

• *Лекции 29-30*

• **ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ**

• **АНАЛИЗА**

План

1. Классификация оптических методов анализа.
2. Молекулярный спектральный анализ УВИ области спектра.
3. Основной закон светопоглощения – закон Бугера (1729), Ламберта (1760) и Бера (1852).
4. Фотометрический анализ.
5. Дифференциальный фотометрический анализ
6. Экстракционно-фотометрический анализ
7. Фотометрическое титрование.
8. Люминесцентный анализ.

1. Классификация оптических методов анализа.

- К оптическим методам анализа относят физико-химические методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом.
- Это взаимодействие приводит к различным энергетическим переходам, которые регистрируются экспериментально в виде поглощения, излучения, отражения и рассеяния электромагнитного излучения.

Оптические методы классифицируются:

- 1) по изучаемым объектам – атомный и молекулярный спектральный анализ;
- 2) по характеру взаимодействия электромагнитного излучения с веществом на:
 - а) атомно-абсорбционный,
 - б) эмиссионный спектральный,
 - в) пламенная фотометрия,
 - г) молекулярный абсорбционный,
 - д) люминесцентный,
 - е) спектральный анализ с эффектом комбинационного рассеяния света,
 - ж) нефелометрия,
- 3) турбидиметрия,
- и) рефрактометрия,
- к) поляриметрия

3) по области используемого электромагнитного спектра:

а) спектроскопия в УФ области в интервале длин волн 200-400 нм и в видимой области в интервале длин волн 400-760 нм,

б) ИК- спектроскопия, изучающая участок электромагнитного спектра в интервале 0,76-1000 мкм (1 мкм= 10^{-6} м).

• 4) по природе энергетических переходов различают следующие спектры:

а) электронные (в УВИ-области) – возникают при изменении энергии электронных состояний частиц (атомов, ионов, радикалов, молекул),

б) колебательные спектры - спектры ИК области и спектры комбинационного рассеяния света, которые возникают при изменении энергии колебательных состояний частиц (двух- и многоатомных ионов, радикалов, молекул, а также жидких и твердых фаз),

в) вращательные спектры охватывают дальнюю ИК и микроволновую область электромагнитного излучения, возникают при изменении энергии вращательных состояний

- Суть оптического метода основывается на взаимодействии вещества со средой, а в качестве среды используют электромагнитные волны оптического диапазона. В результате взаимодействия происходит изменение свойств веществ, вступивших в реакцию.

Применяются два общих способа измерения:

1) На глаз

2) Инструментальный метод

- При взаимодействии вещества с электромагнитными волнами можно зафиксировать следующие изменения:
 - угол преломления, который обусловлен поляризацией молекул вещества;
 - поглощение света веществом;
 - электрическая проводимость, которая может меняться и т. д.

- Есть методы, основывающиеся на поглощении света веществом.

Поглощать свет могут молекулы и ионы.

- колориметрия;
- фотоколориметрия;
- спектрофотометрия (использует весь диапазон э/м волн $\lambda=100 - 100\ 000$ м) получают спектр вещества.

Также может поглощаться атомами вещества – атомноабсорбционный метод.

- Вещества, находящиеся в состоянии плазмы (высокая t), могут сами излучать свет.

Эмиссионный метод.

- флюорометрия;
- люминесцентный метод;
 - Излучать свет могут и отдельные атомы, когда вещество переходит в состояние плазмы (800 – 5000 °С).
- эмиссионный спектральный анализ;
- пламенная фотометрия.
 - **Есть методы, которые основаны на интенсивности проницаемости света.**
- нефелометрия («мутнометрия») – оценивается степень мутности;
- турбодиметрия.

Все оптические методы используют специальные приборы

- источник излучения;
- фокусирующее устройство;
- селектор (преобразователь)
- кювета с изучаемым веществом;
- детектор излучения (глаз, фотоэлемент, фотоэлектронный умножитель);
- блок усиления сигнала;
- регистрирующий или показывающий прибор (самописец).

Источники излучения:

- пламя горелки;
- вольтова дуга;
- лампа накаливания(320-10000);
- натриевые лампы ($\lambda = 585$ нм);
- водородные и дейтериевые лампы (180-320);
- для тепловых волн используются глобары – спрессованный карбид кремния SiC (от 1 мкм и выше);
- для ультрафиолетового (УФ) диапазона используются ртутно-кварцевые лампы (200-500 нм).

