,00	20,00	10,00	15,00	20,00	—
A ₅₃₃	0,230	0,350	0,470	0	0	0	0,320
A ₄₃₂	0,100	0,140	0,180	0,430	0,600	0,760	0,720

Решение. Рассчитываем концентрации стандартных растворов после разбавления:

$$c_1(Mn) = \frac{TV_1}{100} = \frac{0,0001090 \cdot 10,00}{100,0} = 1,09 \cdot 10^{-5} \text{ г/мл};$$

$$c_2(Mn) = \frac{0,0001090 \cdot 15,00}{100,0} = 1,64 \cdot 10^{-5} \text{ г/мл};$$

$$c_3(Mn) = \frac{0,0001090 \cdot 20,00}{100,0} = 2,18 \cdot 10^{-5} \text{ г/мл};$$

$$c_1(Cr) = \frac{0,001210 \cdot 10,00}{100,0} = 1,21 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл};$$

$$c_2(Cr) = \frac{0,001210 \cdot 15,00}{100,0} = 1,82 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл};$$

$$c_3(Cr) = \frac{0,001210 \cdot 20,00}{100,0} = 2,42 \cdot 10^{-4} \text{ г/мл}.$$

Строим градуировочные графики в координатах $A - c$, используя данные по светопоглощению перманганата калия при 533 и 432 нм и дихромата только при 432 нм (рис.6).

Так как при 533 нм $A_{см} \cong A_{Mn}$, то по градуировочному графику находим $c(Mn) = 1,50 \cdot 10^{-5}$ г/мл. Массовая доля (%) марганца в стали равна:

$$\omega_{Mn} = \frac{1,50 \cdot 10^{-5} \cdot 100,0100,0}{0,2025} = 0,74\%$$

При 432 нм $A_{см} = A_{Mn} + A_{Cr}$. По градуировочному графику (кривая 2) находим концентрацию хрома $c(Cr)$ находим A_{Mn} , используя значение $c(Mn) = 1,50 \cdot 10^{-5}$ г/мл:

$$A_{Mn} = 0,130. \text{ Вычисляем } A_{Cr} = A_{см} - A_{Mn} = 0,720 - 0,130 = 0,590.$$

По градуировочному графику (кривая 3) находим концентрацию хрома $c(Cr) = 1,77 \cdot 10^{-4}$ г/мл и рассчитываем массовую долю (%) хрома:

$$\omega_{Cr} = \frac{1,77 \cdot 10^{-4} \cdot 100,0 \cdot 100}{0,2025} = 8,74\%.$$

Пример 4. Молярные коэффициенты светопоглощения моноэтиламина при 785 и 728 см^{-1} составляют $\epsilon_{785,1} = 1,67$ и $\epsilon_{728,1} = 0,0932$, а диэтиламина $\epsilon_{785,2} = 0,446$ и $\epsilon_{728,2} = 0,1,17$.

Вычислить концентрации (моль/л) моно- и диэтиламина в техническом триэтилаmine, если измеренные при тех же условиях значения оптической плотности при $l = 1,0$ см равны $A_{785} = 0,525$, $A_{728} = 0,715$.

Решение. Оптические плотности смеси моно- и диэтиламина равны:

$$A_{785} = \epsilon_{785,1}c_1 + \epsilon_{785,2}c_2;$$

$$A_{728} = \epsilon_{728,1}c_1 + \epsilon_{728,2}c_2,$$

где c_1 и c_2 – концентрации моно- и диэтиламина.

Решаем систему уравнений относительно c_1 и c_2 :

$$c_1 = \frac{\epsilon_{785,2}A_{728} - \epsilon_{728,2}A_{785}}{\epsilon_{728,1}\epsilon_{785,2} - \epsilon_{728,2}\epsilon_{785,1}};$$

$$c_2 = \frac{\epsilon_{728,1}A_{785} - \epsilon_{785,1}A_{728}}{\epsilon_{728,1}\epsilon_{785,2} - \epsilon_{728,2}\epsilon_{785,1}}.$$

