

# Лекция 20

**Классификация оптических  
методов анализа.  
Абсорбционная  
молекулярная спектроскопия.**

# Требования к методам измерения

1. Высокая точность
2. Более широкий интервал определяемых концентраций
3. Чувствительность
4. Селективность
5. Невысокие финансовые затраты
6. Возможность использовать в серийном аналитическом контроле
7. Возможность применения современной вычислительной техники

# Предел обнаружения

№ п.п.	Метод	Предел обнаружения, моль/л
1.	Титриметрия	$10^{-2}$ - $10^{-6}$
2.	Молекулярная абсорбционная спектрофотометрия	$10^{-5}$ - $10^{-6}$
3.	Молекулярная флуоресцентная спектрофотометрия	$10^{-7}$ - $10^{-8}$
4.	Атомно-абсорбционная спектрометрия	$10^{-6}$ - $10^{-7}$
5.	Атомно-флуоресцентная спектрометрия	$10^{-7}$ - $10^{-8}$
6.	Атомно-эмиссионный	$10^{-5}$ - $10^{-6}$
7.	Нейтронно-активационный	$10^{-9}$ - $10^{-10}$
8.	Потенциометрия с ионселективными электродами (ионометрия)	$10^{-4}$ - $10^{-5}$
9.	Постоянно-токовая полярография	$10^{-5}$ - $10^{-6}$
10.	Квадратно-волновая и дифференциальная импульсная полярография	$10^{-7}$ - $10^{-8}$
11.	Инверсионная вольтамперометрия с твердыми и ртутным пленочным электродами	$10^{-9}$ - $10^{-10}$

# Классификация методов

## Методы анализа

Качественные

Дробный

Системный

Количественные

Физико-химические

Химические

Титрование  
(объемный)

Весовой

Физические

Рентген

Масс-спектрометрия

Оптический

# Физико-химические методы анализа

## Электрохимические

Кулонометрия

Потенциометрия

Кондуктометрия

Прямая  
ионометрия

Титрование

Вольтамперометрия

Полярография

Амперометрическое  
титрование

Инверсионная вольтамперометрия

## Оптические

Поглощение  
света

Абсорбционная  
спектроскопия

Атомно-абсорбционная  
спектроскопия

Излучение

Пламенная фотометрия

Спектральный анализ

Люминесценция

# Общие положения

Оптические методы анализа, основанные на общих закономерностях, связанных с явлением испускания или поглощения электромагнитного излучения атомами или молекулами, что приводит к изменению их внутренней энергии



$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\Delta E = E_1 - E_2$$

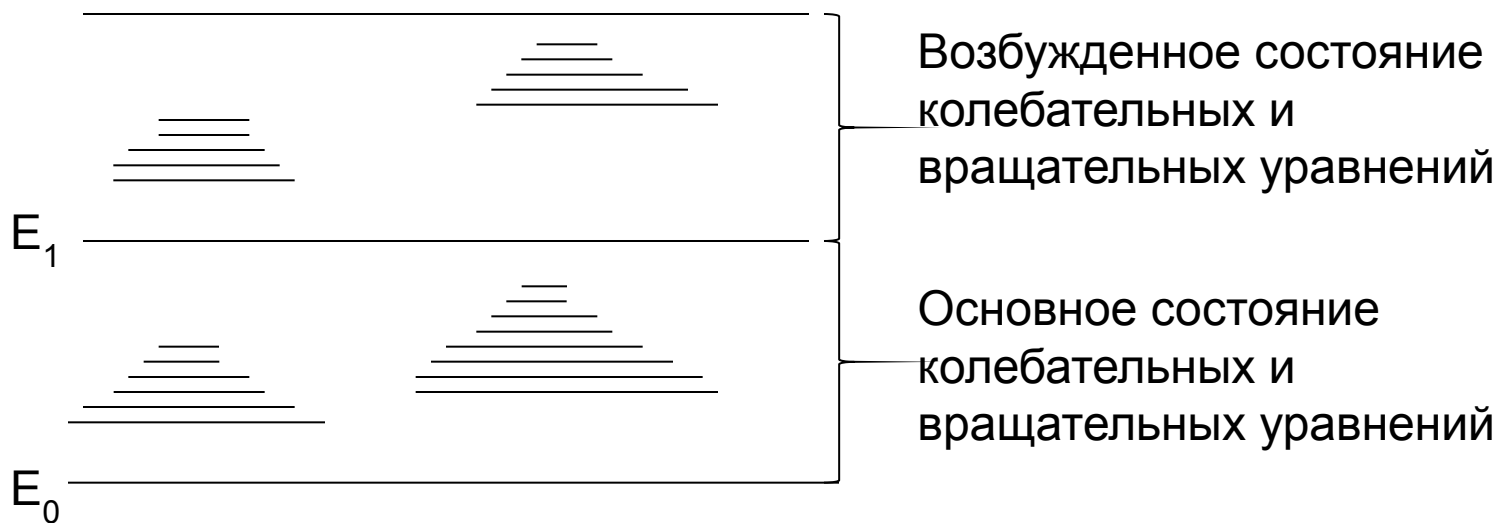
- Если вся энергия этого излучения сосредоточена в достаточно узком интервале длин волн, который можно охарактеризовать значением одной длины волны, то такое излучение и спектральную линию называют **монохроматическим**



