

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Оренбургский государственный университет»

Кафедра геологии

Г.А. ПОНОМАРЕВА

АТОМНО - АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ЛАБОРАТОРНЫМ МЕТОДАМ
ИЗУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ, НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ГОРЮЧИХ
ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом
государственного образовательного учреждения высшего профессионального
образования «Оренбургский государственный университет»

Оренбург 2010

УДК 681.785.235 (07)
ББК 22.344 я 7
П 56

Рецензенты

доктор геолого-минералогических наук, профессор П.В. Панкратьев,
кандидат педагогических наук, доцент М.А. Кучеренко

П 56

Пономарева Г.А.

**Атомно-абсорбционная спектрометрия: методические
указания по лабораторным методам изучения металлических,
неметаллических и горючих полезных ископаемых
/ Г.А. Пономарева. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2010. – 17 с.**

Методические указания написаны в соответствии с требованиями образовательной программы ГОСВО – Государственные требования к минимуму содержания и уровню подготовки выпускников (введены в действие с 27.03.2000 г. Министерства образования Российской Федерации) и предназначены для студентов специальности 130301 «Геологическая съемка, поиски и разведка полезных ископаемых» высших учебных заведений и могут быть рекомендованы для студентов других геологических специальностей, а также для подготовки магистров, аспирантов кафедры.

ББК 22.344 я 7

© Пономарева Г.А., 2010
© ГОУ ОГУ, 2010

Содержание

Введение	4
1 Правила техники безопасности при работе в лаборатории	5
2 Принцип действия и устройство спектрометра.....	6
3 Лабораторная работа № 1. Определение массовой концентрации меди в пробах природных вод методом атомно-абсорбционной спектрометрии.....	11
4 Лабораторная работа № 2. Определение серебра в сульфидно-цинковых люминофорах методом атомно-абсорбционной спектрометрии.....	14
5 Вопросы и упражнения.....	16
Список использованных источников	17

Введение

В настоящее время сколько-нибудь детальное исследование геологических объектов немислимо без применения методов элементного анализа. При наличии современных аналитических приборов, таких как атомно-абсорбционный спектрометр МГА-915 значительно расширяются возможности при изучении и детализации состава и строения минералов, пород, руд и продуктов их переработки, что важно при геолого-минералогических и технологических исследованиях полезных ископаемых.

Лабораторные работы – важнейшая составная часть курса дисциплины «Лабораторные методы изучения металлических, неметаллических и горючих полезных ископаемых». Для их выполнения студенту необходимо перед каждым лабораторным занятием ознакомиться с оборудованием, измерительными приборами, методикой эксперимента, изучить соответствующий раздел учебного пособия, конспекта лекций и описание лабораторной работы. В специальной тетради записать дату, номер, название лабораторной работы, конспект теоретического материала и содержание опытов.

Методические указания написаны в соответствии с требованиями образовательной программы ГОСВО.

Настоящее учебное пособие предназначено для студентов специальности 130301 «Геологическая съемка, поиски и разведка полезных ископаемых» высших учебных заведений и могут быть рекомендованы для студентов других специальностей, изучающих курсы геохимии, петрографии, кристаллохимии, а также для подготовки магистров, аспирантов кафедры.

Автор выражают благодарность заведующему кафедрой геологии, доктору геолого-минералогических наук, профессору Панкратьеву П.В. и кандидату педагогических наук, доценту кафедры общей физики Кучеренко М.А. за доброжелательное и обстоятельное рецензирование рукописи.

Автор

1 Правила техники безопасности при работе в лаборатории физических методов исследования

1 При работе в лаборатории всегда нужно помнить, что химические соединения в той или иной мере ядовиты и многие из них огнеопасны И взрывоопасны. Поэтому в процессе работы необходимо соблюдать чистоту, аккуратность, быть внимательным, стремиться к тому, чтобы вещества не попадали на кожу, не трогать руками лицо и глаза, не принимать пищу во время работы, после работы и перед едой тщательно мыть руки. Одному работать в лаборатории категорически запрещается.

Вход в помещения лаборатории в верхней одежде строго воспрещен. Работать в лаборатории необходимо в халате. При необходимости пользоваться резиновыми перчатками и другими средствами индивидуальной защиты.

Нельзя без разрешения преподавателя включать, выключать, настраивать и производить другие действия с аппаратурой, установленной в лаборатории.

2 Нельзя проводить опыты в грязной посуде. Посуду следует мыть сразу же после окончания опыта.