Вычисляем концентрацию моно- и диэтиламина:

$$c_1 = \frac{0,446 \cdot 0,715 - 1,17 \cdot 0,525}{0,0932 \cdot 0,446 - 1,17 \cdot 1,67} = 0,298 \text{ моль / л};$$

$$c_2 = \frac{0,932 \cdot 0,525 - 1,67 \cdot 0,715}{0,0932 \cdot 0,446 - 1,17 \cdot 1,67} = 0,586 \text{ моль / л}.$$

Задачи

1. Молярный коэффициент светопоглощения дитизоната меди(II) в тетрагидрохлориде углерода при $\lambda = 550$ нм равен $\epsilon = 4,52 \cdot 10^4$. Какую массовую долю (%) меди можно определить с дитизоном, если из навески образца сплава массой 1,00 г получают 25,00 мл раствора дитизоната в CCl_4 и измеряют минимальную оптическую плотность 0,020 в кювете $l = 5,0$ см?

2. Для определения никеля с диметилглиоксимом навеску стали растворяют и разбавляют раствор до 100,0 мл. К 5,00 мл раствора добавляют необходимые реактивы, разбавляют водой до 50,00 мл и фотометрируют при $l = 1$ см, $\lambda_{\text{эфф}} = 470$ нм ($\epsilon = 1,30 \cdot 10^4$). Вычислить массу навески стали для анализа, если оптимальное значение оптической плотности равно 0,435, а приближительная массовая доля (%) никеля в стали равна 1,0 %.

3. Для определения железа(III) в концентрированной серной кислоте в виде сульфосалицилата навеску поместили в колбу вместимостью 100,0 мл, добавили необходимые реактивы, довели водой до метки и измерили оптическую плотность при $\lambda_{\text{эфф}} = 420$ нм ($\epsilon = 6,0 \cdot 10^3$) и толщине кюветы $l = 1$ см. Рассчитать массу навески кислоты, необходимую для анализа, если предполагаемое содержание железа в ней составляет 0,01 %.

4. Навеску стали массой $m = 0,6572$ г растворили в колбе вместимостью 50,0 мл. Две пробы по 20,00 мл поместили в колбы вместимостью 50,0 мл. В одну колбу добавили раствор, содержащий 0,003000 г ванадия. В обе колбы прилили пероксид водорода и довели до метки водой. Вычислить массовую долю (%) ванадия в стали, если при фотометрировании раствора с неизвестным содержанием ванадия получили значение оптической плотности $A_x = 0,230$, а анализируемого раствора с добавкой стандартного раствора $A_{x + \text{ст}} = 0,510$.

5. Для определения железа(III) в концентрированной серной кислоте в виде сульфосалицилата навеску поместили в колбу вместимостью 100,0 мл, добавили необходимые реактивы, довели водой до метки и измерили оптическую плотность при $\lambda_{\text{эфф}} = 420$ нм ($\epsilon = 6,0 \cdot 10^3$) и толщине кюветы $l = 5$ см. Рассчитать массу навески кислоты, необходимую для анализа, если предполагаемое содержание железа в ней составляет 0,001 %.

6. Навеску стали массой $m = 0,9580$ г растворили в колбе вместимостью 50,0 мл. Две пробы по 20,00 мл поместили в колбы вместимостью 50,0 мл. В одну колбу добавили раствор, содержащий 0,003000 г хрома. В обе колбы прилили пероксид водорода и довели до метки водой. Вычислить массовую долю (%) хрома в стали, если при фотометрировании раствора с неизвестным содержанием хрома получили значение оптической плотности $A_x = 0,280$, а анализируемого раствора с добавкой стандартного раствора $A_{x + \text{ст}} = 0,560$.

7. При определении титана методом добавок навеску стали 0,4828 г растворили, объем раствора довели до 50,0 мл. Затем в 2 мерные колбы вместимостью по 50 мл отбирали по 20 мл раствора. В одну из них добавили навеску соли титана, содержащую 0,0010 г Ti. В обе колбы добавили пероксид водорода и объемы довели до метки. Вычислить массовую долю титана в стали, если при фотометрировании растворов получены следующие результаты:

