



МИНОБРНАУКИ РОССИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Самарский государственный технический университет»
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

К а ф е д р а аналитической и физической химии

ПЛАМЕННАЯ ФОТОМЕТРИЯ

Методические указания
к лабораторной работе № 5

Самара
Самарский государственный технический университет
2017

Печатается по решению методического совета химико-технологического факультета СамГТУ

УДК 543.423.1

Пламенная фотометрия: метод. указ. к лаб. работе. / Сост.: Б.М. Стифатов, Ю.В. Рублинецкая. - Самара; Самар. гос. техн. ун-т, 2017. - 13 с.: ил.

Рассмотрены теория, аппаратурное оформление и приемы пламенной фотометрии, а также примеры количественных определений содержания веществ в водных растворах.

Указания рассчитаны на студентов, изучающих физико-химические методы анализа в рамках бакалавриата по направлениям 04.03.01, 04.03.02, 18.03.01, 18.03.02, 18.05.01, 19.03.01, 19.03.02 и 19.03.04.

УДК 543.433.1

Составители: канд. хим. наук Б.М. Стифатов,
докт. хим. наук Ю.В. Рублинецкая.

Рецензент: канд. хим. наук А.Г. Назмутдинов

@ Б.М. Стифатов, Ю.В., Ю.В. Рублинецкая,
составление, 2017

@ Самарский государственный
технический университет, 2017

Цель работы: изучение теории и практики фотометрии пламени, как одной из разновидностей эмиссионного спектрального анализа.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Фотометрия пламени (пламенная спектрофотометрия) – один из методов эмиссионного спектрального анализа, основанный на получении спектров эмиссии атомов анализируемого вещества, возбужденных нагреванием вещества в пламени. Здесь техника измерения интенсивности излучения атомов путем фотографирования их спектров заменена более точным, прямым способом измерения интенсивности излучения с помощью фотоэлементов и гальванометра.

Связь между интенсивностью (I) аналитической спектральной линии и концентрацией элемента (c) в пробе определяется эмпирическим уравнением Ломакина:

$$I = ac^b,$$

где a и b – эмпирические коэффициенты.

Логарифмируя уравнение, можно получить линейную зависимость:

$$\lg I = \lg a + b \lg c.$$

В большинстве случаев интенсивность излучения атомов прямо пропорциональна концентрации вещества (элемента) в растворе, однако практически эта закономерность соблюдается только в определенном интервале концентраций, за пределами которого она часто нарушается. Поэтому анализ проводят методом градуировочного графика (стандартной серии).

Анализ методом фотометрии пламени проводят с помощью приборов, называемых *пламенными фотометрами*. В этом приборе анализируемый раствор с помощью распылителя превращается в аэрозоль, которая впрыскивается в пламя газовой горелки (светильный газ, ацетилен, водород, пропан и др.). В пламени происходит испарение раствора, ионизация растворенных веществ. При достаточной температуре пламени атомы легко возбуждаемых элементов переходят в возбужденное состояние, которое характеризуется перемещением наружных (валентных) электронов на более высокие энергетические уровни. В возбужденном состоянии атом может находиться лишь доли секунды (10^{-7} - 10^{-8} с), после чего электроны возвращаются на исходные или близкие к ним уровни. Последний процесс сопровождается выделением порций энергии (квантов света), совокупность которых образует световой поток (излучение) с определенной длиной волны для каждого элемента. Излучение окрашивает пламя, а интенсивность его окра-

ски пропорциональна содержанию химического элемента в растворе, что используется для целей количественного анализа. Для раздельного определения различных элементов в одном и том же растворе, возникающее излучение определяемого элемента отделяется с помощью светофильтров от излучения других элементов и, попадая на фотоэлемент, вызывает ток, который измеряется стрелочным гальванометром.

Таким образом, анализ на пламенном фотометре заключается в измерении токов, соответствующих каждому из растворов стандартной серии и испытуемому раствору. По результатам измерений строят градуировочный график в координатах «ток-концентрация», который позволяет соотнести ток для исследуемого раствора с известной концентрацией растворов стандартной серии.

Фотометрию пламени широко применяют экспресс-анализа различных вод, а также в цветной металлургии при анализе различных руд для определения щелочных и щелочноземельных металлов, а также для некоторых других элементов, имеющих низкий потенциал ионизации (до 8 эВ).