3 Категорически запрещается пробовать химические вещества на вкус. Нюхать вещества можно лишь осторожно, не вдыхая полной грудью, не наклоняясь над сосудом, а направляя к себе пары или газ движением руки.

4 Нельзя использовать реактивы из склянок без надписей.

5 Нельзя наклоняться над сосудом, в котором что-либо кипит или в который наливается какая-нибудь жидкость (особенно едкая), т. к. брызги могут попасть в глаза. Реакции, сопровождающиеся бурным вскипанием, взрывом необходимо проводить в вытяжном шкафу, закрыв дверцы шкафа так, чтобы лицо было защищено от всевозможных брызг или осколков в случае взрыва.

6 С летучими кислотами и всеми другими веществами, пары которых ядовиты или дурно пахнут, необходимо работать в вытяжном шкафу, проверив предварительно, хорошо ли он действует.

7 Все дверцы шкафа по возможности должны быть закрыты так, чтобы внизу оставалась небольшая щель. При этом воздух из помещения удаляется с большей скоростью и, вредные пары из шкафа не попадают в помещение.

8 Если нужно смешать две жидкости, то жидкость с большей плотностью приливают к жидкости с меньшей плотностью.

9 При разбавлении концентрированной серной кислоты, при смешивании концентрированной серной и азотной кислот и вообще, если смешивание веществ сопровождается выделением тепла, можно пользоваться только тонкостенной химической посудой из стекла или фарфоровой посудой.

10 Не нейтрализованные едкие отработанные жидкости категорически **запрещается** выливать в раковину. Их надо предварительно нейтрализовать или можно сливать в специальные бутылки. Бутылки должны быть промаркированы.

11 Категорически запрещается выливать в канализацию также отходы различных горючих органических растворителей, в том числе и смешивающихся с водой. Все эти отходы нужно сливать в специальные бутылки.

12 При работе с легковоспламеняющимися веществами (нефть, нефтепродукты, бензин и т. д.) не должно быть по соседству огня и включенных плиток. Нагревать их на открытом огне и плитках категорически **запрещается**.

В лаборатории имеются ящики с песком, огнетушители и противопожарные одеяла. В случае возникновения пожара, надо, прежде всего, выключить все электроприборы, унести находящиеся поблизости горючие вещества, а затем тушить пламя углекислотным огнетушителем, песком или используя противопожарное одеяло.

Не следует заливать пламя водой, т. к. это может привести к расширению очага пожара.

Если на ком-либо загорелась одежда, то нужно набросить на него одеяло, пальто, пиджак и ни в коем случае не давать пострадавшему бежать, т. к. это только усиливает пламя. Если пожар возник в вытяжном шкафу, следует немедленно закрыть шибер вентиляционного канала, выключить вентиляцию т. к. пожар может распространиться по вентиляционному каналу на другие помещения.

13 При работе со стеклом и химической посудой необходимо соблюдать правила предосторожности во избежание ранения осколками стекла.

Большие химические стаканы с жидкостями следует поднимать только двумя руками, поддерживая одной рукой дно.

14 Для обеспечения безопасности условий труда в лаборатории в первую очередь необходимо, чтобы внимание студентов было полностью сосредоточено на выполняемой ими работе. Все операции должны выполняться тщательно и аккуратно.

В процессе работы необходимо использовать только чистую химическую посуду, т. к. даже мельчайшие примеси могут привести не только к срыву опыта, но и к несчастному случаю. Рабочий стол следует содержать в чистоте и ни в коем случае не загромождать посторонними предметами: учебниками, папками, пакетами и т. д.

15 Образующиеся при лабораторных работах отходы нельзя выбрасывать в мусорные корзины или спускать в канализацию. Отработанные растворы концентрированной серной кислоты сливают в бутылку, установленную в вытяжном шкафу. Выливая в раковины разбавленные растворы кислот и щелочей, следует пускать сильную струю воды. Органические растворители собирают в специально предназначенные для них бутылки. Вещества, выделяющие ядовитые газы, уничтожают, руководствуясь указаниями преподавателя.