$$D_x = 0,19; \quad D_{x+ст.} = 0,39$$

Вопросы для подготовки к практическим занятиям

1. Почему энергетические переходы, наблюдающиеся при поглощении электромагнитного излучения УФ и видимого диапазона, называются электронно–колебательно–вращательными?
2. Что изменяется в состоянии молекулярных орбиталей при поглощении электромагнитного излучения УФ и видимого диапазона?
3. Какой вид имеет и какими параметрами характеризуется спектр поглощения веществом излучения УФ и видимой области?
4. Как зависит положение максимумов полос поглощения в спектрах данного диапазона от характера химических связей в хромофорных группах?
5. Что характеризуют понятия «хромофорная группа», «ауксохромная группа»?
6. Что характеризуют понятия «гипсохромный сдвиг», «батохромный сдвиг», «гипохромный эффект», «гиперхромный эффект»?
7. Что такое молярный коэффициент экстинкции?
8. Приведите математическое выражение основного закона светопоглощения. Какие причины могут привести к отклонению от этого закона?
9. Какие приборы используются для проведения фотометрического анализа? Приведите блок-схему приборов и опишите принцип их действия.
10. Охарактеризуйте возможности фотометрии
 - для качественной идентификации веществ;
 - для количественного определения их содержания.
11. Охарактеризуйте основные варианты количественного фотометрического анализа.
12. Охарактеризуйте варианты фотометрического титрования.
13. Можно ли провести количественное определение компонентов смеси веществ, используя фотометрический анализ? Изложите метод Аллена и метод Фирордта.

Практические занятия 14 – 15. ИК спектроскопия

Цель занятий: Закрепление студентами знаний физических основ ИК спектроскопии, особенностей конструктивных узлов ИК спектрометров, ме-

тодов подготовки проб к анализу, идентификации веществ по ИК спектрам и количественного ИК спектрального анализа.

План занятий:

Устные ответы студентов на вопросы, касающиеся:

- физической природы молекулярных спектров данного диапазона;
- вида спектров и их связи со строением исследуемого вещества и условиями получения и регистрации спектров;
- областей применения спектров данного диапазона.

Расшифровка ИК спектров органических и неорганических веществ.

Вопросы для подготовки к практическим занятиям

1. Приведите частотные (см^{-1}) и энергетические (Дж/моль) параметры ИК излучения. Сравните эти параметры с соответствующими характеристиками УФ и видимого света. Как различия в этих характеристиках отражаются на процессах, происходящих в исследуемом веществе при его взаимодействии с электромагнитным излучением.
2. Какие изменения происходят в веществе при пропускании через него электромагнитного излучения инфракрасного диапазона?
3. Сформулируйте основные правила отбора, функционирующие в ИК спектроскопии.
4. В какой системе координат изображаются ИК спектры? Какой типичный вид имеют ИК спектры многоатомных молекул?
5. Какими параметрами характеризуются ИК спектры индивидуальных веществ?
6. Что означают понятия
7. «характеристическая частота поглощения»?
8. скелетная полоса?
9. Какие растворители можно использовать для приготовления растворов анализируемых веществ?
10. В чем состоит метод прессования таблетки при подготовке образца для получения ИК-спектра?
11. Сформулируйте основные отличия ИК спектрометров от других абсорбционных спектрометров.
12. Опишите порядок установления идентичности анализируемого вещества и вещества известного строения по их ИК спектрам.
13. Опишите порядок определения структуры неизвестного вещества по ИК спектру
14. Как проводится ИК спектроскопический анализ смеси веществ?
15. Опишите методы количественного ИК спектрометрического анализа.

16. Приведите конкретные примеры применения ИК спектроскопии для контроля качества продукции.

Практические занятия 15– 16. Люминесцентный анализ

Цель занятий: Закрепление студентами знаний физических основ люминесцентного анализа, особенностей конструктивных узлов люминесцентных фотометров, методов подготовки проб к анализу, количественного люминесцентного анализа.

План занятий:

Устные ответы студентов на вопросы, касающиеся:

- физической природы люминесценции;
- вида спектров люминесценции и их связи со строением исследуемого вещества и условиями их получения и регистрации ;
- областей применения люминесцентного анализа и его аналитических характеристик.

