

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Химический факультет

**Возможность использования портативного мини-фотометра
«Унифот-люм 8С-420» в тест-методах анализа**

Курсовая работа
по аналитической химии
студента 20Х группы
XXXXX Х.Х.

Научный руководитель
к.х.н., ст.преп. XXXXX Х.Х.

Москва-200Х

1. Введение

Для экспрессного определения загрязняющих веществ в водах различных типов непосредственно на месте отбора проб большой интерес представляют тест-методы, простые, дешёвые приёмы обнаружения и определения веществ, обычно не требующие значительной подготовки пробы, использования громоздких приборов, сложного лабораторного оборудования, а так же обученного персонала. Тест-средства в ряде случаев служат для предварительной оценки наличия и содержания компонентов, однако по мере их совершенствования они всё в большей мере будут служить единственным средством анализа. Воспроизводимость и правильность определения концентрации компонентов можно улучшить если регистрацию аналитического сигнала проводить с помощью портативных приборов. В сфере тест-методов много важных и интересных задач. Постоянно возрастающий объём аналитических определений в различных областях науки, промышленности и повседневной практики создаёт предпосылки и диктует необходимость развития приборной базы таких определений. В связи с этим интерес представляют фотометры-флуориметры.

Целью настоящей работы явилось испытание портативного фотометра-флуориметра «Унифот-люм 8С-420», разработанного в Институте общей и неорганической химии РАН им. Н.С. Курнакова старшим научным сотрудником Шишкиным Ю.Л.

2. Обзор литературы

2.1. Особенности строения флуоресцирующих молекул органических веществ

Первые попытки установить связь флуоресценции органических веществ с их структурой основывались на теории аналогичной классической хромофорной теории. Начиная с Мейера, исследователи пытались найти в структурных формулах флуоресцирующих соединений общие группы атомов – флуорофоры, считая что именно они обуславливают флуоресценцию [1].

Поглощаемый веществом световой поток затрачивается в основном на возбуждение валентных электронов молекулы. При этом энергия возбуждения валентных электронов в большей степени зависит от характера связи между атомами. При одинарной связи между ними образуется электронное облако с наибольшей электронной плотностью между связанными атомами [2]. Электроны, образующие σ -связь, прочно связаны со своими атомами и для перехода на более высокий энергетический уровень требуют довольно больших порций энергии. Так, например, энергия возбуждения молекулы этана составляет приблизительно 180 ккал/моль, что соответствует поглощению в области длин волн около 155 мкм, т.е. в области далёкого ультрафиолетового спектра [1].

При существовании между атомами двойной связи энергия, необходимая для перевода электронов, образующих π -связь, на более высокий энергетический уровень, меньше энергии, необходимой для возбуждения электронов, образующих σ -связь. Например, для перевода этилена в возбуждённое состояние достаточна энергия приблизительно 150 ккал/моль, что соответствует поглощению в области длин волн около 190 мкм.

Ещё меньшая энергия требуется для перевода молекулы в возбуждённое состояние при наличии в молекуле сопряжённых связей, при которой π -электроны смещаются вдоль сопряжённой системы. При этом возникает возможность смещения π -электронов вдоль всей цепочки, и это смещение осуществляется тем легче, чем длиннее цепочка сопряжённых связей. С удлинением цепочки сопряжённых связей уменьшается энергия возбуждения молекул, и максимум спектра поглощения смещается в длинноволновую область. Для сдвига спектра поглощения в сторону длинных волн имеет значение не количественное накопление двойных связей в молекуле, а удлинение именно сопряжённой цепочки. Описанные закономерности наблюдаются и при рассмотрении флуоресценции.

Накопление и усложнение замкнутых сопряжённых систем приводит к такому же эффекту, как и в случае открытых систем сопряжения. По мере увеличения числа циклов, образующих скелет молекулы, спектры поглощения и флуоресценции сдвигаются в сторону длинных волн [1].

При возбуждении молекулы изменяется распределение в ней электронной плотности, происходит увеличение её в одной части молекулы и уменьшение в другой, в результате молекула превращается в диполь. Способность молекулы поляризоваться, а следовательно переходить в возбуждённое состояние увеличивается, если по концам конъюгированной цепочки молекулы стоят заместители, как электронодонорные, так и электроноакцепторные. Ещё меньшая энергия возбуждения необходима при совместном введении в молекулу с противоположных сторон электронодонорного и электроноакцепторного заместителей. Известно, что присутствие в молекуле с сопряжёнными связями групп, способных к ионизации, приводит при превращении молекулы в ион к смещению спектров поглощения [3]. Если превращение молекулы в ион сопровождается усилением электронодонорных свойств электронодонорных заместителей или усилением электроноакцепторных свойств электроноакцепторных заместителей, то наблюдается сдвиг спектра поглощения в длинноволновую область [4]. Эти явления хорошо известны у кислотно-основных индикаторов.

Ионизация может привести не только к смещению спектров поглощения в сторону более длинных волн, но и коротковолновую область спектра. Поскольку между спектрами поглощения и флуоресценции имеется определённое соответствие, естественно ожидать, что диссоциация молекулы органического вещества сказывается и на её флуоресценции. Именно это свойство органических молекул - изменять спектры поглощения и люминесценции в зависимости от pH среды использовано в кислотно-основных люминесцентных индикаторах. Так как ионизация электронодонорной оксигруппы происходит в щелочной среде и сопровождается сдвигом спектра поглощения в более длинноволновую область, то люминесцентные индикаторы, включающие в свой состав оксигруппу, в диссоциированном состоянии имеют спектр флуоресценции, сдвинутый в сторону более длинных волн, чем в недиссоциированном состоянии. Ионизация электронодонорной аминогруппы, протекающая в кислой среде и сопровождающаяся присоединением к аминогруппе протона, ослабляет её электронодонорные свойства и приводит к смещению спектров поглощения в сторону коротких волн.

Основной характерной особенностью молекул органических веществ, способных флуоресцировать в растворённом состоянии видимым светом, является наличие цепочек сопряжённых связей, приводящих к способности молекулы поглощать свет в ближайшей

ультрафиолетовой области или коротковолновой части видимого света. Однако существует большое число органических веществ, способных поглощать свет в указанной области длин волн, но не способных флуоресцировать. Поэтому следует признать, что наличие сопряжённой цепочки у молекул, поглощающих свет в ближней части ультрафиолетового спектра, недостаточный признак их способности флуоресцировать [1].