16 Студенты должны научиться ясно и точно описывать проведенные ими лабораторные работы. Для этого по каждой работе, выполненной в

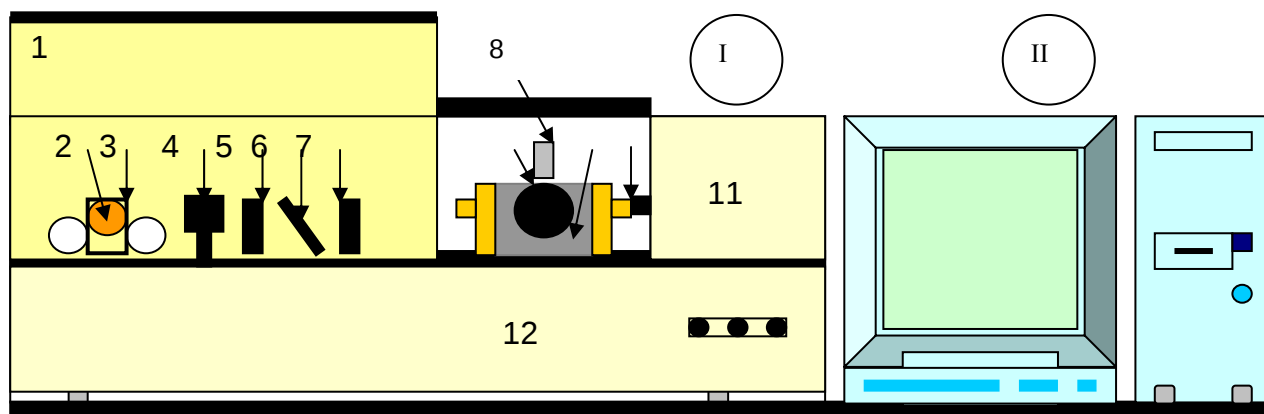
лаборатории, они составляют отчет, который заносится в рабочий журнал. Форма ведения рабочего журнала предлагается преподавателем.

Перед тем как приступить к выполнению работы, следует внимательно изучить методические указания, по которым будет проводиться работа и обратить внимание на вопросы техники безопасности. В рабочем журнале указываются дата, тема и цель лабораторной работы, оборудование и схема прибора с указанием его составляющих, делаются необходимые зарисовки, составляются таблицы, обрабатываются результаты. В конце работы делается теоретический вывод. Описание лабораторной работы ведется в процессе ее выполнения или сразу же после окончания.

2 Принцип действия и устройство спектрометра

Принцип действия спектрометра «МГА-915» основан на использовании метода зеемановской поляризационной спектроскопии с высокочастотной модуляцией (ЗПСВМ), который является одним из вариантов селективного атомно-абсорбционного анализа. В качестве печи атомизатора используется стандартная графитовая кювета Массмана.

В состав спектрометра (рисунок 1) входят измерительная часть (I), кнопки общего включения 12, фотоэлектрический умножитель с высоковольтным источником питания, усилители, плата обработки аналогового сигнала и АЦП, синхродетекторы на 50 и 100 кГц, плата источника питания, фотодиод, силовой трансформатор. Спектрометр работает только под управлением персонального компьютера (II).