Решение типовых задач

ПРИМЕР 1. При анализе пробы массой 0,9816 г на содержание кобальта хемилюминесцентным фотографическим методом на одну пластинку снимали свечение пробы анализируемого раствора, стандартов и холостого опыта. В ячейки кюветы помещали по 0,5 мл раствора соли кобальта, для устранения мешающего действия катионов Cu и Fe прибавляли салицилат натрия и одинаковое количество H_2O_2 . Затем кювету выдерживали до полного прекращения свечения; пластинку фотометрировали на микрофотометре МФ-2. Значения почернения ΔS стандартных растворов, содержащих 4,0; 8,0; 12,0 и 16,0 мкг Со/мл, составили 0,17; 0,28; 0,40 и 0,53 соответственно. Вычислить массовую долю (%) Со в пробе, если $\Delta S_x = 0,20$.

Решение. В хемилюминесцентном фотографическом методе используется зависимость разности почернений пятен в их центрах в фоне вблизи холостой пробы ΔS от концентрации определяемого элемента. При соблюдении ряда условий эта зависимость близка к линейной.

Строим градуировочный график в координатах $\Delta S - c$ (рис. 15.1) и по графику определяем $c_{Co} = 5,0$ мкг/мл.

Массовую долю кобальта (%) в пробе находим по формуле

$$\omega_{Co} = m_{Co} \cdot 10^{-6} \cdot 100 / m = 0,5 \cdot 5,0 \cdot 10^{-4} / 0,9816 = 2,55 \cdot 10^{-4} \%$$

где m_{Co} — масса Со, мкг; m — масса навески пробы, г.

ПРИМЕР 2. Для определения рибофлавина (витамина В₂) методом добавок навеску пищевого продукта массой 0,2000 г растворили и после соответствующей обработки измерили интенсивность люминесценции полученного раствора, получив $I_x = 30$. После добавления стандартного раствора, содержащего 40 мкг витамина В₂, интенсивность люминесценции увеличилась до: $I_{x+\Delta} = 80$. Определить массовую долю витамина В₂ в продукте, если интенсивность люминесценции холостого раствора равна 5.

Решение. Результаты люминесцентного анализа по методу добавок рассчитывают по формуле:

$$\omega = [m_{cm} (I_x - I_o) \cdot 10^{-4}] / [(I_{x+\Delta} - I_x) m],$$

где ω – массовая доля определяемого вещества, % ; m_{cm} – масса добавки стандартного раствора определяемого вещества, мкг; I_x , $I_{x+\Delta}$ и I_o – интенсивность люминесценции исследуемого раствора того же раствора с добавкой стандарта и холостого раствора соответственно; m — масса навески анализируемого образца, г.

Подставляя числовые значения, получаем:

$$\omega = [40 (30 - 5) \cdot 10^{-4}] / (80 - 30) \cdot 0,2000 = 0,01 \%$$

ПРИМЕР 3. При флуоресцентном определении магния с люмомагнезоном ИРЕА навеску $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ массой 0,09981 г растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. Затем 1,00 мл этого раствора разбавили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл (раствор А).

Для приготовления стандартных растворов в мерные колбы вместимостью 50,00 мл внесли 1,0; 2,0; 3,0 и 4,0 мл раствора А и раствор люмомагнезона ИРЕА и довели объем до метки. Интенсивность флуоресценции стандартных растворов оказалась равной 28, 45, 62, 79 соответственно.

Исследуемый раствор объемом 10,00 мл разбавили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. Затем 5,00 мл этого раствора внесли в колбу вместимостью 50,00 мл, добавили раствор люмомагнезона ИРЕА и довели объем до метки (раствор Б). Интенсивность флуоресценции раствора Б равна $I_x = 60$.

Определить концентрацию магния (мг/мл) в анализируемом растворе.