Ниже в таблице 1 приведен перечень элементов, которые можно легко определить методом фотометрии пламени.

Таблица 1

Элемент	Откры- ваемый минимум, мг/мл	Длина волны, нм	Цвет пламени	Потен- циал иониза- ции, эВ	Потенци- ал воз- бужде- ния, эВ
Литий	0,01	670,8	карминово- красный	5,39	1,90
Натрий	0,001	589,0	желтый	5,14	2,11
Калий	0,01	766,5	фиолетовый	4,34	1,62
Рубидий	0,01	794,8	розово- фиолетовый	4,17	1,56
Цезий	0,1	852,1	тоже	3,89	1,46
Барий	1,0	553,6	желто- зеленый	5,1	2,24
Кальций	0,06	422,7	кирпично- красный	6,11	2,93

Фотометр пламенный лабораторный (ФПЛ-1) предназначен для количественного определения натрия, калия и кальция в водном растворе и используется для анализа различных вод на эти элементы. Использование более мощных горелок и более селективных свето-

фильтров в других модификациях пламенных фотометров, выпускаемых, например, фирмой «Перкин-Элмер» (США), позволяет определять до одиннадцати щелочных и щелочноземельных элементов в одном растворе.

РАБОТА 5.1	Определение калия, натрия и кальция в водном растворе методом пламенной фотометрии
------------	---

Сущность метода

Работа заключается в анализе водного раствора, содержащего катионы калия, натрия и кальция, на количественное определение которых рассчитан пламенный фотометр ФПЛ-1.

Метод позволяет проводить экспресс-анализ различных водных растворов (природной, артезианской воды), определяя их засоленность, жесткость и др.

План работы

1. Ознакомиться с описанием и функциональной схемой прибора ФПЛ-1.
2. Ознакомиться с правилами безопасной работы на ФПЛ-1.
3. Приготовить серию стандартных растворов.
4. Подготовить прибор к работе (**прибор подготавливает преподаватель!**).
5. Провести пламенно-фотометрический анализ растворов стандартной серии и исследуемого раствора (**выполнить под руководством преподавателя!**).
6. Оформить отчет по лабораторной работе.
7. Проверить правильность результатов анализа у преподавателя.
8. Проверить выключение прибора.

Инструменты, приборы и реактивы

1. Стандартные водные растворы (0,025М КСl, 0,025М NaCl, 0,075 н. CaCl₂).
2. Колба мерная на 50 мл (5 шт.).
3. Бюретка на 25 мл.
4. Фотометр пламенный ФПЛ – 1.
5. Пробные стаканчики на 10 мл (5 шт.).

Описание и функциональная схема прибора ФПЛ-1

Фотометр пламенный лабораторный ФПЛ – 1 (рис. 1) предназначен для количественного определения натрия, калия и кальция в водных растворах методом эмиссионно-спектрофотометрических измерений в пламени, в которое вводится в распыленном виде исследуемый раствор.