- Совокупность длин волн электромагнитного излучения (спектральных линий), относящихся к определенному атому (молекуле) называется **спектром данного атома (молекулы)**.
- Спектр называется **спектром испускания**, если  $E_1 > E_2$
- Спектр называется **спектром поглощения**, если  $E_1 < E_2$

- Переходы и соответствующие спектральные линии, проходящие с основного или на основное состояние называются резонансными
- За единицу измерения длин волн спектральных линий в оптическом диапазоне принят канометр  
(1 км=10<sup>-9</sup> м)

- В случае с молекулами более сложные переходы наблюдаются, чем описаны выше.
- Каждое электронное состояние молекулы связано с большим набором колебательных и вращательных состояний



# Характеристики спектральной линии

## 1. Интенсивность

$$I_{(\lambda_{21})} = \frac{hc}{\lambda_{21}} \beta_{21} N_2 \rho_{\lambda_{21}}$$

$\beta_{21}$  – коэффициенты Эйнштейна, определяющий вероятность электронного перехода из состояния (2) в состояние (1) при взаимодействии частицы с фотоном

$N_2$  – число атомов (молекул) в единице объема в состоянии (2)

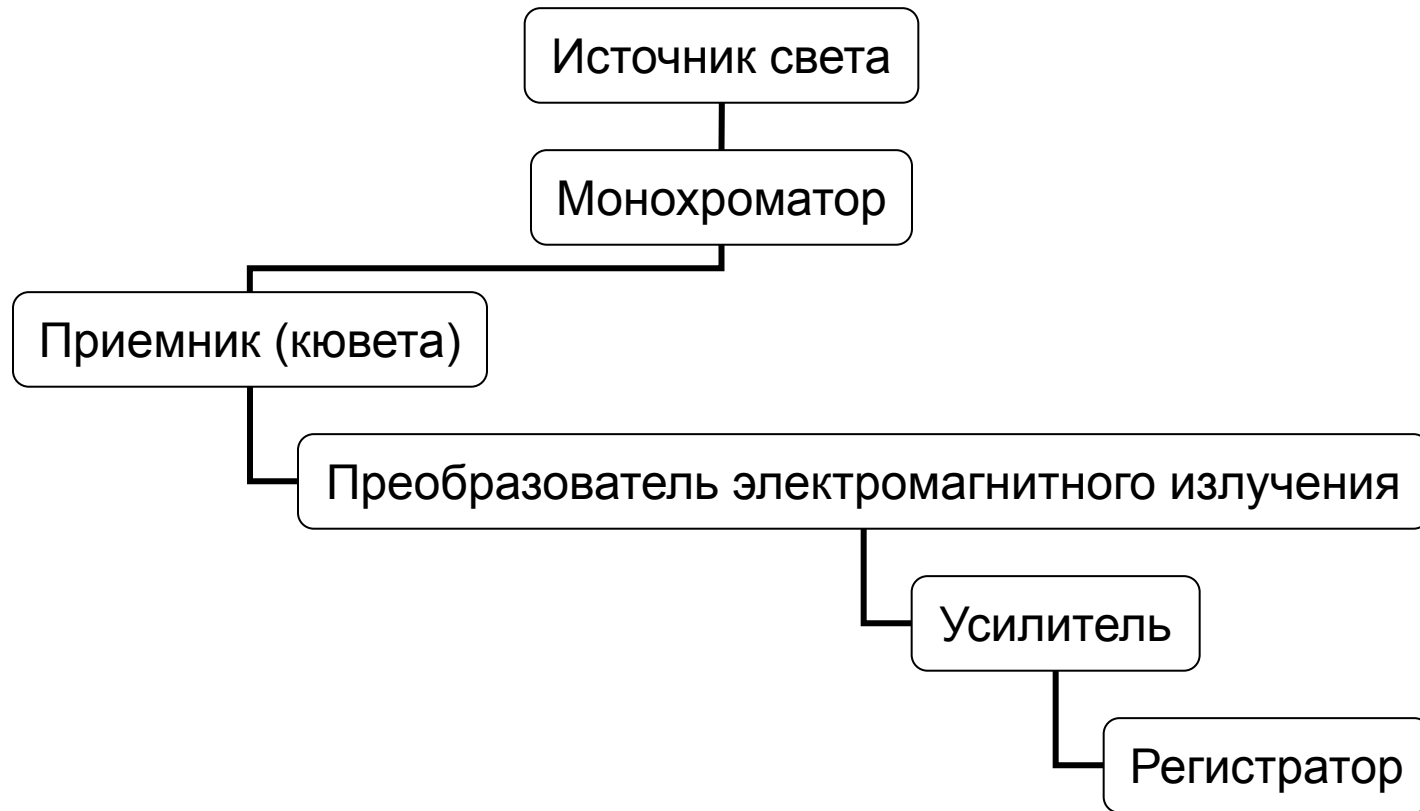
$\rho(\lambda_{21})$  – плотность излучения данной длины волны, т.е. энергия фотонов в единице объема