Решение. Рассчитываем концентрации стандартных растворов с учетом всех разбавлений:

$$c_i = [m (Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O) \cdot M(Mg) \cdot V_{n1} \cdot V_i] / [M(Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O) \cdot V_{k1} \cdot V_{k2} \cdot V_{k3}]$$

$$c_1 = [0,09981 \cdot 24,305 \cdot 1 \cdot 1] / [256,406 \cdot 100 \cdot 100 \cdot 50] = 1,89 \cdot 10^{-5} \text{ мг/мл};$$

$$c_2 = [0,09981 \cdot 24,305 \cdot 1 \cdot 2] / [256,406 \cdot 100 \cdot 100 \cdot 50] = 3,78 \cdot 10^{-5} \text{ мг/мл};$$

$$c_3 = [0,09981 \cdot 24,305 \cdot 1 \cdot 3] / [256,406 \cdot 100 \cdot 100 \cdot 50] = 5,68 \cdot 10^{-5} \text{ мг/мл};$$

$$c_4 = [0,09981 \cdot 24,305 \cdot 1 \cdot 4] / [256,406 \cdot 100 \cdot 100 \cdot 50] = 7,57 \cdot 10^{-5} \text{ мг/мл};$$

Строим градуировочный график в координатах $I - c$. По графику (рис. 15.2) находим $c_x = 5,50 \cdot 10^{-5}$ мг/мл, соответствующую $I_x = 60$, и рассчитываем концентрацию магния (мг/мл) в анализируемом растворе:

$$c_{\text{анал}} = [5,5 \cdot 10^{-5} \cdot 100 \cdot 50] / [10,0 \cdot 5,5] = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ мг/мл}$$

Задачи

1. Для люминесцентного определения бора в руде навеску 0,2000 г растворили и после соответствующей обработки довели объем раствора до 100 мл. Затем к 1,0 мл раствора добавили спиртовой раствор бензоила и измерили интенсивность люминесценции полученного раствора. Она оказалась равной $I_x = 0,60$. Стандартные растворы содержали 4,00, 10,0 и 20,0 мг бора в 100,0 мл. После прибавления к 1,00 мл каждого стандартного раствора тех же реактивов и в тех же количествах, как и в случае исследуемого раствора, интенсивность люминесценции их оказалась 0,38, 0,65 и 1,08 соответственно. Построить калибровочный график и определить процентное содержание бора в руде.

2. Для люминесцентного определения бора в руде навеску 0,1000 г растворили и после соответствующей обработки довели объем раствора до 100 мл. Затем к 1,0 мл раствора добавили спиртовой раствор бензоила и изменили интенсивность люминесценции полученного раствора. Она оказалась равной $I_x = 0,30$.

Стандартные растворы содержали 4,00, 10,0 и 20,0 мг бора в 100 мл. После прибавления к 1,00 мл каждого стандартного раствора тех же реактивов и в тех же количествах, как и в случае исследуемого раствора, интенсивность их люминесценции оказалась 0,19, 0,32 и 0,54 соответственно. Построить калибровочный график и определить процентное содержание бора в руде.

3. Для построения калибровочного графика при флуоресцентном определении магния с люмомагнезоном 0,1054 г $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворили в мерной колбе емкостью 100 мл. Затем 1,0 мл раствора разбавили в колбе на 100 мл (раствор 1).

Для приготовления четырех стандартных растворов в мерные колбы на 50 мл внесли 1,5, 2,5, 3,5 и 5,0 мл раствора I и раствор люмомагнезона и довели объем до метки. Интенсивность флуоресценции (/) стандартных растворов оказалась 0,37, 0,56, 0,75 и 1,03 соответственно.

10,0 мл исследуемого раствора разбавили в колбе на 100 мл. Затем 5,0 мл этого раствора внесли в колбу на 50 мл, добавили раствор люмомагнезона и довели объем до метки (раствор 2).

Построить калибровочный график в координатах I - c определить концентрацию магния (мг/мл) в анализируемом растворе, если интенсивность флуоресценции раствора 2 равна $I_x = 0,95$.

4. Для построения калибровочного графика при флуоресцентном определении магния с люмомагнезоном 0,2108 г $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворили в

мерной колбе емкостью 100 мл. Затем 1,0 мл раствора разбавили в колбе на 100 мл (раствор 1).

Для приготовления четырех стандартных растворов в мерные колбы на 50 мл внесли 1,5, 2,5, 3,5 и 5,0 мл раствора 1 и раствор люмомагнезона и довели объем до метки. Интенсивность флуоресценции (I) стандартных растворов оказалась 0,37, 0,56, 0,75 и 1,03 соответственно.