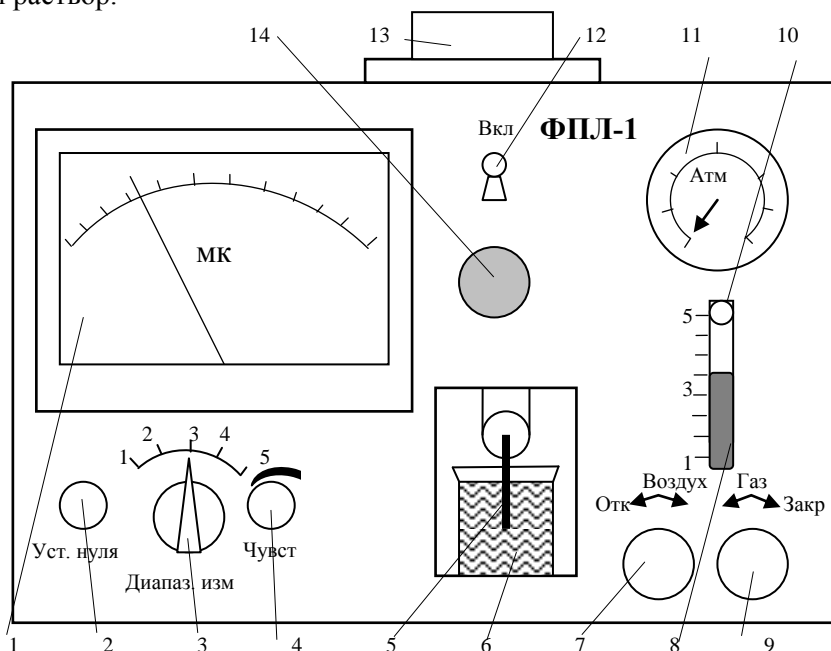


Рис. 1. Внешний вид ФПЛ-1 со стороны передней панели: 1 - шкала гальванометра; 2 - ручка установки нуля шкалы; 3 - ручка переключения диапазонов измерения; 4 - ручка установки чувствительности; 5 - капилляр для подачи пробы; 6 - стаканчик с анализируемым раствором; 7 - вентиль для регулировки подачи воздуха; 8 - манометр газа; 9 - вентиль для регулировки подачи газа; 10 - отверстие для заливки затворной жидкости в газовый манометр; 11 - манометр воздуха; 12 - тумблер включения прибора; 13 - защитное стекло горелки; 14 - смотровое окно для наблюдения за пламенем горелки.

Горелка прибора обеспечивает работу на горючей смеси из пропан-бутана и воздуха. Нижний предел измерения для кальция равен 5 мг/л. Расход исследуемого раствора не превышает 6,5 мл/мин. Для выделения спектральной линии кальция применяется интерференционный светофильтр с шириной пропускания в середине максимума не более 13 нм и коэффициентом пропускания при $\lambda = 622 \pm 5$ нм. Для

поглощения мешающих воздействий измеряемых элементов применяются абсорбционные светофильтры.

Функциональная схема ФПЛ-1 представлена на рис. 2.

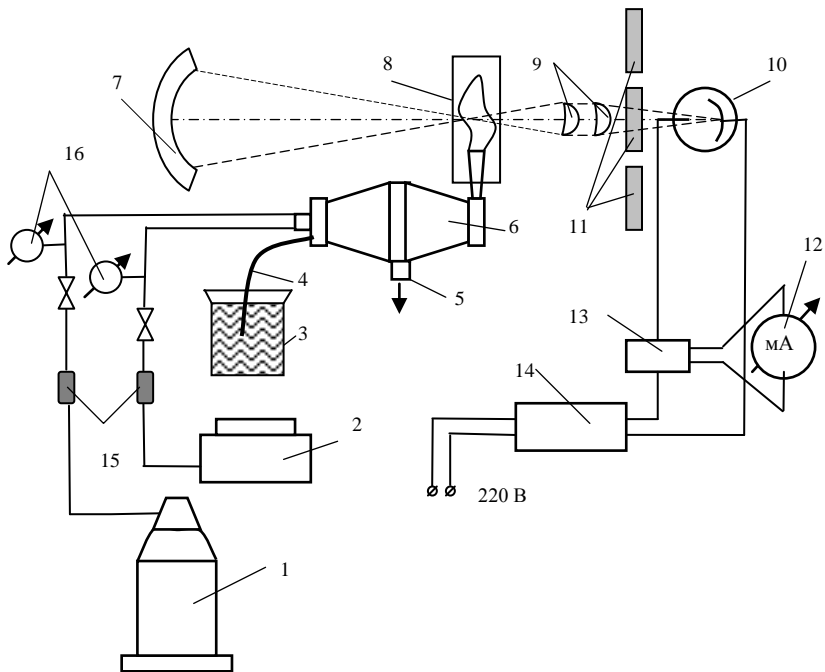


Рис. 2. Функциональная схема пламенного фотометра ФПЛ-1: 1 – баллон с газом пропан-бутан; 2 – воздушный компрессор; 3 – стакан с раствором; 4 – капилляр; 5 – слив сепарата; 6 – смеситель с горелкой; 7 - зеркало; 8 – стеклянный защитный колпак; 9 – линзы конденсатора; 10 - фотоэлемент; 11 - светофильтры; 12 – стрелочный гальванометр; 13 - усилитель; 14 – стабилизатор тока питания; 15 - фильтры; 16 - манометры.