- **Фокусирующее устройство.**
- **Селекторы** (преобразователь света)
 - преломляющая призма;
 - обычные светофильтры;
 - призмодифракционные решетки.
- **Кюветы** (например, держатели для вещества)
- **Детекторы излучения**
 - Глаз;
 - фотоколориметр;
 - болометры;
 - фотоэлементы;
 - фотоэлектронные умножители;
 - термоэлементы.

Усилитель сигнала.

Регистратор и анализатор:

- микроамперметр
- вольтметр
- самописцы
- компьютеры с анализаторами.

Характеристика чувствительности.

(Предел чувствительности – предел обнаружения вещества в граммах.)

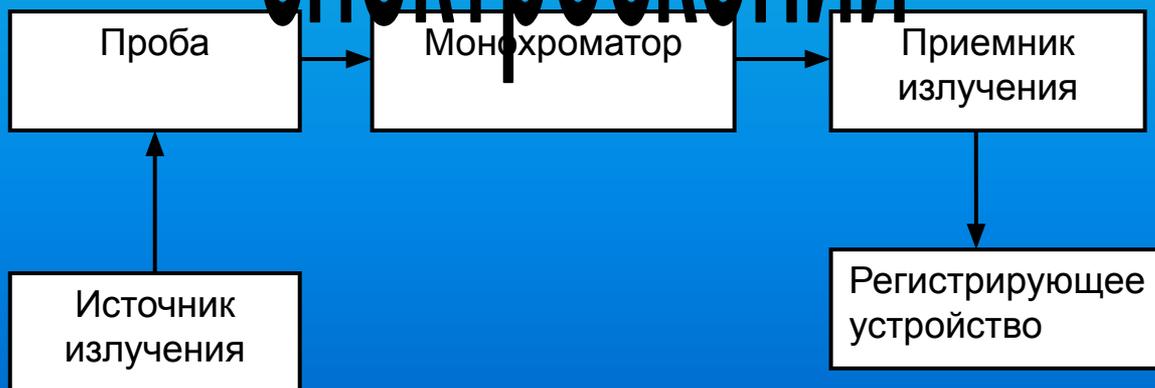
С помощью вышеперечисленных методов анализа можно обнаружить количество вещества:

- при фотометрии $1 \cdot 10^{-6}$ г
- при флюорометрии $1 \cdot 10^{-10}$ г
- при полярографии $1 \cdot 10^{-8}$ г
- при эмиссионном спектральном анализе $1 \cdot 10^{-10}$ г.

Аппаратура в оптической

Принципиальная схема спектрометра

СПЕКТРОСКОПИИ



2. Молекулярный спектральный анализ УВИ области спектра.

Спектр поглощения вещества в видимой области (400-760 нм) и его **цвет**, воспринимаемый человеческим глазом, **связаны** между собой.

Цвет – свойство света вызывать определенное зрительное ощущение в соответствии со спектральным составом отражаемого или испускаемого излучения.

Восприятие цвета определяется особенностью **зрительного ощущения**, которая зависит от спектрального состава излучения, действующего на сетчатую оболочку глаза, и от чувствительности глаза к излучению с различной длиной волны.

Отдельные узкие участки спектра видимого излучения дают цветовое ощущение семи основных цветов (красный, оранжевый, желтый, зеленый, голубой, синий, фиолетовый) и множество их оттенков.

- **Спектр** – (от лат. spectrum – представление) – совокупность различных значений, которые может принимать данная физическая величина. Спектр может быть непрерывным и дискретным.
- Спектры используют как для качественного (идентификация веществ), так и для количественного (определения содержания вещества) анализа.
- Спектральный состав излучения, прошедшего через прозрачную поглощающую среду, изменяется вследствие того, что часть световой энергии с той или иной длиной волны поглощается средой. Т.к. различные в-ва избирательно поглощают свет только определенной длины волны, то и спектральный состав света, прошедшего через разные прозрачные в-ва, оказывается неодинаковым, что и воспринимается человеческим глазом как различие в цвете светопоглощающих веществ.

Таблица 1. Основные цвета видимого спектра (разложение белого цвета в спектр)

| Основной цвет | Длина волны, нм |
|-------------------|-----------------|
| Красный | 760-650 |
| Оранжевый | 650-600 |
| Желтый | 600-560 |
| Зеленый | 560-490 |
| Голубой | 490-450 |
| Синий | 450-420 |
| Фиолетовый | 420-400 |

Цвет вещества (прозрачной светопоглощающей среды), через которое проходит свет, обусловлен его поглощением: цвет в-ва всегда является дополнительным к цвету поглощающего излучения.