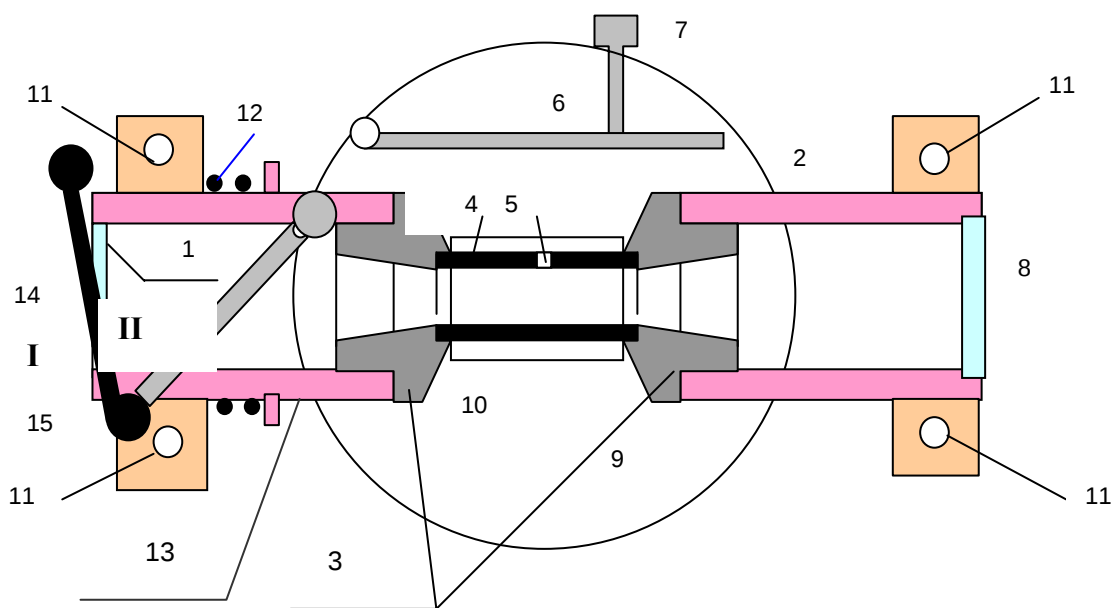


1 – откидывающаяся крышка; 2 - источник излучения; 3 - зеркало; 4 – поляризатор; 5 – оптоакустический модулятор; 6 – наклонная пластина; 7 – фазовая пластинка; 8 – откидывающаяся крышка блока атомизации (в последних модификациях отсутствует); 9 – постоянные магниты; 10 – блок атомизации; 11 – монохроматор; 12 – кнопки «сеть» и «стоп»; 13 – формирователь изображения входной щели монохроматора

Рисунок 1 - Конструкция спектрометра

В блоке атомизации (рисунок 2) расположены латунные никелированные цилиндры 2 с запрессованными в них графитовыми контактными втулками 3, между которыми находится цилиндрическая графитовая кювета с пиропокрытием 4 и дозировочным отверстием 5. В латунных цилиндрах находятся просветленные кварцевые окна 8. Для ввода пробы открывается крышка 6 с ручкой 7. Ось магнита 9 расположена перпендикулярно плоскости рисунка. Положение полюсников магнита отмечено прямоугольником 10. Левый цилиндр является подвижным (для замены кюветы и компенсации ее термического расширения). Его перемещение вместе с электродом 13 (с отверстиями 11 для водяного

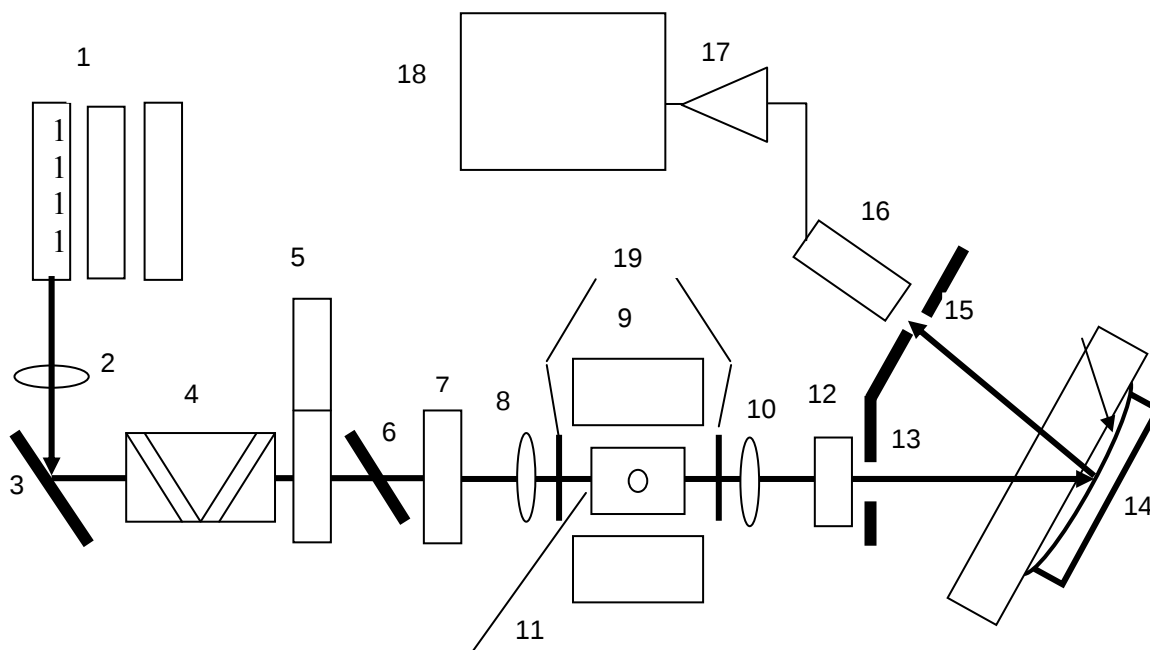
охлаждения) осуществляется с помощью пружины 12, рычага 14 и эксцентрика 15. Символами I и II показаны возможные положения рычага 14.