5,0 мл исследуемого раствора разбавили в колбе на 100 мл. Затем 5,0 мл этого раствора внесли в колбу на 50 мл, добавили раствор люмомагнезона и довели объем до метки (раствор 2)

Построить калибровочный график в координатах $I-C$ и определить концентрацию магния (мг/мл) в анализируемом растворе, если интенсивность флуоресценции раствора 2 равна $I_x = 0,45$.

5. Для люминесцентного определения алюминия в латуни навеску латуни массой 0,1600 г растворили и после соответствующей обработки довели объем до 500,0 мл. Затем 10,00 мл этого раствора перенесли в колбу вместимостью 100,0 мл, прибавили раствор кислотного хром-сине-черного и довели объем до метки. Интенсивность люминесценции полученного раствора оказалась равной $I_x = 109$. Интенсивность четырех стандартных растворов, содержащих в 100,0 мл 10,0; 20,0; 30,0 и 40,0 мкг алюминия, равна 60; 82; 104 и 126 соответственно.

Построить градуировочный график и определить массовую долю алюминия в латуни.

6. При определении свинца в хлороводородной кислоте 0,4 мл анализируемого раствора ($\rho = 1,19$ г/мл) заморозили жидким азотом, затем записали всплеск люминесценции $I_x = 25$ при размораживании раствора.

Аналогично зарегистрировали всплеск люминесценции анализируемого раствора с добавкой 0,40 мл раствора свинца, содержащего 0,02 мкг Pb/мл ($I_{x+\Delta}$) = 60.

Вычислить массовую долю (%) свинца в анализируемой пробе.

7. При определении свинца в этиловом спирте анализируемый раствор массой $m = 1,544$ г выпарили, сухой остаток растворили в хлороводородной кислоте и измерили интенсивность всплеска люминесценции при размораживании раствора $I_x = 28$. В аналогичных условиях определили интенсивность всплеска люминесценции стандартных растворов свинца I .

Навеску свинца массой 0,1020 г растворили в концентрированной HCl и довели объем раствора до 100,0 мл: 1,00 мл этого раствора разбавили до 100,0 мл (раствор А). Затем в мерные колбы вместимостью 100,0 мл внесли 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 мл раствора А, довели до метки и получили для стандартных растворов следующие значения I : 11, 20, 29, 40, 49.

Вычислить массовую долю (%) свинца в спирте, если в кювету для измерений вносили по 1,00 мл раствора.

8. При определении ниобия измеряли интенсивность флуоресценции комплекса Nb с люмогаллионом ИРЕА при температуре жидкого азота. Для устранения влияния алюминия вводили оксалат аммония. Стандартные растворы содержали 0,025; 0,05; 0,10; 0,15 мкг Nb в 1 мл. После прибавления к 1 мл стандартного раствора тех же реактивов, что и в случае исследуемого, интенсивность флуоресценции замороженных растворов (I) составила 4; 7; 13 и 21 отн. ед.

Вычислить массовую долю (%) ниобия в пробе, если навеску образца массой $m = 370$ г растворили в мерной колбе вместимостью 100 мл, на анализ взяли 1,0 мл полученного раствора, а измеренная интенсивность флуоресценции $I_x = 11$.

9. При флуориметрическом определении пенициллина в моче его предварительно экстрагируют хлороформом. К экстракту добавляют смесь бензола, ацетона, уксусной кислоты и производного акридина. Последний образует с пенициллином продукт конденсации, который реэкстрагируют подкисленным водным раствором. Реэкстракт обладает интенсивной желтой флуоресценцией. При анализе указанным способом двух проб мочи, взятых в количестве 10,00 мл, с добавками 1,00 и 2,00 мкг пенициллина измеренные значения интенсивности флуоресценции составили 59,5 и 77,5 отн. ед., соответственно. Рассчитайте концентрацию пенициллина (мкг/мл) в пробе мочи, если контрольная проба дает сигнал 9,5 отн. ед.