- В табл. 2 представлены цвета поглощенного излучения и дополнительные цвета с учетом некоторых цветовых оттенков, и как видно интервалы волн, соответствующие цветам спектра в табл. 1 и 2 несколько различаются.

Таблица 2.

| Дополнительный (кажущийся цвет ра) | Поглощённая часть, нм | Цвет поглощённой части |
|---------------------------------------|--------------------------|------------------------------|
| жёлто-зелёный | 400 – 450 нм | фиолетовый |
| оранжевый | 480 – 490 нм | зелёно-синий |
| красный | 490 – 500 нм | сине-зелёный |
| фиолетовый | 560 – 575 нм | желто-зеленый |
| синий | 575 – 590 нм | жёлтый |
| сине-зелёный | 625 – 750 нм | красный |

- Важнейшей характеристикой является количество поглощённой энергии, которая зависит от концентрации вещества. Интенсивность поглощения света веществом зависит от числа молекул в растворе.
- При проведении количественного анализа оптическими методами часто имеют дело с бесцветными средами, т. е. не поглощающими видимый свет. Тогда при необходимости проводят фотометрическую реакцию, в результате которой получают окрашенные продукты.
- Например, аква-комплексы железа в водном р-ре имеют слабо-желтую окраску, если же к р-ру, содержащему Fe^{3+} , прибавить сульфосалициловую кислоту, то образуются интенсивно окрашенные сульфосалицилатные комплексы железа (III), цвет которых зависит от pH и условий проведения реакции комплексообразования. В результате получают окрашенный р-р, измеряемая интенсивность окраски которого зависит от концентрации образовавшихся сульфосалицилатных комплексов железа (III), т.е. от количества катионов Fe^{3+} в исходном анализируемом р-ре.

Молекулярно-абсорбционный спектральный анализ включает спектрофотометрический и фотоколориметрический виды анализа.

Спектрофотометрический основан на определении спектра поглощения или измерении светопоглощения при строго определенной длине волны, которая соответствует *max* кривой поглощения исследуемого вещества.

Фотоколориметрический анализ базируется на сравнении интенсивности окрасок исследуемого окрашенного и стандартного окрашенного растворов определенной концентрации.

Молекулы вещества обладают определенной внутренней энергией E , составными частями которой являются:

- энергия движения электронов $E_{эл.}$, находящихся в электростатическом поле атомных ядер;

- энергия колебания ядер атомов друг относительно друга $E_{кол.}$;

- энергия вращения молекул $E_{вр}$

и математически выражается как сумма всех указанных выше энергий:

$$E = E_{эл.} + E_{кол.} + E_{вр}$$

При этом, если молекула вещества поглощает излучение, то ее первоначальная энергия E_0 повышается на величину энергии поглощенного фотона, т.е.:

$$E_{\Delta} = E_1 - E_0 = h\nu = hc/\lambda$$

• Чем меньше λ , тем больше частота колебаний ν и, следовательно, больше E , т.е. энергия сообщенная молекуле в-ва при взаимодействии с э/м излучением.

Поэтому, характер взаимодействия лучевой энергии с в-вом в зависимости от λ будет различен.

- Совокупность всех частот (длин волн) электромагнитного излучения называют **электромагнитным спектром**.

Диапазон э/м волн $\lambda=100 - 100\ 000$ м

Интервал длин волн разбивают на области:

| Электромагнитное излучение | Ультрафиолетовая (УФ) | Визуальная (видимая) | Инфракрасная (ИК) |
|----------------------------|-----------------------|----------------------|-------------------|
| $\lambda=100 - 100000$ нм | 100 - 360 | 380 - 760 | 760 - 100000 |

- Энергия, которую сообщают молекуле в-ва излучения УФ- и видимой части спектра, достаточно, чтобы вызвать изменение электронного состояния молекулы. Энергия ИК-лучей меньше, поэтому ее достаточно только для того, чтобы вызвать изменение E колебательных и вращательных переходов в молекуле в-ва.
- Таким образом, в различных частях спектра можно получить различную информацию о состоянии, свойствах и строении в-ва.

3. Основной закон светопоглощения – закон Бугера (1729), Ламберта (1760) и Бера (1852).