1 – кварцевое окно; 2 – латунные цилиндры, покрытые никелем; 3 - графитовые вставки, впрессованные в цилиндры; 4 – графитовая кювета; 5 – дозировочное отверстие кюветы; 6 – крышка; 7 – ручка крышки; 8 – кварцевое окно; 9 – магнит; 10 – полюсники магнита; 11 - каналы для водяного охлаждения; 12 – пружина; 13 –электрод; 14 – ручка рычага; 15 – эксцентрик

Рисунок 2 - Блок атомизации

Функциональная схема спектрометра «МГА-915» приведена на рисунке 3. Спектрометр «МГА-915» состоит из источников резонансного излучения 1 (лампы с полым катодом или ВЧ-лампы), помещенных в барабан револьверной системы, используемой для автоматической смены источников спектрального излучения; объектива 2, поворотного зеркала 3, поляризатора 4, оптоакустического модулятора 5, наклонной кварцевой пластинки 6, фазовой пластинки 7, объективов 8 и 10, магнита 9, графитовой кюветы 11, поляризационного компенсатора 12, входной щели монохроматора 13, зеркальной сферической дифракционной решетки 14, выходной щели монохроматора 15, фотоэлектронного умножителя 16, усилителей и аналого-цифровых преобразователей 17. Спектрометр управляется компьютером 18.



1 - источник резонансного излучения (лампа с полым катодом или ВЧ-лампа), помещенный в револьверную систему; 2 –объектив, 3 - поворотное зеркало; 4 – поляризатор; 5 - оптоакустический модулятор; 6 - наклонная кварцевая пластинка; 7 - фазовая пластинка; 8 – объектив; 9 – магнит; 10 – объектив; 11 - кювета графитовая; 12 – формирователь входной щели монохроматора; 13 - входная щель монохроматора; 14 - зеркальная сферическая дифракционная решетка, 15 - выходная щель монохроматора; 16 - фотоэлектронный умножитель; 17 - усилители и аналого-цифровые преобразователи, 18 – компьютер, 19 – кварцевые окна

Рисунок – 3 Функциональная схема спектрометра «МГА-915»

Резонансное излучение от источника проходит через поляризационную оптическую систему, графитовую кювету, представляющую собой трубчатую печь, покрытую слоем пиролитического графита (длина печи - 28 мм, внутренний диаметр – 6 мм, внешний – 8 мм). Кювета расположена в воздушном зазоре между полюсниками магнита, причем, линии магнитной индукции последнего перпендикулярны оптической оси. Излучение, прошедшее через графитовую кювету, с помощью объектива фокусируется на входной щели монохроматора, который выделяет спектральный интервал, содержащий используемую резонансную линию определяемого элемента.

В монохроматоре спектрометра используется сферическая дифракционная решетка 1800 штрихов / мм с фокусным расстоянием 65 мм. Применение приведенной выше оптической системы позволяет на частоте оптоакустического модулятора 50 кГц сформировать излучение с двумя ортогональными поляризациями, одна из которых поглощается определяемыми атомами, а для второй атомное поглощение практически отсутствует. В то же время неселективное поглощение для обеих поляризаций одинаково. Следовательно, на частоте 50 кГц возникает сигнал пропорциональный в

некотором диапазоне количеству введенных в атомизатор атомов и интенсивности резонансного излучения.

Таким образом, в качестве аналитического сигнала регистрируется величина интегрального абсорбционного сигнала. Форма соответствующего импульса атомизации отображается на дисплее компьютера. Там же отображается сигнал неселективного поглощения, а также вычисленные с помощью предварительно установленной градуировочной зависимости абсолютные (в 10^{-9} г) и относительные (в мкг / дм^3) содержания определяемого элемента.

Переход от измерения концентрации одного элемента к другому производится по команде с компьютера. В револьвере может находиться одновременно шесть источников спектрального излучения. Монохроматор перестраивается на соответствующую данному элементу длину волны, определенную на основе предварительно зарегистрированного спектра. Параметры атомизации автоматически устанавливаются с помощью компьютера в соответствии с данными, находящимися в пакете для данного элемента.

Температура атомизатора во время атомизации поддерживается постоянной в соответствии с температурой, заданной в программе. Для управления температурой используется сигнал от фотодиода, который регистрирует излучение внешней стенки графитовой печи.

3 Лабораторная работа № 1. Определение массовой концентрации меди в пробах природных вод методом атомно-абсорбционной спектроскопии

Метод измерения основан на поглощении свободными атомами меди резонансного излучения спектральной линии 324,7 нм ($4^2s_{1/2} - 4^2p_{1/2}$), получаемого от лампы с полым катодом. Поглощение возникает при пропускании света через слой атомного пара в электротермическом атомизаторе (в графитовой печи) спектрометра МГА-915. Содержание металла определяется величиной интегрального аналитического сигнала и рассчитывается по предварительно установленной градуировочной зависимости.