где

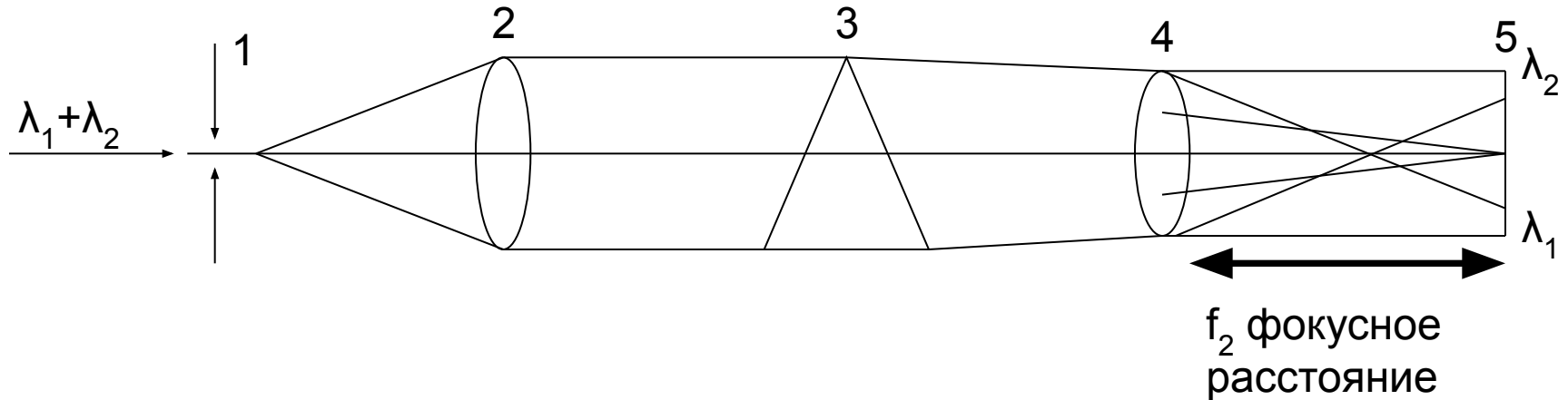
$$\rho_{\lambda_{21}} = n_{\lambda_{21}} \frac{hc}{\lambda_{21}}$$

$n_{\lambda_{21}}$  – число фотонов, длины волны  $\lambda_{21}$

# Общая схема спектрального прибора



# Устройство монохроматора



1 – входная щель;

2 – объектив коллиматора – формирование спектрального неразложенного света и направление диспер. эл-т;

3 – призма – фокусирование пучков;

4 – объектив камеры;

5 – фокальная плоскость объектива коллиматора – формируется монохроматическое изображение

Преобразователем может служить фотоэлемент или фотоумножитель. Фотоэлемент имеет фотокатод, вызывающий в цепи фототок от электромагнитного излучения, который линейно зависит от интенсивности падающего излучения.



# Суть метода абсорбционной спектроскопии (спектрофотометрия)

1. Спектрофотометрический анализ основан на избирательном поглощении раствором электромагнитных излучений различных участках спектра.
2. Количество поглощенной энергии будет пропорционально концентрации поглощаемого вещества в растворе.
3. Каждая однородная среда обладает способностью поглощать излучение определенной длины волны.
4. Для анализа используют окрашенные растворы (органические и неорганические вещества).