Можно выделить некоторые правила, вытекающие из общих принципов.

Для возбуждения фотолуминесценции длинами волн, превышающими 220 нм, требуется наличие системы π -электронов. Увеличение сопряжения сдвигает самую длинноволновую полосу поглощения в сторону больших длин волн. При отсутствии специфических эффектов (например, водородной связи, электролитической диссоциации) спектр испускания флуоресценции располагается непосредственно за длинноволновой частью спектра поглощения. Высокая эффективность быстрой флуоресценции в жидком растворе обычно наблюдается для тех соединений, у которых низшее возбуждённое синглетное состояние относится к π^* - π -типу. Системы с низшим возбуждённым синглетным состоянием типа π^* - n имеют очень небольшие выходы быстрой флуоресценции. Состояния с переносом заряда могут приводить к быстрой флуоресценции, особенно при низких температурах. Введение в молекулу орто-пара-ориентирующих заместителей не мешает флуоресценции и может даже увеличивать её. Большинство мета-ориентирующих групп, за исключением CN, снижает выход быстрой флуоресценции. Увеличение жёсткости молекулы повышает выход быстрой флуоресценции в жидком растворе и благоприятствует разрешению колебательной структуры. Введение заместителей часто приводит к сдвигу спектров в длинноволновую область и смазывает колебательную структуру. Этот эффект минимален в случае алкильных групп. Многие заместители приводят к новым типам возбуждённого состояния. При введении тяжёлых атомов выход флуоресценции понижается.

Очевидно, что в сложных соединениях действие каждого фактора может быть сведено на нет действием другого [5].

2.2. Состояние родаминов в водных растворах

Теоретические исследования в области родаминовых красителей и особенно установления связи их строения с цветностью начались вскоре после открытия этого класса веществ. Довольно глубокое и подробное исследование вопроса о связи между строением родаминовых красителей и их цветностью было выполнено Нельтингом и Дзивонским [6]. Ими было показано, что соли родаминов с различными анионами всегда образуют

окрашенные соединения. Цветность свободных оснований находится в зависимости от характера радикалов от аминогрупп красителя. Строение окрашенных солей родаминов можно, по их мнению, либо изображать аналогично солям трифенилметановых красителей, либо в виде солей оксония.

В довольно концентрированных щелочах возможна эффективная атака OH^- ионов, которая приводит вначале к резкому усилению окраски раствора, а затем к постепенному её обесцвечиванию. Оттен в своей работе предположил, что указанное первоначальное усиление окраски раствора обусловлено отщеплением протона от одной из аминогрупп и образованием иминогруппы, являющейся сильным ауксохромом. В дальнейшем, благодаря электрофильному воздействию на центральный углеродный атом, иминогруппа способствует усилению на нём положительного заряда, что и вызывает образование бесцветного карбинола незамещённого родамина.

При подкислении такого бесцветного раствора появляется вновь окраска, присущая катиону незамещённого родамина. Однако интенсивность этой окраски зависит от длительности воздействия щёлочи и со временем постепенно падает, что связано, очевидно, с какими-то деструктивными процессами. Изучению возможности существования молекул родамина в щелочных растворах была посвящена работа Митцеля. Для этого количество щёлочи в водных растворах родаминов было доведено до максимально возможного. При этом наблюдалось резкое изменение цвета растворов, которые приобретали интенсивно-синюю окраску, свидетельствующую о появлении новой формы существования молекул красителей. Автор предполагает, что наблюдающаяся тёмно-синяя окраска обязана образованию в указанных условиях радикалов третичных родаминов (родамин С, 3В, бутилродамин С) [7].

Уже в первых работах по родаминам было отмечено, что эти красители переходят в неполярные растворители с образованием бесцветных форм. Для таких неокрашенных форм принимали строение лактона или карбинола, а для окрашенной формы предположено несколько различных структур.

При исследовании переходов родаминов на границе двух несмешивающихся жидкостей было установлено, что соли родаминов значительно лучше растворимы в воде, в то время как свободные основания – в бензоле. Растворимой в бензоле бесцветной форме основания родамина было приписано лактонное строение. Так как бензольные экстракты некоторых сложных эфиров родаминов (родамин 3В) имеют окраску, предположили наличие окрашенной формы основания с хиноидной структурой, поскольку в этом случае невозможно образование лактонной формы.

Вопрос о строении основания родаминовых красителей нашёл отражение в работе Рамар-Лукаса. Путём анализа спектров поглощения установили, что основания родаминов могут быть гидратированные и безводные. Гидратированные основания существуют в двух формах, способных переходить друг в друга. Одна из них - окрашенная - даёт в спирте тот же спектр, что и соответствующая соль или эфир родамина. Поскольку для эфира родамина возможна только хиноидная структура, то подобная структура характерна и для окрашенного гидратированного основания. Другая, бесцветная гидратированная форма, которой автор приписывает строение карбинола, может находиться в эфире или в бензоле. Смесь этих форм может присутствовать в хлороформе. Бесцветным безводным основаниям приписывается лактонная форма.

При экстракции родамина 6G из слабо-щелочных растворов (0,2M KOH) был получен спектр поглощения окрашенного бензольного экстракта с двумя максимумами 460 и 480 нм. Такой спектр резко отличается от спектров поглощения из нейтральных и слабо кислых растворов, а также от спектров поглощения этого красителя в различных растворителях. По мнению авторов, этот спектр принадлежит бензольным экстрактам окрашенных оснований родамина 6G. Родамин 6G в форме такого окрашенного основания можно легко выделить из водного раствора хлорида красителя прибавлением к нему раствора щёлочи. Выпавшее основание, в отличие от самого красителя, хорошо растворяется в неполярных растворителях, образуя нелюминесцирующие оранжево-красные растворы. Это свидетельствует о том, что окрашенное основание родамина 6G является неполярным соединением. Спектры поглощения таких растворов тождественны со спектрами поглощения соответствующих экстрактов из щелочных растворов.

Наряду с окрашенными основаниями родаминов, по мнению этих авторов, в водных растворах и неполярных растворителях существуют различные бесцветные формы их молекул [8]. Спектр поглощения бесцветного бензольного экстракта родамина 6G относят к карбинольным основаниям, а спектры поглощения экстракта из 2M серной кислоты соответствует оксониевой соли родамина 6G.