Цель: определить массовую концентрацию металла в пробах природных вод методом ЭТААС. Обработать результаты определения с применением распределения Стьюдента (статистика малых выборок).

Приборы и реактивы: атомно-абсорбционный спектрометр МГА-915 с электротермическим атомизатором (ЭТААС), весы лабораторные аналитические АLC, лампа (полый катод) на медь, аргон, микродозатор «Биофит», графитовый атомизатор, растворы для анализа, колбы мерные, воронки лабораторные, государственные стандартные образцы состава

раствора ионов меди $1 \text{ мг} / \text{см}^3$, погрешность аттестованного значения $\pm 1 \%$ (ГСО 7255-96), вода дистиллированная и бидистиллированная или деионизированная, кислота серная (хч) и азотная (ос.ч).

Раствор соли меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ с концентрацией меди 1000 мкг/мл . Навеску соли $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (хч) $1,965 \text{ г}$ ($F = M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}} / A_{\text{Cu}} = 3,929$) растворяют в 50 мл H_2SO_4 ($1 : 20$), переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Рабочий раствор соли меди с концентрацией меди $100 \text{ мкг} / \text{мл}$. Переносят 10 мл исходного раствора соли меди в мерную колбу вместимостью 100 мл , раствор в колбе доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Выполнение работы

Отбор и хранение проб. Общие требования к отбору проб по ГОСТ Р 51592-2000. Отбор проб природной воды производится по ГОСТ 17.1.5.05-85. Объем отбираемой пробы составляет не менее 50 см^3 . К пробе добавляют 3 см^3 концентрированной азотной кислоты на 1 дм^3 пробы и хранят в посуде из полиэтилена, полипропилена или фторопласта.

Пробы перед анализом фильтруют через бумажный фильтр белая лента. При фильтровании первые порции фильтрата (не менее 5 см^3) следует отбросить. Посуду, предназначенную для отбора и хранения проб, промывают раствором азотной кислоты, затем дистиллированной и бидистиллированной водой. Срок хранения законсервированной пробы три дня.

Приготовление градуировочных растворов. Приготовление рабочего раствора массовой концентрации 100 мг/мл . В мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают при помощи пипетки 5 см^3 ГСО состава раствора соответствующего иона, доводят до метки 2% раствором азотной кислоты и перемешивают. Раствор устойчив при хранении в полиэтиленовой посуде в течение 1 месяца. Рекомендуемая концентрация градуировочного раствора – $10 \text{ мкг} / \text{дм}^3$. Такой раствор получают серией последовательных разведений. Последний раствор используется свежеприготовленный.

Построение градуировочного графика. Включают спектрометр согласно руководству по эксплуатации, устанавливают в рабочее положение лампу с полым катодом (на медь) и дают прогреться электронной системе $15\text{-}30$ минут.

Устанавливают по ротаметрам нужный расход аргона. Сверяют показания компьютера и ротаметров.

Поочередно фотометрируют стандартные растворы не менее трех раз каждый, начиная с наименее концентрированного. По результатам измерения поглощения строят градуировочный график в координатах «интеграл – масса, пг». Для того чтобы работать только в области линейного изменения сигнала с ростом концентрации, устанавливают границу сплайна.

Определение содержания меди в пробе. Перед началом работы необходимо провести холостую атомизацию, то есть провести всю процедуру анализа без введения пробы в графитовую кювету. Это необходимо для того,

чтобы убедиться в отсутствии загрязнения графитовой кюветы определяемым элементом и в случае загрязнения его устранить.

Вводят дозатором в графитовую печь атомизатора анализируемую пробу (количество зависит от ожидаемого содержания элемента) и производят измерение в соответствии с выбранным режимом работы. Режимы при измерении градуировочных растворов и проб должны совпадать (за исключением стадии пиролиза).

Порядок проведения измерений осуществляется в соответствии с РЭ спектрометра. Анализ пробы осуществляется минимум два раза.

Обработка результатов определения с применением распределения Стьюдента (статистика малых выборок).

В химическом анализе количество вещества в пробе устанавливают, проводя, как правило, небольшое число параллельных определений ($2 \leq n < 20$). В основе микростатистических оценок нормального распределения случайных величин лежит **распределение Стьюдента** (англ. математик и химик Госсет).

Среднее значение выборки – это сумма случайных величин в выборке, деленная на их число:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum x_i}{n}.$$

Дисперсия выборки (обозначается V или s^2) характеризует рассеяние результатов относительно среднего. При $n < 20$ дисперсию выборки находят по формуле:

$$V = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1},$$

где $n - 1$ – число степеней свободы (f).