# Закон Бугера-Ламберта-Бера (объединенный)

для монохроматического излучения

$$I_1 = I_0 \cdot 10^{-\epsilon C l}$$

$$\lg \frac{I_0}{I_1} = \epsilon C l \quad \text{- оптическая плотность}$$

$I_0$  - интенсивность первоначально падающего потока излучения

$I_1$  – интенсивность потока излучения, прошедшего через вещество

$l$  – толщина поглощающего слоя

$\epsilon$  - коэффициент погашения (молярный коэффициент экстинкции)

- Если  $C$  – весообъемная концентрация ( $\text{г/см}^3$ ), коэффициент называют удельным коэффициентом светопоглощения (удельный коэффициент экстинкции) с соответствующим обозначением  $E_{1\text{ см}}^{1\%}$ .
- Связь между указанными коэффициентами выражается зависимостью:

$$\varepsilon = E_{1\text{ см}}^{1\%} \cdot \frac{M}{10}$$

- где  $M$  – молярная масса определяемого вещества

# Прозрачность или пропускание раствора

$$T = \frac{I_1}{I_0} = 10^{-\epsilon Cl}$$

Величина  $T$ , для слоя  $l=1$  см, называется коэффициентом пропускания

# Связь оптической плотности и пропускания

$$A = \lg \frac{1}{T} = -\lg T$$

# Молярный коэффициент погашения $\epsilon$

[C] – моль/л

[l] – см

При C=1 моль/л, l=1 см

$$\epsilon = A$$

Молярный коэффициент погашения представляет собой оптическую плотность раствора с концентрацией 1 моль/л, помещенного в кювету с толщиной слоя 1 см.

Эта основная характеристика поглощения системы при данной для нее волны

# Методические приемы количественного определения

1. Метод прямых измерений
2. Метод косвенных измерений

Метод прямых измерений использует зависимость аналитического сигнала от природы анализируемого вещества и его концентрации.

$$I=BC$$

I – интенсивность аналитического сигнала

C – концентрация

B - константа

# Методы прямого количественного определения

1. Метод градуировочного графика
2. Метод сравнения
3. Метод добавок



# Метод градуировочного графика

1. Измеряется интенсивность аналитического сигнала и нескольких стандартных образцов и строится градуировочный график.

$$I=f(c)$$

2. Измеряется интенсивность сигнала анализируемой пробы
3. По градуировочному графику находится концентрация анализируемого вещества

# Метод сравнения

Используют для растворов имеющих близкие значения измеряемой величины со значением этой величины стандартного раствора с известной концентрации

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{C_1}{C_x} \qquad C_x = \frac{A_2 C_1}{A_1}$$

$C_1$  - концентрация стандартного раствора

$A_1$  - оптическая плотность этого раствора

$A_2$  - оптическая плотность определяемого раствора

$C_x$  - определяемая концентрация

# Метод добавок

1. Измеряется интенсивность аналитического сигнала пробы
2. В пробу вводится известный объем стандартного раствора до концентрации  $C_{ст}$
3. Снова измеряется интенсивность сигнала

4. Расчет:

$$I_x = AC_x$$

$$I_{x+ст} = A(C_x + C_{ст})$$

$$C_x = C_{ст} \frac{I_x}{I_{x+ст} - I_x}$$

$I_x$  – интенсивность аналитического сигнала пробы

$I_{x+ст}$  – интенсивность после добавки

5. Можно рассчитать графически

# Аппаратура

- Приборы с высокомонохроматизированным потоком излучения (призмные приборы или приборы с дифракционными решетками)
- В качестве монохроматора можно применять светофильтры. Каждый светофильтр характеризуется  $\lambda_{\text{max}}$  и полушириной пропускания.

# Приборы

- Фотометры или фотоколориметры марки ФЭК-М, ФЭК-56, ФЭК-56М (видимая область)
- Спектрофотометры (дальняя УФ, видимая, ближняя ИК) СФ-16, СФ-26 (с ручным регулированием) и другие спектрофотометры непрерывного действия (с автоматическим регулированием)

# Монохроматор

- Основной частью монохроматора является диспергирующая призма (разлагает сплошное излучение в спектр)

# Источник излучения

- Водородная лампа (УФ область 200-250 нм)
- Вольфрамовая лампа (накаливания – видимая и ИК область)
- Дейтериевая лампа (185-200 нм)

# Характеристики

- Спектрофотометры записывают спектры поглощения, пропускания и коэффициент отражения
- Чувствительность  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  моль/л ( $10^{-5}$ - $10^{-6}\%$  для примесей)
- Избирательны
- Погрешность до 5% (относительных)
- Широко применяются для анализа всех объектов



# Методы абсорбционной молекулярной спектрокопии:

- Колорометрия – визуальное сравнение окрасок растворов различных концентраций с помощью несложных приборов. Используют серию стандартных растворов и сравнивают интенсивность их окрасок с интенсивностью окраски исследуемого раствора (в одинаковых условиях)

# Фотоколориметрия:

- Основана на поглощении немонохроматического света проходящего через раствор с помощью фотоэлектроколориметров. Для расчетов используют величину светопропускания

$$A = -\lg T$$

- Монохроматор – светофильтры с  $\Delta\lambda$  более 10 нм

# Спектрофотометрия:

- Измеряется монохроматическое излучение в УФ, видимой, и ИК-областях спектра