В соответствии с ней сжатый воздух от компрессора через фильтр, регулировочный вентиль и манометр поступает в распылитель. Поток воздуха создает вакуум в верхней части капилляра, благодаря чему исследуемый раствор засасывается в капилляр и затем распыляется в смесительную камеру в виде мелких капелек. Горючий газ пропан-бутан от баллона через редуктор, фильтр, регулировочный вентиль и манометр подается в смесительную камеру. В смесительной камере газ смешивается с воздухом и каплями исследуемого раствора. Круп-

ные капли осаждаются сепаратором, а мелкие капли вместе с газом и воздухом поступают в горелку прибора и сгорают в пламени.

Баллон с газом через редуктор и распределительную магистраль с вентилем соединяется резиновой трубкой со штуцером «газ» прибора. Компрессор резиновой трубкой непосредственно соединяется со штуцером «воздух» прибора. Пламя с помощью зеркала и линз конденсатора, пройдя через светофильтр, фокусируется на фотоэлементе. Фотоэлемент преобразует энергию пламени в электрический ток, который регистрируется стрелочным гальванометром.

Ход выполнения работы

Работу начинают с приготовления серии стандартных растворов, для чего с помощью бюретки отмеряют 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 мл исходного стандартного раствора в мерные колбы на 50 мл с соответствующими номерами (№ 2, 4, 6, 8). Растворы стандартной серии разбавляют до риски колбы дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Из каждой колбы наливают растворы в пробные стаканчики с соответствующими номерами (№ 2, 4, 6, 8). Получают у лаборанта в мерной колбе на 50 мл контрольный испытуемый раствор, который аналогично готовят к анализу.

Под руководством преподавателя подготавливают прибор к работе. Калибруют прибор на каждый элемент по дистиллированной воде и раствору стандартной серии с максимальной концентрацией (стаканчик № 8).

В ходе работы с прибором внимательно следят за факелом горелки. Если в ходе анализа пламя горелки погаснет, то следует немедленно перекрыть вентиль подачи газа на передней панели прибора и сообщить об этом преподавателю или лаборанту!

В пламя газовой горелки последовательно вводят приготовленную серию стандартных растворов, начиная с самого концентрированного, устанавливая стаканчики в окно подачи пробы прибора и погружая капилляр в раствор. Измеряют силу тока по гальванометру прибора. После каждого измерения промывают капилляр дистиллированной водой из соответствующего стаканчика. По результатам измерений для растворов стандартной серии строят градуировочный график в координатах «сила тока – объем стандартного раствора».

Затем в пламя газовой горелки вводят испытуемый раствор. Определив силу тока испытуемого раствора, по градуировочному графику

определяют объем стандартного раствора, соответствующий концентрации испытуемого раствора.

Рассчитывают массу (г) вещества в испытуемом растворе по следующей формуле:

$$m(X) = \frac{c(1/zX) \cdot V_x(X) \cdot M(1/zX)}{1000},$$

где $c(1/zX)$ - молярная концентрация эквивалента определяемого химического элемента в исходном стандартном растворе, моль/л; $M(1/zX)$ - молярная масса эквивалента определяемого элемента, г/моль; $V_x(X)$ – объем раствора, найденный по графику, мл.

РАБОТА 5.2	Определение кальциевой жесткости воды методом пламенной фотометрии
------------	---

Сущность анализа

Жесткость воды — это свойство природной воды, определяемое присутствием в ней растворимых солей кальция и магния. Различают жесткость воды *кальциевую*, связанную с присутствием солей кальция, и *магниевою*, зависящую от содержания в воде солей магния. Суммарное содержание солей в воде является общей жесткостью воды, подразделяемой на *карбонатную жесткость*, которая определяется гидрокарбонатами (и карбонатами при pH = 8,3) солей кальция и магния, и *некарбонатную жесткость* - концентрацию в воде кальциевых и магниевых солей сильных кислот.

Жесткость воды выражают в *ммоль эквивалентов ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}* в одном литре воды или в *градусах жесткости* (1 ммоль эквивалент в 1 л воды приравнивается к 1 градусу жесткости). Общую, карбонатную и некарбонатную жесткость воды измеряют титриметрически, кальциевую и магниевую жесткость потенциометрически с ионоселективным электродом на соответствующий ион (см. работу № 9.2).