Вопросы для подготовки к практическим занятиям

1. В чем состоит явление люминесценции?
2. Какими способами может быть возбуждено люминесцентное свечение ?
3. В чем отличие флуоресценции от фосфоресценции?
4. Как различается люминесценция по механизму возникновения свечения ?
5. Представьте энергетическую диаграмму Яблонского.
6. Как выглядит типичный спектр люминесценции молекулярного вещества?
7. В чем заключается закон Стокса–Ломмеля?
8. Что такое квантовый и энергетический выход люминесценции? Какому закону подчиняется зависимость энергетического выхода люминесценции от длины волны возбуждающего света?
9. Назовите факторы, оказывающие влияние на интенсивность люминесценции.
10. Сформулируйте закон Вавилова.

11. Что такое концентрационное гашение люминесценции? Объясните причины явления.
12. Как влияет на интенсивность люминесценции температура?
13. Какое влияние может оказывать на интенсивность люминесценции наличие примесей в анализируемом веществе?
14. Каковы особенности метода люминесцентного титрования? Что представляют собой люминесцентные индикаторы и в каких случаях они применяются?
15. Назовите основные узлы приборов люминесцентного анализа. Приведите принципиальную схему люминесцентного фотометра.
16. Опишите использование люминесцентного свечения вещества для его идентификации и количественного определения.
17. Почему при проведении люминесцентного анализа предъявляются повышенные требования к чистоте реактивов и посуды?

Практическое занятие 17. Итоговое занятие

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Основы аналитической химии. В 2-х кн. / Под ред. Золотова Ю.А., М.: Высшая школа. 2001.
2. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2-х кн. М.: Высшая школа, 1989.
3. Глоба И.И., Ламоткин С.А. Хроматографические и спектральные методы анализа. Мн., БГТУ, 2008. –350 с.
4. Глоба И.И. Оптические методы и приборы контроля качества продукции. . Мн., БГТУ, 2003. 122 с.
Я.И. Коренман. Практикум по аналитической химии. Анализ пищевых продуктов: в 4-х кн. – М «КолосС». 2005. – Кн.2. – 287 с.
5. Васильев В.П. Теоретические основы физико-химических методов анализа. М.: Высшая школа, 1979.
6. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа. М.: Химия, 1974.
7. Хавезов АИ., Цалев А. Атомно-абсорбционный анализ. Л.: Химия, 1980.
8. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. Резонансные и электрооптические методы. М.: Высшая школа, 1989.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Пономарев В.А. Аналитическая химия. М.: Высшая школа, 1982.
2. Физико-химические методы анализа / Под ред. В.Б. Алесковского. Л.: Химия, 1988.
3. Практикум по физико-химическим методам анализа / Под ред. О.М. Петрухина. М.: Химия, 1987.
4. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: в 2-х кн.: учебник; под ред. Р. Кельнера и др.; пер. с англ. Под ред. Золотова Ю.А. – М.: Мир: АСТ. 2004.– Т.1. – 608 с.
5. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: в 2-х кн.: учебник; под ред. Р. Кельнера и др.; пер. с англ. Под ред. Золотова Ю.А. – М.: Мир: АСТ. 2004.– Т.2. – 728 с.

**Примерный перечень вопросов для подготовки к экзамену
по дисциплине «Оптические методы и приборы контроля качества
продукции»**

1. Понятия метода и методики анализа. Основные характеристики методов и методик анализа
2. Физические основы рефрактометрии.
3. Зависимость показателя преломления от строения вещества.
4. Зависимость показателя преломления от условий его измерения.
5. Дисперсия рефракции, мольная рефракция, их применение в аналитических целях.
6. Лабораторные и производственные приборы для измерения показателя преломления.
7. Практическое применение рефрактометрии.
8. Поляризованный свет. Оптическая активность вещества. Природа оптической активности вещества.
9. Характеристики оптической активности вещества. Зависимость удельного вращения плоскости поляризации вещества от его строения.
10. Зависимость удельного вращения плоскости поляризации от условий его измерения.
13. Дисперсия оптического вращения. Спектрополяриметрия.
14. Лабораторные и производственные приборы для проведения поляриметрического и спектрополяриметрического анализа.
15. Аналитическое применение поляриметрии.
16. Физические основы фотонейфелометрического и фототурбидиметрического анализа. Основные закономерности рассеяния и поглощения света дисперсными системами.
17. Требования к реакциям и условиям фотонейфелометрического и фототурбидиметрического анализа.
18. Приборы для проведения фотонейфелометрического и фототурбидиметрического анализа.
19. Основные характеристики электромагнитного излучения. Классификация спектральных методов анализа.
20. Основы теории атомных спектров – квантово-химическая природа происхождения спектров, схемы энергетических переходов при возникновении спектров атомной абсорбции и спектров атомной эмиссии, вид оптических атомных спектров, связь строения атомов химических элементов с их спектральными характеристиками.
21. Основы теории молекулярных спектров – электронно-колебательно-вращательная природа спектров, вид и основные характеристики молекулярных спектров оптического диапазона.
22. Блок-схема и функции основных узлов атомно-эмиссионных спектрометров.