- В основе фотометрических измерений и расчетов лежат 2 закона светопоглощения (2 з-на фотометрии).
- Первый закон (Бугера-Ламберта) фотометрии гласит: **доля светового потока, поглощенного однородной средой, прямо пропорциональна толщине поглощающего слоя**
- $\Delta I/I = k_1 l$
- ΔI – поглощенная часть падающего светового потока I ,
- k_1 – коэффициент пропорциональности,
- l – толщина поглощающего слоя.

Второй закон (Бугера-Бера) гласит:

- доля светового потока, поглощенного данным тонким слоем внутри однородной среды, пропорциональна числу светопоглощающих частиц в единице объема, т.е. концентрации

$$\Delta I/I = k_2 c$$

k_2 - коэффициент пропорциональности,
с - концентрация

- Два закона объединяют в один объединенный основной закон светопоглощения **Бугера- Ламберта-Бера-Бернара, который гласит:**

- Растворы одного и того же окрашенного вещества при одинаковой концентрации вещества и толщине слоя раствора поглощают равное количество световой энергии (светопоглощение таких растворов одинаковое).

$$I = I_0 \cdot 10^{-k \cdot c \cdot l}$$

I_0 – интенсивность потока света, направленного на поглощающий раствор,

I – интенсивность потока света, прошедшего через раствор,

k – коэффициент поглощения (экстинкции),

l – толщина слоя раствора,

c – концентрация вещества.

или

$$\lg I/I_0 = k \cdot c \cdot l$$

Величину $\lg I/I_0$ называют оптической плотностью поглощающего вещества и обозначают буквой D или A , тогда

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon c l = k c$$

Отношение интенсивность потока монохроматического излучения, прошедшего через исследуемый раствор I , к интенсивности первоначального потока излучения I_0 называется **прозрачностью** или **пропусканием** раствора и обозначается буквой T :

$$T=I/I_0$$

Это отношение может быть выражено в %.

Величина T , характеризующая пропускание слоя толщиной 1 см, называется коэффициентом пропускания. D и T связаны между собой соотношением $D=-\lg T$ или, если T выражено в %,

$$D=2-\lg T$$

D и T являются основными величинами, характеризующими поглощение раствора данного в-ва с определенной его концентрацией при определенной длине волны и толщине поглощающего слоя.

Величина k зависит от способа выражения концентрации в-ва в растворе и l . Если концентрация выражена в моль/л, а толщина слоя в см, то он называется молярным коэффициентом погашения и обозначается символом ϵ и равен оптической плотности с концентрацией 1 моль/л, помещенной в кювету с толщиной слоя 1 см.

Величина ϵ зависит от:

- природы растворенного в-ва.
- длины волны монохроматического света;
- температуры,
- природы растворителя.

Причины отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера:

1) при высоких концентрациях уменьшается степень диссоциации и наблюдается ассоциация ионов;

2) возможно протекание таких побочных процессов, как гидролиз (протолиз), гидратация (сольватация), комплексообразование, образование промежуточных продуктов и коллоидов;

3) деформация молекул и ионов окрашенных комплексных соединений при высокой концентрации в растворе ионов посторонних электролитов;

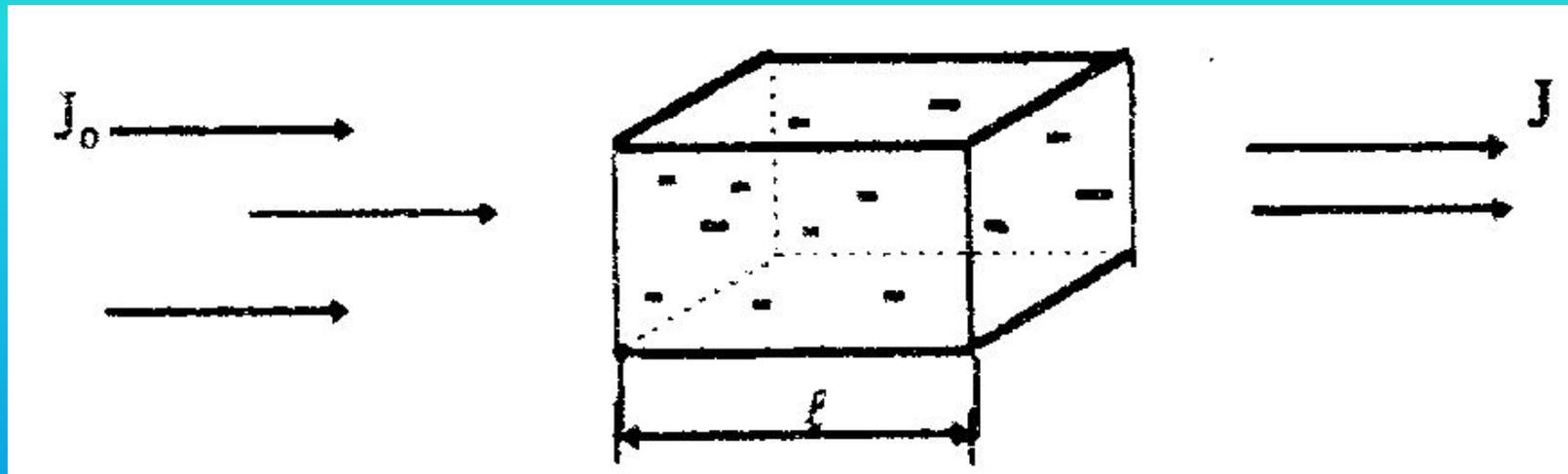
4) изменение концентрации ионов водорода H^+ и, следовательно, pH раствора сильно влияет на устойчивость окрашенных комплексных соединений, поглощающих свет, и может привести к их разрушению или изменению состава внутренней сферы;