Для родамина С, имеющего незтерифицированную – COOH группу, было предположено наличие псевдооснования RdOH (где Rd- катион родамина С), структуру которого авторы в своей работе не приводят [9]. При изучении бесцветных форм молекул родамина С было замечено, что форма спектров поглощения бензольных экстрактов из водной, умеренно кислой и щелочной сред практически не изменяется. Это указывает на то, что в экстракты переходят молекулы одного и того же вида, которым приписывают строение лактона родамина С.

Спектр поглощения водного раствора родамина С характеризуется в видимой области одним максимумом при 550 нм. Положение этого максимума не зависит от рН в области от 1 до 12. Считается, что в водных растворах краситель существует в виде однозарядного катиона. В среде 8 - 10 М соляной кислоты окраска раствора родамина С изменяется из малиновой в оранжевую, и максимум спектра поглощения сдвигается в сторону коротких волн, что связано с присоединением протона к одному из атомов азота аминогрупп и с образованием двухзарядного катиона.

Бесцветная лактонная форма ($\lambda_{\text{max}}=316$ нм) в полярных растворителях переходит в интенсивно окрашенный биполярный ион ($\lambda_{\text{max}}=553$ нм). Последний в слабокислой среде (рН=3) может присоединить протон к карбоксильной группе, образованной при раскрытии лактонного цикла, и давать катион RH^+ ($\lambda_{\text{max}}=556$ нм), имеющий почти такой же спектр поглощения, как и R^+ . При возрастании кислотности раствора к катиону RH^+ присоединяется второй протон и образуется RH_2^{2+} ($\lambda_{\text{max}}=494$ нм). Жёлтая окраска концентрированных серноокислых растворов обусловлена присоединением третьего протона с образованием RH_3^{3+} ($\lambda_{\text{max}}=366$ нм). Катион красителя имеет довольно сильную тенденцию к взаимодействию с анионами, присутствующими в растворе, образуя ионные пары и триплеты.

По мнению авторов, в кислой среде присоединение протонов происходит скорее всего к атомам азота, однако экспериментально или теоретически такой механизм подтверждён не был.

Аналогичные исследования электронных спектров поглощения родамина С в кислой и щелочной средах были проведены японскими учёными. В своей работе [10] они предполагали наличие в водном растворе при различной кислотности нескольких протонированных форм, авторы более подробно исследовали ультрафиолетовую часть спектра поглощения родамина С. Было отмечено, что каждой форме соответствует не одна, а несколько полос в спектре поглощения. Протонированной форме родамина С RH_2^{2+} соответствуют две полосы при 280 и 494 нм первая из которых с увеличением кислотности смещается в длинноволновую область, что авторы связывают с протонированием аминогруппы.

В работах [11,12] были подробно изучены кислотно-основные свойства незамещённого родамина. В нейтральной среде незамещённый родамин представляет биполярный ион, в котором отрицательный заряд сосредоточен на остатке карбоксильной группы, а положительный не локализован на каком-либо отдельном атоме, а распределён между обеими аминогруппами и всеми атомами ксантеновой группировки. Под действием

кислот биполярный ион может присоединить к остатку карбоксильной группы один протон с образованием катиона:

Цветность красителя при переходе от нейтральной среды до рН 0,1 не меняется, поскольку присоединение протона к остатку карбоксила не изменяет электронной структуры молекулы.

Ион RNH_2^{2+} незамещённого родамина может получаться лишь в более концентрированных кислотах причём, протонирование может происходить как за счёт неподелённых пар атомов азота аминогрупп, так и кислорода гетероциклической группировки. При этом изменяется электронное строение красителя, приводящее к изменению спектра поглощения раствора.

В других работах так же предполагалось, что протонирование катиона RNH^+ происходит по атому азота аминогруппы. Иной взгляд на механизм протонирования родаминовых красителей изложен в работе Митцеля. Автор ставит под сомнение существование устойчивых многозарядных протонированных форм родаминов в водной фазе. У так называемых протонированных форм не предполагается образование ковалентных связей протонов с атомами азота исследуемых соединений. В кислых средах электронные пары атомов азота лишь выведены из сопряжения электростатическим притяжением протонов. В результате происходит только деформация электронной структуры катиона красителя, приводящая к изменению его спектра поглощения. В подтверждение этого предположения свидетельствует большая скорость реакции протонирования и депротонирования, наблюдаемая на примере родаминов.

Убедительным доказательством электростатического характера связи протонов со свободными электронными парами ауксохромов родаминов является рассмотрение спектров люминесценции протонированных и непротонированных форм красителя. Под воздействием поглощаемого молекулой фотона такая связь, в отличие от ковалентной, может легко рваться. Перераспределение электронной плотности в структуре катиона красителя и переход его в возбуждённое состояние, вызванные поглощением фотона, проявляются как резкое изменение дипольного момента и, следовательно, как изменение

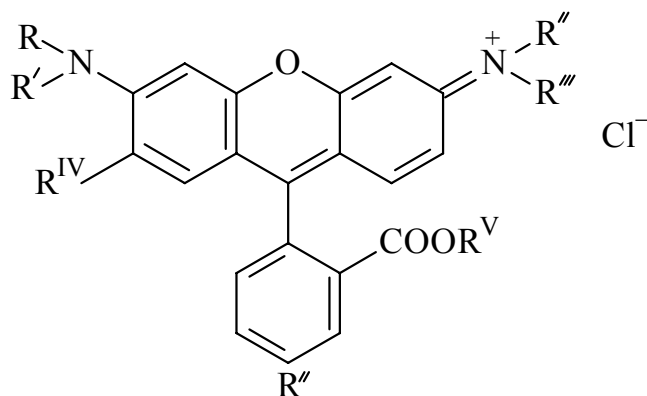
величины электронной плотности у атома азота. Электронный переход поляризован вдоль длинной оси молекулы, соединяющей ауксохромы, в результате при возбуждении электронная плотность смещается в центральную часть молекулы. При этом происходит обеднение электронной плотности у аминогрупп, приводящее к уменьшению её протоноакцепторной способности в возбуждённом состоянии. Молекула становится более слабым основанием, чем невозбуждённая и сможет легко отдать присоединённый протон. В спектрах флуоресценции протонированных форм молекул родаминов были найдены полосы излучения, принадлежащие частично протонированным и непротонированным катионам красителя [6].

При переходе из кислого водного раствора в любой неполярный растворитель протоны легко отщепляются, электронная оболочка красителя приобретает форму, отвечающую минимуму её потенциальной энергии. Поэтому экстракция происходит именно таких энергетически устойчивых однозарядных катионов красителей.