Рассеяние значений можно определить только при условии $n > 1$, а при $n = 1$ понятие рассеяния теряет смысл.

Для характеристики рассеяния результатов в выборочной совокупности используют также **стандартное отклонение S** и **относительное стандартное отклонение S_r** .

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}. \quad s_r = \frac{s}{\bar{x}} \quad \text{или} \quad S_r(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\%.$$

Относительное стандартное отклонение, выраженное в процентах, называется **коэффициентом вариации**.

Дисперсия, стандартное отклонение и относительное стандартное отклонение характеризует воспроизводимость применяемого метода анализа. Воспроизводимость – это рассеяние единичных результатов относительно среднего.

Кроме того, результаты анализа характеризуют шириной доверительного интервала для среднего значения ($\pm \Delta \bar{x}$) (абсолютная погрешность определения). Он ограничивает ту область, в которой при заданной доверительной вероятности (и при отсутствии систематических погрешностей) лежит действительное значение. Этот интервал можно рассчитать, пользуясь формулой:

$$t = \frac{\Delta \bar{x} \cdot \sqrt{n}}{s}, \text{ откуда } \Delta \bar{x} = \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}.$$

Значение t (коэффициента Стьюдента) находят по таблице (при n = 3 и P=0,95 он равен 4,3), P - доверительная вероятность.

Результаты измерений и их обработку принято представлять в виде таблицы.

Таблица 1 – Результаты статистической обработки определения содержания ионов меди в образце

x_i	n	$\bar{x}$	s	s_r	$t^* s / \sqrt{n}$	$\bar{x} \pm \Delta \bar{x}$

За результат измерения содержания металла в пробе принимают среднее арифметическое значение результатов n = 3 параллельных определений. Допускаемые расхождения между результатами параллельных определений оцениваются согласно методике (М-01-29-2006).

Массовую концентрацию металла в пробе X (мг/дм³) вычисляют по формуле:

$$X = 0,001 * \bar{X}, \text{ где}$$

$\bar{X}$ – среднее арифметическое результатов параллельных определений, мг/дм³.

4 Лабораторная работа № 2 . Определение серебра в сульфидно-цинковых люминофорах методом атомно-абсорбционной спектроскопии

Метод основан на поглощении атомами серебра в электротермическом атомизаторе резонансного излучения спектральной линии 328,1 нм, получаемого от лампы с полым катодом.

Серебро является активирующей добавкой в ряде люминофорных минералов, широко применяющихся в производстве люминесцентных ламп, телевизионных трубок, радиолокационных экранов, в рентгенодиагностике. Определение серебра методом атомно-абсорбционной спектроскопии проводят по линии поглощения 328,1 нм (это наиболее чувствительная линия). Предел обнаружения серебра составляет: концентрационный - 0,075 мкг/дм³, абсолютный – 0,3 пг. Помехи от других элементов, присутствующих в анализируемом растворе, на поглощение серебра весьма незначительны.

Цель: определить содержание металла в образцах (в % и в г/т).

Приборы и реактивы: атомно-абсорбционный спектрометр МГА-915 с электротермическим атоизатором (ЭТААС), лампа (полый катод) на серебро, аргон, микродозатор «Биофит», графитовый атоизатор, СВЧ минерализатор «МИНОТАВР – 2», весы лабораторные аналитические АЛС, стандартный образец состава ионов серебра, растворы для анализа, вода дистиллированная и бидистиллированная или деионизированная, кислота серная (хч) и азотная (ос.ч), колбы мерные, воронки лабораторные.

Раствор Ag NO₃ с концентрацией серебра 1000 мкг/мл. Навеску нитрата серебра Ag NO₃ 0,1575 г ($F_{\text{Ag NO}_3} / A_{\text{Ag}} = 1,575$) переносят из бюкса в мерную колбу вместимостью 100 мл, используя для этого 40-60 мл дистиллированной воды, подкисленной 2-3 каплями 6 М HNO₃. Раствор в колбе доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Рабочий раствор Ag NO₃ с концентрацией серебра 100 мкг/мл. Переносят 10 мл раствора с концентрацией по серебру 1000 мкг/мл в мерную колбу вместимостью 100 мл, раствор в колбе доводят дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

Выполнение работы

Приготовление стандартных растворов. Для приготовления стандартных растворов в четыре мерные колбы вместимостью 100 мл переносят соответственно 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 мл стандартного раствора серебра с концентрацией 100 мкг/мл, доводят объем содержимого колб до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Построение градуировочного графика. Включают спектрометр согласно руководству по эксплуатации, устанавливают в рабочее положение лампу с полым катодом (на серебро) и дают прогреться электронной системе 15-20 минут.