5) закон выведен и справедлив только для монохроматического света.

4. Фотометрический анализ

- Фотометрический метод анализа – это анализ, основанный на поглощении света молекулами анализируемого вещества и сложными ионами в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра.
- Для проведения фотометрического анализа определяемый элемент переводят в окрашенное соединение, поглощающее свет. Через раствор с этим соединением пропускают световой поток интенсивностью I_0 (рис. 1), который, при прохождении через поглощающий раствор, разлагается на составляющие:
 - Здесь $I_{\text{отр}}$ – интенсивность светового потока, отраженного от стенок сосуда и поверхности раствора;
 - $I_{\text{рас}}$ – интенсивность светового потока, рассеиваемого частицами вещества;
 - $I_{\text{абс}}$ – интенсивность светового потока, поглощенного (абсорбированного) окрашенным веществом;
 - I – интенсивность светового потока, прошедшего через раствор.

Рис.1. Прохождение светового потока через окрашенный раствор



Таким образом, после прохождения через исследуемый раствор, световой поток будет ослаблен и $I < I_0$.

Отношение I/I_0 показывает, какая доля падающего на раствор светового потока поглощается (абсорбируется) окрашенным веществом (доля рассеянного $I_{\text{рас}}$ и отраженного $I_{\text{отр}}$ света обычно мала и ею пренебрегают). Величину I/I_0 называют светопропусканием T , обратную ей величину – светопоглощением, а десятичный логарифм светопоглощения – оптической плотностью A или D .

- Оптическая плотность связана с концентрацией светопоглощающих частиц в растворе соотношением

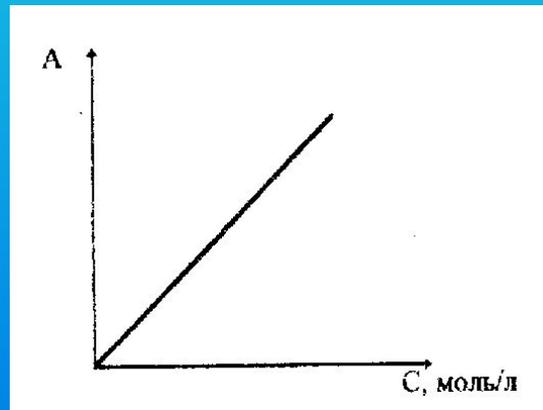
$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot \ell \cdot C, \text{ где } \ell \text{ – толщина поглощающего слоя, см;}$$

C – концентрация вещества в растворе, *моль/дм³* ;

ε – молярный коэффициент светопоглощения, *дм³см⁻¹·моль⁻¹*.

Согласно основному закону светопоглощения или закону Бугера-Ламберта-Бера: оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации светопоглощающего вещества и толщине слоя раствора.

- При графическом изображении зависимости оптической плотности от концентрации при постоянном значении ℓ получается прямая линия (рис. 2), проходящая через начало координат.