3. Экспериментальная часть

3.1. Исходные вещества и аппаратура

Объектами исследования служили родаминовые красители квалификации ч.д.а., структурные формулы которых имеют вид:



где, R -C₂H₅, R' -C₂H₅, R'' -C₂H₅, R''' -C₂H₅, R^{IV} -H, R^V -H для родамина С;
R -C₂H₅, R' -C₂H₅, R'' -C₂H₅, R''' -H, R^{IV} -H, R^V - C₂H₅ для родамина 6 G;
R -C₂H₅, R' -C₂H₅, R'' -C₂H₅, R''' -C₂H₅, R^{IV} -H, R^V - C₂H₅ для родамина 3В.

Используемые растворы готовили в колбах на 25 мл. Взвешивали точные навески веществ массой по 0,01 г соответствующих родаминов. Растворяли навески в колбах на 100 мл дистиллированной водой с добавлением небольшого количества спирта, отбирали пипеткой по 10 мл полученных растворов и переносили в другие колбы на 100 мл, разбавляли до метки дистиллированной водой. Данную операцию проводили до тех пор, пока не получили растворы с концентрациями родаминов 0,1 мкг/мл. Затем готовили несколько растворов с различными концентрациями в колбах на 25 мл.

Спектры возбуждения флуоресценции и флуоресценции и значения интенсивности флуоресценции измеряли на спектрофлуориметре «Панорама» (НПФ «Люмэкс», г. Санкт-Петербург) и портативном фотометре-флуориметре «Унифот-люм 8С-420».

Спектрофлуориметр «Панорама» работает в области длин волн λ возбуждения 210-500 нм, λ регистрации 300-700 нм. Время выхода на режим составляет менее 30 минут, ширина щели 10 нм, скорость перестройки монохроматоров 50 нм/сек, погрешность установки монохроматоров составляет менее 3 нм, отношение сигнал/шум для комбинационного рассеяния воды на длине волны возбуждения 350 (регистрация 400 нм) при постоянной времени 2 секунды, не менее 200.

Портативный фотометр-флуориметр «Унифот-люм 8С-420» позволяет измерять оптическую плотность, люминесценцию, рассеяние растворов в видимой области спектра.

В состав фотометра входят:

- Оптический кюветный блок
- Блок питания
- Измерительный блок.

Оптический кюветный блок содержит источники излучения, ячейку с исследуемым образцом и фотоприемник. В качестве источников излучения используются полупроводниковые светодиоды, работающие на длинах волн: 470 нм (синий), 505 нм (сине-зеленый), 525 нм (зеленый), 625 нм (оранжевый), 660 нм (красный).

Приемниками излучения служат фототранзисторы. В качестве измерительного блока использован обычный милливольтметр.

Отличительной особенностью данной модели фотометра является схема переключения фотоприёмников, позволяющая поочерёдно измерять интенсивности прошедшего через образец и рассеяного образцом света. В первом варианте прибор работает как флуориметр и нефелометр. Кроме того, при отключенных источниках света прибор работает как люминометр, т.е. измеряет собственную невозбуждённую хемилюминесценцию раствора.

3.2. Спектральные характеристики родаминовых красителей на разных приборах

Проведено сравнительное изучение спектральных характеристик родаминовых красителей на двух приборах: спектрофлуориметре «Панорама» (НПФ «Люмэкс», г. Санкт-Петербург) и портативном фотометре-флуориметре «Унифот-люм 8С-420». На рис. 1-3 представлены спектры возбуждения флуоресценции и флуоресценции родаминов 6G, 3B, C соответственно. Из-за ограниченного набора светодиодов чётко разрешённых спектров возбуждения и флуоресценции на фотометре-флуориметре «Унифот-люм 8С-420» получить не удалось. На спектрофлуориметре «Панорама» нормированные спектры возбуждения и флуоресценции для изученных родаминовых красителей одинаковы по форме и незначительно различаются положением максимума. В табл.1 приведены максимумы спектров возбуждения флуоресценции и флуоресценции родаминовых красителей в водном растворе.

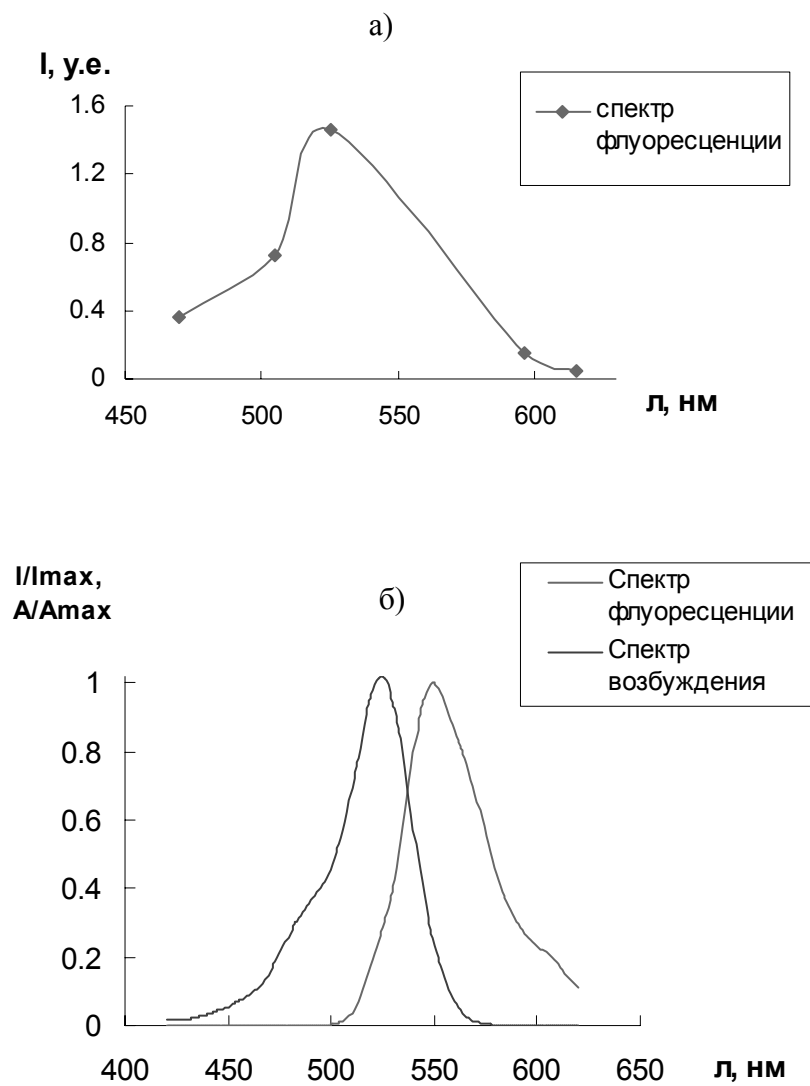


Рис.1. Спектры возбуждения и флуоресценции родамина 6G, зарегистрированные на фотометре-флуориметре «Унифот-люм 8С-420» (а) и на спектрофлуориметре «Панорама» (б)