Кальциевую жесткость можно также измерить методом пламенной фотометрии, а затем, используя результаты титриметрического определения общей жесткости, по разности общей и кальциевой жесткости рассчитать магниевую жесткость.

Приборы и материалы

1. пламенный фотометр;
2. стандартный 0,075 н. раствор кальция;
3. бюретка на 25 мл;
4. мерные колбы на 25 мл (5 шт.);
5. пробные химические стаканчики на 10 мл (5 шт.).

Порядок выполнения работы

Определение кальциевой жесткости на пламенном фотометре ФПЛ-1 проводят в следующем порядке.

1. Для проведения анализа получить у лаборанта стандартный раствор кальция ($T = 1,8$ мг/мл).

2. Приготовить серию растворов в мерных колбах вместимостью 50 мл таким образом, чтобы концентрация стандартного раствора с наибольшим содержанием кальция соответствовала общей жесткости воды.

Серия растворов должна состоять не менее чем из четырех проб (например, 1, 2, 3, 4 мл стандартного раствора в колбе на 50 мл).

Приготовленные растворы тщательно перемешивают и наливают в пробные стаканчики вместимостью 5 - 10 мл.

В такие же стаканчики помещают исследуемую и дистиллированную воду.

3. Подготовить пламенный фотометр к работе согласно инструкции, помещенной в приложении.

4. Установить под капилляр прибора стаканчик с дистиллированной водой. Распыляя дистиллированную воду, ручкой «Установка нуля» стрелку микроамперметра установить на 5 - 10 делений шкалы. Затем, распыляя стандартный раствор кальция с наибольшей концентрацией, выставить стрелку прибора ручкой «Чувствительность» на 85 - 95 делений. Операцию настройки повторить 2-3 раза.

5. Произвести фотометрирование эталонных растворов кальция с известной концентрацией и в пламя горелки ввести исследуемую воду. Каждой концентрации раствора будет соответствовать определенное отклонение стрелки амперметра.

6. Построить для стандартной серии градуировочный график в координатах «сила тока (I , мкА) – объем стандартного раствора ($V_{ст}$, мл)». С помощью градуировочного графика определить объем стан-

дартного раствора, $V_{ст}$, соответствующего концентрации кальция в исследуемой воде.

7. Кальциевая жесткость рассчитать по формуле:

$$Ж_{Ca} = \frac{c(\frac{1}{2}Ca^{2+}) \cdot V_{ст} \cdot 1000}{V_{м.к.}},$$

где $c(\frac{1}{2}Ca^{2+})$ - молярная концентрация эквивалента стандартного раствора кальция; $V_{ст}$ — объем стандартного раствора, найденный по графику, мл.

8. Сделать вывод о степени жесткости воды и ее пригодности для хозяйственно-питьевых целей.

Контрольные вопросы

1. Эмиссионный спектральный анализ, сущность метода, получение спектров и их расшифровка, источники возбуждения спектров.
2. Понятие качественного и количественного эмиссионного спектрального анализа, способы реализации. Формула Ломакина.
3. Приборы для спектрального анализа, принцип действия и назначение.
4. Устройство пламенного фотометра ФПЛ-1, принцип действия, применение.
5. Точность, чувствительность и область применения методов эмиссионного спектрального анализа.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Дорохова Е.Н. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: Учеб. - М.:Высш.шк.,1991.
2. Практическое руководство по физико-химическим методам анализа. /Под ред. И.П. Алимарина. -М.: Изд-во МГУ, 1987.
3. Петрухин О.М. и др. Практикум по физико-химическим методам анализа. - М.: Химия, 1987.
4. Алесковский В.В. и др. Физико-химические методы анализа. - М.:Химия,1987.
5. Стифатов Б.М., Лосева М.А., Рублинецкая Ю.В. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: Учеб.- метод. пособие. -Самара: СамГТУ, 2004.

1. Инструкция по эксплуатации ФПЛ -1 и технике безопасности

1. Соблюдать порядок включения и выключения прибора: сначала открывать вентиль «воздух», а затем вентиль «газ», перекрывать сначала вентиль «газ», затем вентиль «воздух». Запрещается зажигать газовую горелку без установки насадки (с круглыми отверстиями), которая находится в составе комплекта.