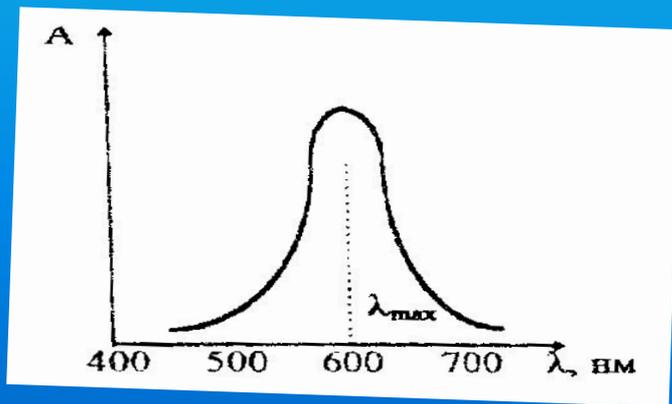


- Рис. 2. Зависимость оптической плотности от концентрации вещества в растворе

В фотометрическом методе анализа используют излучение следующих длин волн:

| Область спектра поглощаемого излучения | Длина волны |
|--|--------------|
| Ультрафиолетовая | 200-400 нм |
| Видимая | 400-750 нм |
| Ближняя инфракрасная | 750-20000 нм |

- При взаимодействии светопоглощающего вещества со световым излучением энергетическое состояние электронов в молекулах (ионах) изменяется. Молекула поглощает часть излучения, поглощенная энергия расходуется для перехода электронов из основных состояний в возбужденные состояния с более высокой энергией. Причем электроны возбуждаются излучением только определенных длин волн, поэтому окрашенные растворы характеризуются избирательным поглощением света. Длина волны, при которой наблюдается максимальное поглощение света веществом, обозначается λ_{max} (см. рис. 3). Эта длина волны является оптимальной для данного вещества и дает возможность провести количественное определение его концентрации с наибольшей чувствительностью и наименьшей погрешностью. При этой длине волны и измеряют оптическую плотность растворов в ходе анализа.



- Рис. 3. Спектр светопоглощения раствора роданида кобальта

- Измерение абсолютного значения оптической плотности

$$A_{\text{абс}} = \lg \frac{I_0}{I}$$

вызывает определенные затруднения. Поэтому обычно измеряют относительное значение оптической плотности:

$$A_{\text{отн}} = A_{\text{иссл}} - A_{\text{сравн.}}$$

то есть разность оптических плотностей исследуемого раствора и раствора сравнения, оптическая плотность которого принята равной нулю. В качестве раствора сравнения используют либо чистый растворитель (например, дистиллированную воду, четыреххлористый углерод, хлороформ, петролейный эфир), либо «холостой» раствор, содержащий все реагенты, используемые в ходе анализа, за исключением определяемого вещества.

- Фотометрический анализ включает следующие методы абсорбционного анализа: колориметрию, фотоэлектроколориметрию, спектрофотометрию.

ВИЗУАЛЬНАЯ КОЛОРИМЕТРИЯ

- Интенсивность окраски растворов можно измерять различными методами. Среди них выделяют субъективные (визуальные) методы колориметрии и объективные, то есть фотоколориметрические.
- Визуальными называют такие методы, при которых оценку интенсивности окраски испытуемого раствора делают невооруженным глазом.
- При объективных методах колориметрического определения для измерения интенсивности окраски испытуемого раствора вместо непосредственного наблюдения пользуются фотоэлементами. Определение в этом случае проводят в специальных приборах — фотоколориметрах, поэтому метод получил название фотоколориметрического.

- К визуальным методам относятся:
 - метод стандартных серий;
 - метод колориметрического титрования, или дублирования;
 - метод уравнивания.
- **Метод стандартных серий.** При выполнении анализа методом стандартных серий интенсивность окраски анализируемого окрашенного раствора сравнивают с окрасками серии специально приготовленных стандартных растворов (при одинаковой толщине слоя).
- **Метод колориметрического титрования (дублирования)** основан на сравнении окраски анализируемого раствора с окраской другого раствора — контрольного. Контрольный раствор содержит все компоненты исследуемого раствора, за исключением определяемого вещества, и все использовавшиеся при подготовке пробы реактивы. К нему добавляют из бюретки стандартный раствор определяемого вещества. Когда этого раствора будет добавлено столько, что интенсивности окраски контрольного и анализируемого растворов уравниваются, считают, что в анализируемом растворе содержится

- **Метод уравнивания** отличается от описанных выше визуальных колориметрических методов, в которых подобие окрасок стандартного и испытуемого растворов достигается изменением их концентрации. В методе уравнивания подобие окрасок достигается изменением толщины слоев окрашенных растворов. Для этой цели при определении концентрации веществ используют колориметры сливания и погружения.
- **Достоинства визуальных методов колориметрического анализа:**
 - — техника определения проста, нет необходимости в сложном дорогостоящем оборудовании;
 - — глаз наблюдателя может оценивать не только интенсивность, но и оттенки окраски растворов.