$C_{\text{Род. 6G}} = 0,16 \text{ мкг/мл}$

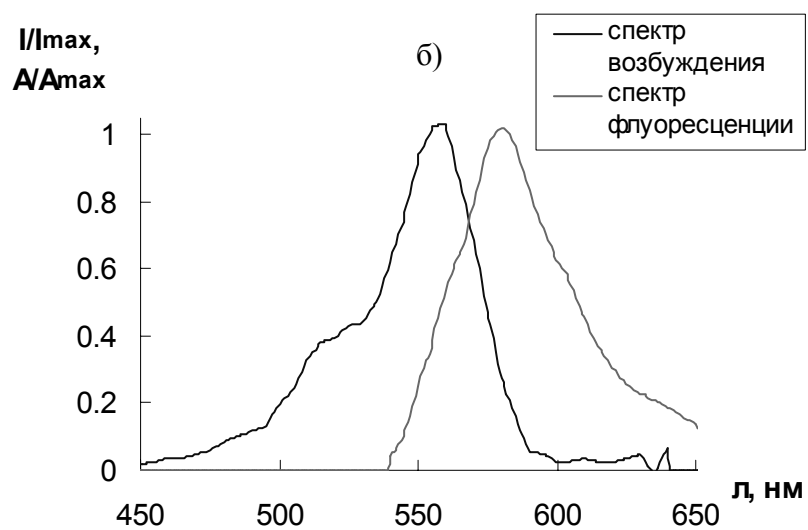
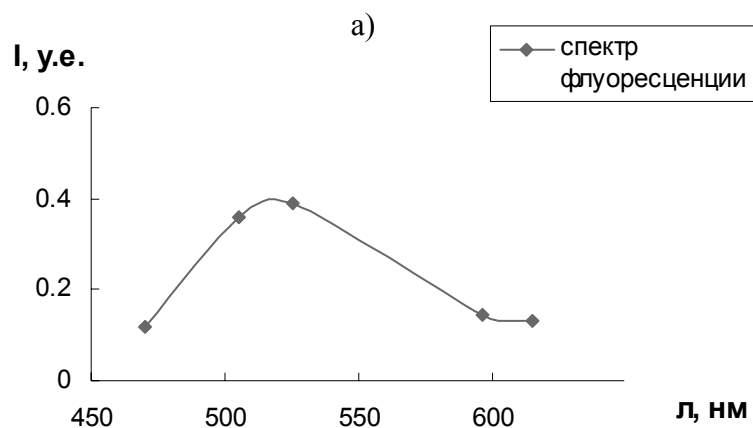


Рис.2. Спектры возбуждения и флуоресценции родамина 3В, зарегистрированные на фотометре-флуориметре «Унифот-люм 8С-420» (а) и на спектрофлуориметре «Панорама» (б)

$C_{\text{Род. 3В}} = 0,16 \text{ мкг/мл}$

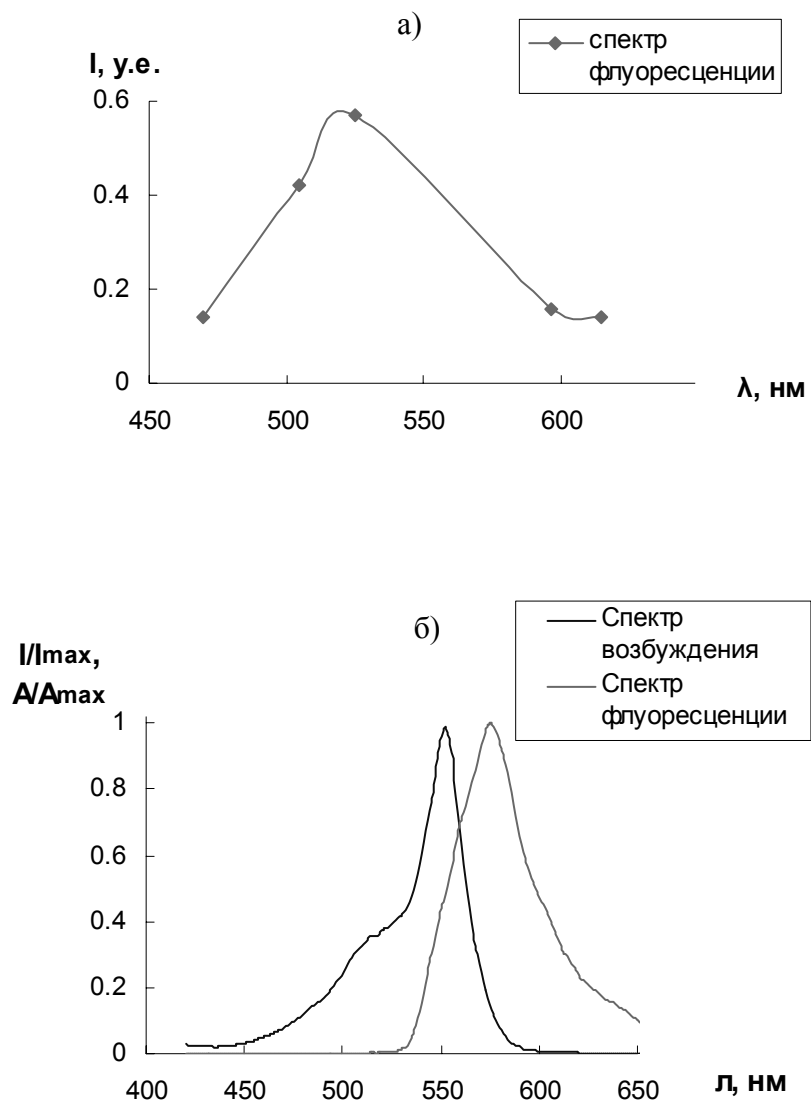


Рис.3. Спектры возбуждения и флуоресценции родамина С, зарегистрированные на фотометре-флуориметре «Унифот-люм 8С-420» (а) и на спектрофлуориметре «Панорама» (б)

$C_{\text{Род. С}} = 0,1 \text{ мкг/мл}$

Таблица 1

Максимумы спектров возбуждения флуоресценции ($\lambda_{\text{в}}$, нм) и флуоресценции ($\lambda_{\text{фл}}$, нм) родаминовых красителей в водном растворе.