Устанавливают по ротаметрам нужный расход аргона. Сверяют показания компьютера и ротаметров.

Поочередно фотометрируют стандартные растворы не менее трех раз каждый. По результатам измерения поглощения строят градуировочные графики в координатах «интеграл – масса, пг». Для того чтобы работать только в области линейного изменения сигнала с ростом концентрации, устанавливают границу сплайна.

Определение содержания серебра в пробе. Навеску 1 г люминофора, содержащего 100-1000 мкг серебра, переносят из бюксов в стаканы из термостойкого стекла, в которые предварительно вносят 6 мл концентрированной HNO_3 и 1 мл воды. Определение производят параллельно в двух навесках. Накрывают стаканы часовыми стеклами и нагревают содержимое на водяной бане до полного разложения пробы. Переносят стакан на электроплитку и кипятят несколько минут раствор до достижения полной прозрачности. Разложение можно вести в СВЧ минерализаторе «МИНОТАВР – 2» в соответствии с РЭ микроволновой системы. Затем охлаждают раствор и переносят в мерные колбы вместимостью 100 мл, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают. Фотометрируют анализируемый раствор не менее трех раз так же, как и эталонные.

Определяют содержание серебра по градуировочному графику. За окончательный результат принимают среднее арифметическое не менее двух параллельных определений.

Обработка и оформление результатов определения.

Содержание серебра (в %) определяют по формуле:

$$\text{Ag \%} = \frac{C_{\text{Ag}} \cdot V_0 \cdot 10^{-6}}{H} \cdot 100\%,$$

где C_{Ag} - измеренная концентрация серебра, мкг/дм³;

V_0 – объем раствора, 0,1 дм³;

H – навеска пробы в г.

Содержание серебра в г/т рассчитывают по формуле

$$\text{Ag г/т} = \frac{C_{\text{Ag}} \cdot V_0 \cdot 10^6}{H \cdot 10^6}.$$

5 Вопросы и упражнения

1 На чем основан метод атомно-абсорбционного определения содержания металлов?

2 Какие требования предъявляются к отбору и хранению проб?

3 В каких случаях при обработке результатов химического анализа применяют распределение Стьюдента?

4 Что такое воспроизводимость анализа?

5 Какие критерии используются для оценки воспроизводимости?

6 Дайте определение дисперсии и стандартного отклонения.

7 При атомно-абсорбционном определении содержания (мкг/дм³) а) ионов меди в пробе природной воды были получены следующие данные: 2,3; 2,4; 2,6; б) ионов цинка – 0,30; 0,31; 0,32. Найти границы доверительного интервала для среднего значения концентрации при доверительной вероятности $P = 0,95$ и относительную погрешность определения среднего (%). Коэффициент Стьюдента для $n = 3$ равен 4,3.

Список использованных источников

- 1 Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа: учебник для вузов / А.Ф. Жуков, И.Ф. Колосова, В.В. Кузнецов, Е.А. Кучкарев, Л.Б. Оганесян, О.М. Петрухин, С.Л. Рогатинская, Н.Д. Румянцева, Н.И. Слезко, А.Р. Тимербаев; под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 2001. – 496 с.
- 2 **Панкратьев, П.В.** Лабораторные методы исследования минерального сырья. Физико химические методы исследования: учебное пособие / П.В. Панкратьев, Г.А. Пономарева. – Оренбург: ИПК ГОУ ОГУ, 2008. – 177 с. ISBN 978-5-7410-0846-1.
- 3 **Стряпков, А.В.** Математическая обработка результатов химического эксперимента: учебное пособие / А.В. Стряпков, В.А. Минаева, Т.А. Григоренко. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2005. – 166 с. ISBN 5-7410-0550-0.
- 4 Спектрометр атомно-абсорбционный «МГА-915»: руководство по эксплуатации 915.00.00.00.00.РЭ. – СПб: ООО «Люмэкс», 2005. - 84 с.
- 5 **Панкратьев, П.В.** Лабораторные методы исследования полезных ископаемых: методические указания / П.В. Панкратьев. – Оренбург: ИПК ГОУ ОГУ, 2003. – 32 с.
- 6 Методика МВИ М 01-29-2006. – СПб: ООО «Люмэкс», 2006. - 20 с.
- 7 Система микроволновая «МИНОТАВР-2»: руководство по эксплуатации 70100.00.00.00.00.РЭ. – СПб: ООО «Люмэкс», 2006. - 47 с.