2. При обнаружении неисправности в работе прибора, утечки газа из баллона или газовых коммуникаций необходимо немедленно прекратить доступ газа в прибор, отключить напряжение, проветрить помещение, после чего приступить к устранению повреждений. ***Проверка на отсутствие утечки газа может производиться только нанесением мыльной воды на места соединения. Применять для этой цели открытый огонь категорически запрещается!***

3. Если по какой-либо причине погасло пламя в приборе, необходимо прекратить доступ газа в прибор, не перекрывая вентиля «воздух», продуть магистраль в течение 3-4 минут, после чего повторить поджиг пламени.

4. Следить за манометром газа (в нем должна находиться дистиллированная вода). При отсутствии жидкости или ее выбросе необходимо перекрыть вентиль газа и заполнить манометр жидкостью.

5. Следить за гидрозатвором – при начале работы с прибором его колена должно быть заполнено дистиллированной водой.

2. Включение, подготовка к работе и выключение ФПЛ-1 (Прибор включает и подготавливает к работе преподаватель!)

Перед включением прибора необходимо убедиться, что:

- 1) прибор подключен к источникам воздуха и газа;
- 2) вентиль «газ» на приборе закрыт;
- 3) ручка переключателя диапазонов стоит в положении 5;
- 4) насадка горелки установлена так, что длинная сторона прямоугольника отверстий расположена перпендикулярно оптической оси;
- 5) в манометре газа и колене гидрозатвора имеется дистиллированная вода.

После этого необходимо:

- 1) включить электрическую зажигалку в сеть;

- 2) включить вилки компрессора и фотометра в сеть;
- 3) открыть вентиль воздуха и включить компрессор. Отрегулировать вентилем давление воздуха на манометре 0,6-0,8 атм.;
- 4) открыть вентиль газового баллона;
- 5) поднести электрозажигалку к насадке и открыть вентиль газа на фотометре до поджига пламени;
- 6) надеть защитное стекло на горелку;
- 7) отрегулировать пламя вентилем газа, наблюдая в смотровое окно. Прибор имеет наилучшие показатели при величине внутренних конусов пламени 3 - 4мм и их голубовато-зеленом цвете;

8) установить под капилляр стакан с дистиллированной водой. Распыляя дистиллированную воду ручкой «установка нуля» стрелку микроамперметра устанавливают на нулевое деление шкалы. Далее, распыляя эталонный раствор наибольшей концентрации, выставляют стрелку микроамперметра ручкой «чувствительность» на деление 90. При фотометрировании дистиллированной воды стрелка микроамперметра должна вернуться на деление 0. Если стрелка не на 0 делении, ручкой «установка нуля» стрелку устанавливают на деление 0 шкалы и затем повторно фотометрируют эталонный раствор максимальной концентрации. Если стрелка не установилась на деление 90 шкалы, ее устанавливают ручкой «чувствительность».

Затем фотометрируют эталонные растворы определяемого элемента с известной, равномерно возрастающей концентрацией. Каждой концентрации раствора будет соответствовать определенное отклонение стрелки микроамперметра. Число эталонных растворов берут таким, чтобы получить достаточное число точек для построения градуировочной кривой, которая строится в координатах «число делений шкалы–концентрация».

После выполнения анализа прибор выключают, строго соблюдая следующий порядок (**Прибор выключает преподаватель!**):

- 1) выключают газ, при этом пламя гаснет;
- 2) продувают систему воздухом 2-3 мин;
- 3) выключают компрессор;
- 4) закрывают диафрагму фотометрической ячейки.

Пламенная фотометрия

Составители: *СТИФАТОВ Борис Михайлович*
РУБЛИНЕЦКАЯ Юлия Вячеславовна

Печатается в авторской редакции
Компьютерная верстка Стифатов Б.М.

Подписано в печать 14.03.17
Формат 60x84 1/16. Бумага типогр.№2.
Усл.п.л. 0,78. Уч.-изд.л. 0,77
Тираж 50 экз.

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Самарский государственный технический университет»
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Главный корпус.

Отпечатано в типографии Самарского
государственного технического университета
443100. г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Корпус №8.