C, мкг/мл: 0,1 - родамин С; 0,16 – родамин 6G, родамин 3B

Краситель	Унифот-люм 8С-420	Панорама	
	$\lambda_{\text{фл}}$, нм	$\lambda_{\text{в}}$, нм	$\lambda_{\text{фл}}$, нм
Родамин С	525	550	576
Родамин 6G	525	524	550
Родамин 3B	525	555	580

3.3. Метрологические характеристики определения родаминовых красителей на разных приборах

3.3.1. Воспроизводимость определения

В рамках решения вопроса о получении правильных и воспроизводимых результатов измерений интенсивностей излучения родаминовых красителей в растворе, представляло интерес получение данных о воспроизводимости измеряемого сигнала в широком диапазоне определяемых содержаний.

На рис.4 (а, б) приведены зависимости относительного стандартного отклонения от величины измеряемого сигнала на двух используемых в работе флуориметрах фотометре-флуориметре «Унифот-люм 8С-420» (а) и спектрофлуориметре «Панорама» (б). Как видно из рисунка минимальная погрешность измерения сигнала флуоресценции родамина 6G ($Sr < 0,02$) наблюдается при измерении интенсивности в интервале от 110 до 250 мВ на портативном фотометре-флуориметре «Унифот-люм 8С-420» и от 0,1 до 2 у.е. на спектрофлуориметре «Панорама» ($Sr < 0,04$).

На рис. 5 приведена зависимость относительного стандартного отклонения определения родамина 6G от его концентрации на двух используемых приборах. Как видно из сравнения данных, содержание родамина 6G в растворе можно определять примерно с одинаковой воспроизводимостью на обоих приборах. Полученные зависимости позволяют графически найти нижнюю границу определяемых содержаний. Результаты свидетельствуют, что оба прибора можно эффективно использовать для определения родаминовых красителей в водном растворе.

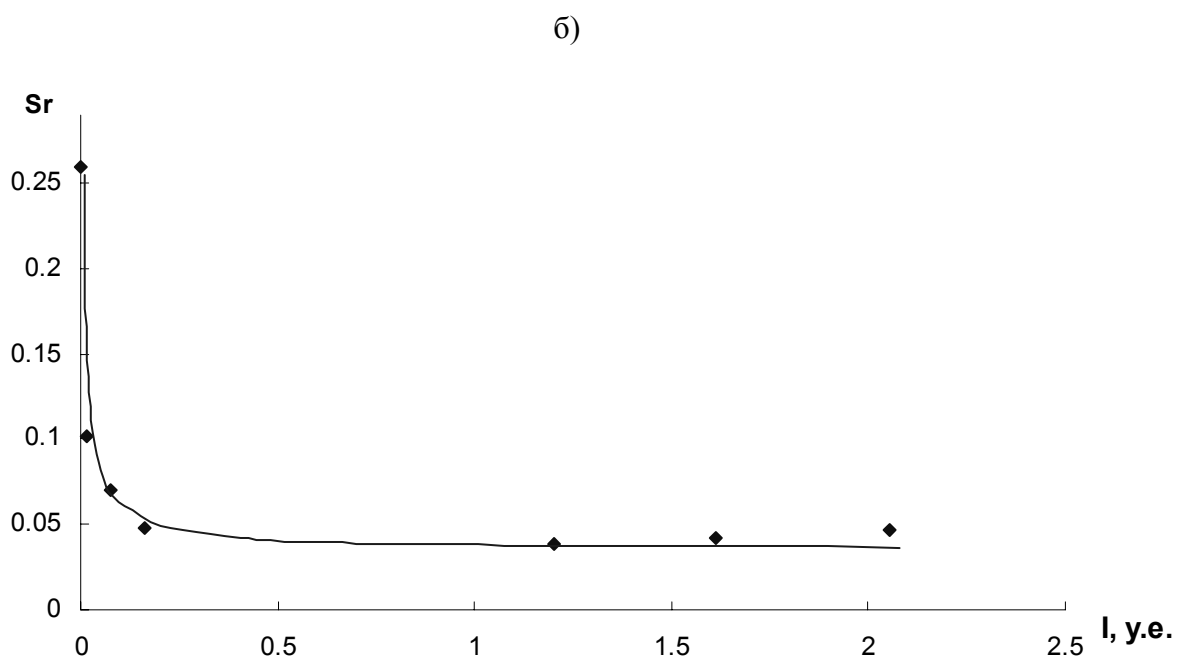
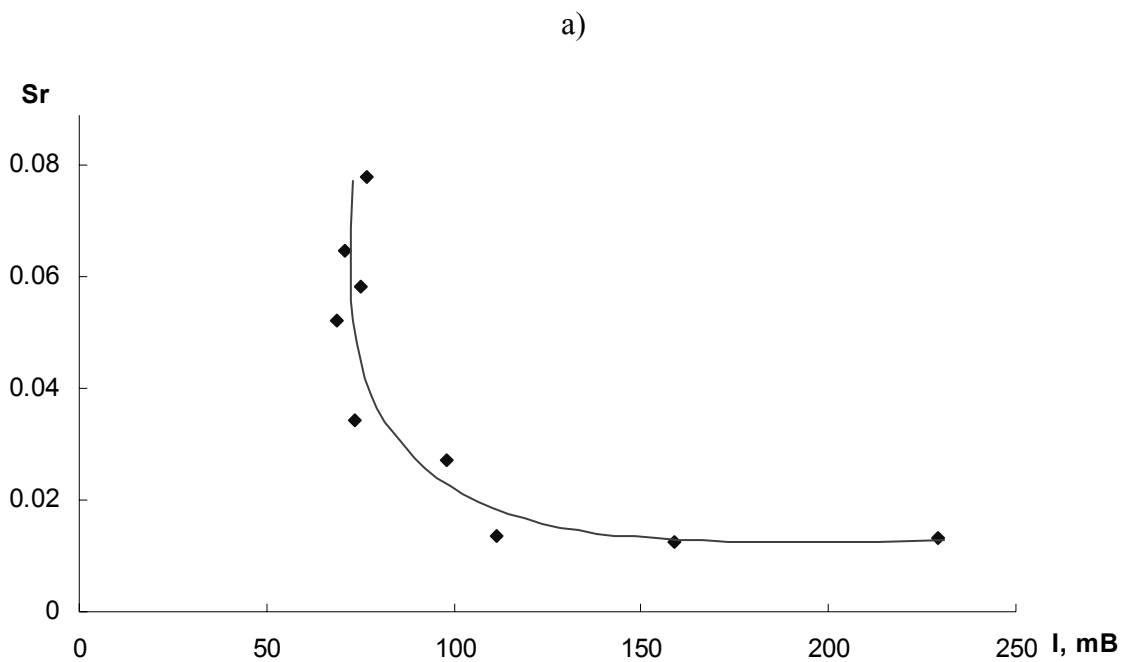