23. Способы атомизации вещества и их влияние на характеристики спектров атомной эмиссии.
24. Принцип действия анализаторов эмиссионных спектрометров. Типы и принципы действия детекторов, используемых в спектральных приборах.
25. Задачи качественного атомно-эмиссионного анализа. Определение положения спектральных линий на шкале длин волн. Расшифровка спектров атомной эмиссии.
26. Сущность полуколичественных атомно-эмиссионных методов сравнения, появления и усиления спектральных линий и гомологических пар.
27. Уравнение Ломакина-Шейбе и его применение в атомно-эмиссионном анализе. Методы количественного атомно-эмиссионного анализа.
28. Общие положения теории атомно-абсорбционной спектроскопии.
29. Принципиальная схема атомно-абсорбционного спектрометра и функции его основных узлов.
30. Пламенная атомизация в атомно-абсорбционном анализе: условия проведения, механизм. Требования к пламени, используемому при атомизации вещества. Требования к горелкам атомно-абсорбционных спектрометров
31. Устройство непламенных атомизаторов и механизм атомизации вещества в непламенных атомизаторах.
32. Источники излучения, используемые в атомно-абсорбционной спектроскопии. Конструкция и принцип действия лампы с полым катодом и безэлектродной газоразрядной лампы
33. Монохроматоры атомно-абсорбционных спектрометров. Оптические схемы монохроматоров атомно-абсорбционных спектрометров.
34. Параметры, оказывающие наиболее существенное влияние на характеристики атомно-абсорбционного анализа.
35. Детекторы, используемые в атомно-абсорбционных спектрометрах.
36. Методы количественного атомно-абсорбционного анализа.
37. Аналитические характеристики атомно-абсорбционной спектроскопии. Подготовка проб в атомно-абсорбционном анализе.
38. Физические основы рентгеноспектрального анализа. Энергетические переходы при возбуждении и испускании рентгеновского излучения. Тормозное и характеристическое рентгеновское излучение.
39. Особенности конструктивных узлов рентгеновских спектрометров. Уравнение Вульфа-Брэгга.
40. Основы качественного и количественного рентгеноспектрального анализа. Закон Мозли. Интенсивность линий в рентгеновских спектрах.

41. Физические основы молекулярной спектроскопии поглощения в УФ- и видимой области спектра. Классификация фотометрических методов анализа.
42. Вид и характеристики молекулярных спектров поглощения в УФ- и видимом диапазоне, их зависимость от строения вещества и условий регистрации спектров.
43. Блок-схема и функции основных узлов приборов для проведения фотометрического анализа.
44. Применение фотометрии и спектрофотометрии для изучения строения вещества и контроля качества продукции. Основы качественного и количественного спектрофотометрического анализа. Спектрофотометрический анализ смеси веществ.
45. Физические основы ИК-спектроскопии. Типы колебаний в многоатомных молекулах. Положение спектральных полос в ИК-спектрах.
46. Особенности конструктивных узлов ИК-спектрометров.
47. Подготовка проб к анализу ИК-спектроскопией.
48. Установление структуры химического строения по его ИК-спектру.
49. Физические основы люминесцентного анализа. Виды люминесценции, способы ее возбуждения.
50. Правило Стокса и закон Стокса-Ломмеля. Закон Вавилова.
51. Квантовый и энергетический выходы люминесценции. Основные факторы, влияющие на интенсивность люминесценции. Виды гашения люминесценции и их причины.
52. Применение люминесцентного анализа в контроле качества продукции.
- 53.