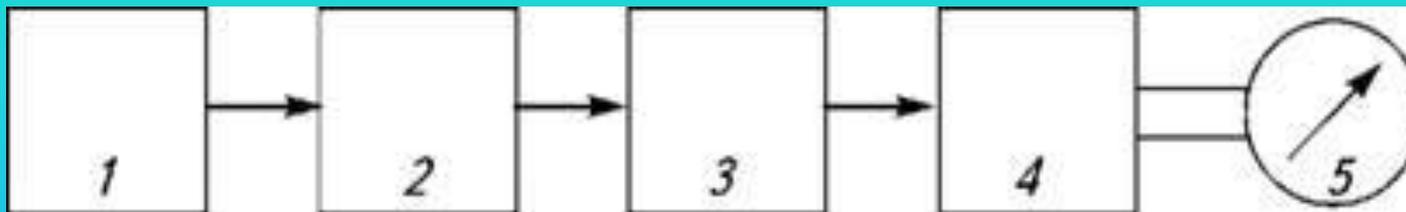
Недостатки:

- необходимо готовить стандартный раствор или серии стандартных растворов;
- невозможно сравнивать интенсивность окраски раствора в присутствии других окрашенных веществ;
- при длительном сравнении интенсивности окраски глаз человека утомляется, и ошибка определения увеличивается;
- глаз человека не столь чувствителен к небольшим изменениям оптической плотности, как фотоэлектрические устройства, вследствие этого невозможно обнаружить разницу в концентрации примерно до пяти относительных процентов.

ФОТОЭЛЕКТРОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

- Фотоэлектроколориметрия применяется для измерения поглощения света или пропускания окрашенными растворами. Приборы, используемые для этой цели, называются фотоэлектроколориметрами (ФЭК).
- Фотоэлектрические методы измерения интенсивности окраски связаны с использованием фотоэлементов. В отличие от приборов, в которых сравнение окрасок производится визуально, в фотоэлектроколориметрах приемником световой энергии является прибор — фотоэлемент.

Рис. 4. Основные узлы приборов для измерения поглощения излучения:



1 — источник излучения; 2 — монохроматор; 3 — кюветы для растворов; 4 — преобразователь; 5 — индикатор сигнала