Рис.4. Зависимости относительного стандартного отклонения от величины сигнала для родамина 6G, полученные при помощи фотометра-флуориметра «Унифот-люм 8С-420» (а) и спектрофлуориметра «Панорама» (б)

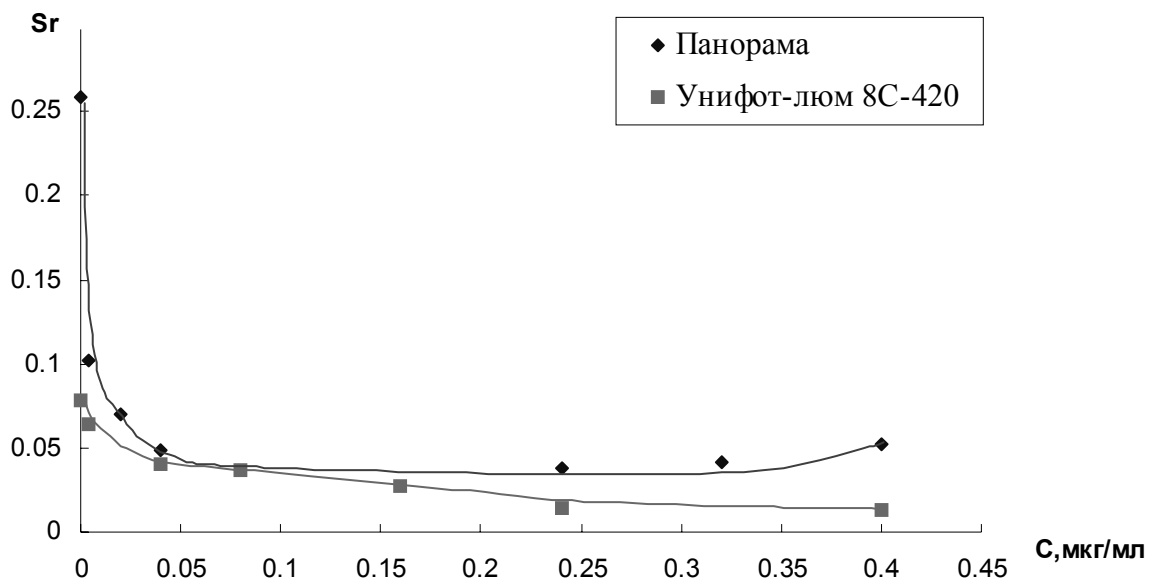


Рис.5. Зависимости относительного стандартного отклонения от концентрации радона ${}^6\text{G}$, полученные при помощи разных приборов

3.3.2. Концентрационные зависимости

Изучены зависимости интенсивности флуоресценции от содержания родаминовых красителей в водном растворе. Измерения проводили с использованием фотометра-флуориметра «Унифот-люм 8С-420» и спектрофлуориметра «Панорама». На рис. 6, 7 представлены градуировочные графики, полученные на двух приборах. Ниже приведены уравнения градуировочных графиков для определения родаминовых красителей ($V=25\text{мл}$):

Краситель	Унифот-люм 8С-420		Панорама	
Родамин С	$I = 72 + 626 \cdot c$	$r = 0,980$	$I = 2 \cdot c$	$r = 0,999$
Родамин 6G	$I = 24 + 1567 \cdot c$	$r = 0,992$	$I = 5 \cdot c$	$r = 0,994$
Родамин 3В	$I = 72 + 195 \cdot c$	$r = 0,988$	$I = 1 \cdot c$	$r = 0,986$

В табл. 2 приведены метрологические характеристики определения родаминовых красителей. Из сравнения метрологических характеристик видно, что аппаратные возможности портативного фотометра-флуориметра «Унифот-люм 8С-420» и спектрофлуориметра «Панорама» различны.

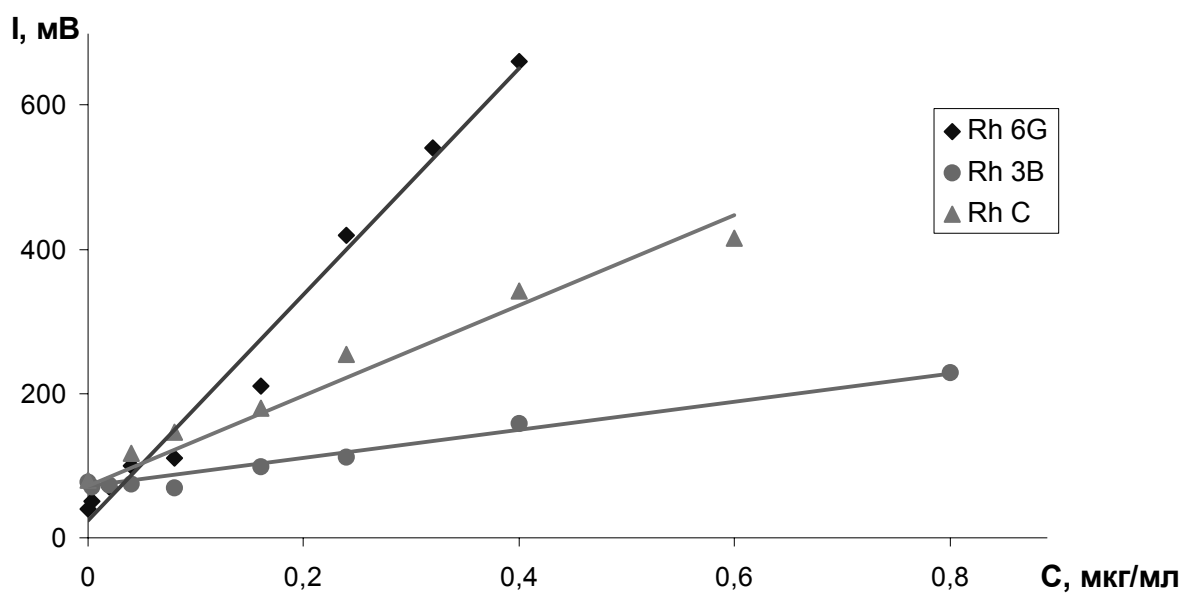


Рис.6. Градуировочные графики для определения родаминовых красителей в водном растворе, полученные при помощи портативного фотометра-флуориметра «Унифот-люм 8С-420»

$$\lambda_{\text{фл}} = 525 \text{ нм}$$

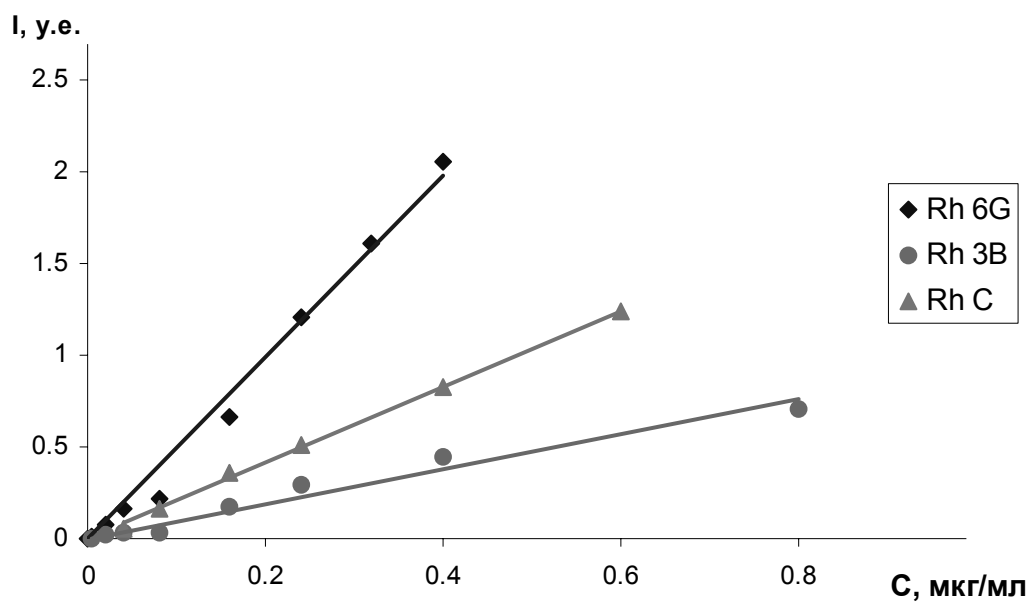


Рис.7. Градуировочные графики для определения родаминовых красителей в водном растворе, полученные при помощи спектрофлуориметра «Панорама»

$\lambda_{\text{фл}}$, нм: Rh 6G - 550, Rh 3B - 580, Rh C - 576

Таблица 2

Метрологические характеристики определения родаминовых красителей

V=25мл, n=3, p=0,95

Краситель	Унифот-люм 8С-420			Панорама		
	Диапазон определяемых содержаний, мкг/мл	C _{min} , мкг/мл	S _r	Диапазон определяемых содержаний, мкг/мл	C _{min} , мкг/мл	S _r
Родамин С	$8 \cdot 10^{-2} - 6 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-2}$	0,04	$6 \cdot 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-1}$	$2 \cdot 10^{-4}$	0,02
Родамин 6G	$3 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	0,07	$4 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0,04
Родамин 3В	$2 \cdot 10^{-1} - 8 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-2}$	0,07	$4 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-1}$	$4 \cdot 10^{-4}$	0,03

4. Выводы

1. Фотометр-флуориметр «Унифот-люм 8С-420» пригоден для измерения флуоресценции растворов. К достоинствам фотометра «Унифот-люм 8С-420» следует отнести: простоту и дешевизну кюветного блока, малые размеры датчика, стабильность показаний во времени, современный дизайн, компактность и малый вес, удобство в эксплуатации.
2. Воспроизводимость результатов анализа, полученных с применением фотометра «Унифот-люм 8С-420», практически не отличается от величин, полученных на спектрофлуориметре «Панорама».
3. Пределы обнаружения и нижние границы определяемых содержаний определяемых компонентов с применением фотометра «Унифот-люм 8С-420», выше примерно на два порядка, по сравнению с определением, выполненным с использованием спектрофлуориметра «Панорама».
4. Методики, выполненные с применением фотометра «Унифот-люм 8С-420», отличаются более узким диапазоном определяемых содержаний.

5. Список использованной литературы

1. Божевольнов Е. А. Люминесцентный анализ неорганических веществ. М.: Изд-во Химия, 1966. 416 с.
2. Гиллем А., Штерн Е. Электронные спектры поглощения органических веществ. М.: Изд-во иностр. лит., 1957. С. 124.
3. de Ment J. // J. Chem. Educ. 1953. №. 30. P. 145.
4. Степанов Б.И. // Журн. физ. химии. 1955. №29. С. 2173.
5. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972. 514 с.
6. Зоров Н.Б. Исследование родаминовых красителей как экстракционно - флуориметрических реагентов на галлий и индий. Дисс. Канд. ... хим. наук. М.: МГУ, 1970. 174 с.
7. Лёвшин Л.В., Митцель Ю.А., Низамов Н. // Журн. прикл. спектроскопии. 1969. Т.2. С. 509.
8. Головина А.П., Митцель Ю.А., Лёвшин Л.В., Бобровская Е.А. // Вестник МГУ. Сер. физ.. 1969. №4. С. 36.
9. Бабко А.К., Чалая З.И. // Журн. аналит. химии. 1962. №17. С. 286.
10. Imai H., Kasagi A. // J. Chem. Soc. Japan. Sec. 1963. №83. P. 1208.
11. Иоффе И.С., Оттен В.Ф. // Журн. общ. химии. 1961. №31. С. 1511.
12. Иоффе И.С., Оттен В.Ф. // Журн. орг. химии. 1965 №1. С. 340.