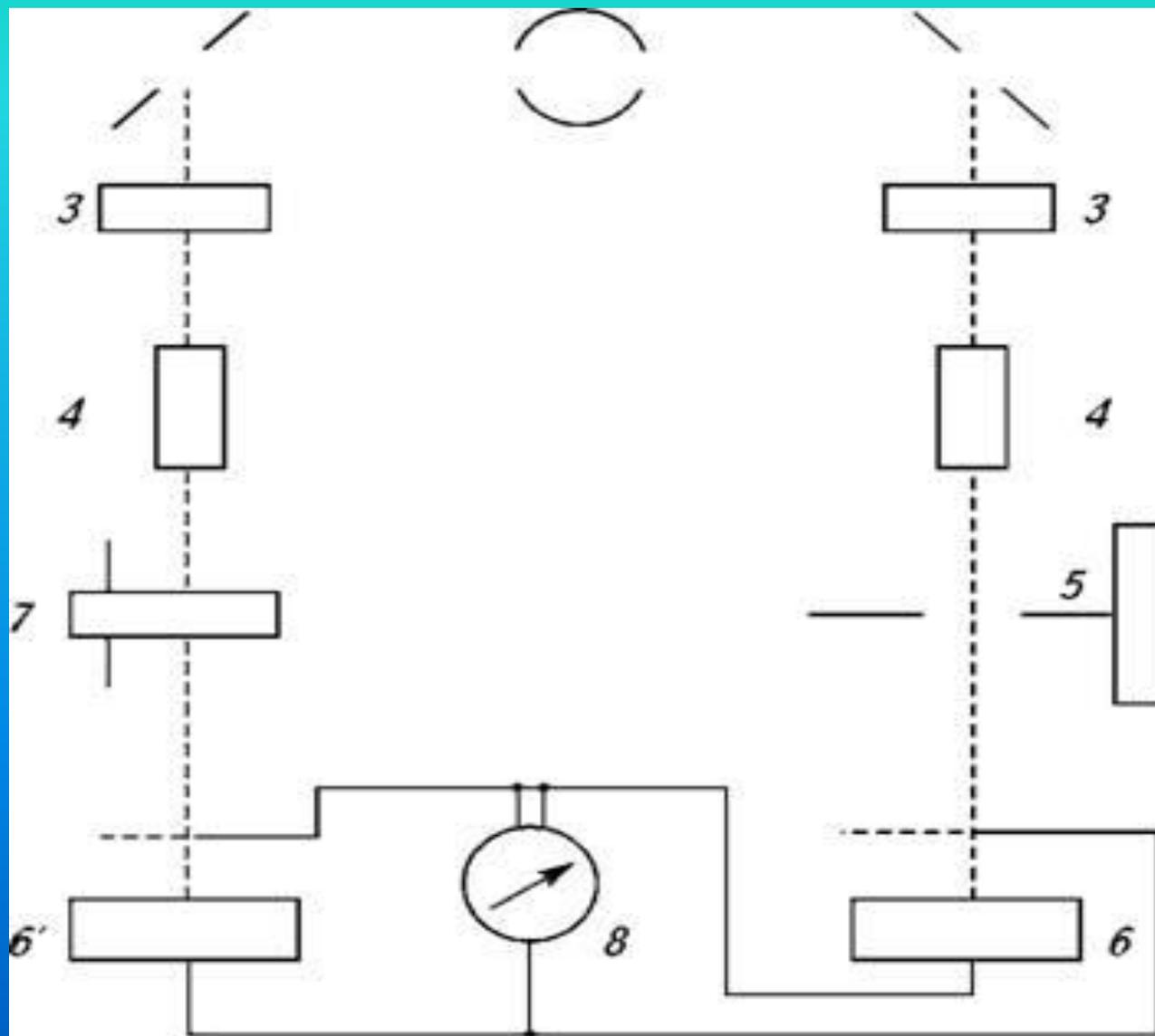
- В этом приборе световая энергия преобразуется в электрическую. Фотоэлементы позволяют проводить колориметрические определения не только в видимой, но также в УФ- и ИК-областях спектра. Измерение световых потоков с помощью фотоэлектрических фотометров более точно и не зависит от особенностей глаза наблюдателя.

Фотоколориметры в зависимости от числа используемых при измерениях фотоэлементов делятся на две группы: однолучевые (одноплечие) — приборы с одним фотоэлементом и двухлучевые (двуплечие) — с двумя фотоэлементами).

Точность измерений, получаемая на однолучевых ФЭК, невелика. В заводских и научных лабораториях наиболее широкое распространение получили фотоэлектрические установки, снабженные двумя фотоэлементами. В основу конструкции этих приборов положен принцип уравнивания интенсивности двух световых пучков при помощи переменной щелевой диафрагмы, то есть принцип оптической компенсации двух световых потоков путем изменений раскрытия зрачка диафрагмы.

Принципиальная схема прибора представлена на рис. 5. Свет от лампы накаливания 1 с помощью зеркал 2 разделяется на два параллельных пучка. Эти световые пучки проходят через светофильтры 3, кюветы с растворами 4 и попадают на фотоэлементы 6 и 6', которые включены на гальванометр 8 по дифференциальной схеме. Щелевая диафрагма 5 изменяет интенсивность светового потока, падающего на фотоэлемент 6. Фотометрический нейтральный клин 7 служит для ослабления светового потока, падающего на фотоэлемент 6.

Рис. 5. Принципиальная схема двухлучевого фотоэлектроколориметра



ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ В ФОТОЭЛЕКТРОКОЛОРИМЕТРИИ

Для определения концентрации анализируемого вещества используют следующие методы:

- 1) молярного коэффициента светопоглощения;
- 2) сравнения оптических плотностей стандартного и исследуемого окрашенных растворов;
- 3) градуировочного графика;
- 4) добавок;
- 5) дифференциальной фотометрии;
- 6) фотометрического титрования.

Метод сравнения оптических плотностей стандартного и исследуемого окрашенных растворов.

- Для определения готовят эталонный раствор определяемого вещества известной концентрации, которая приближается к концентрации исследуемого раствора. Определяют оптическую плотность этого раствора при определенной длине волны $\lambda_{\text{эт}}$. Затем определяют оптическую плотность исследуемого раствора A_x при той же длине волны и при той же толщине слоя. Сравнивая значения оптических плотностей исследуемого и эталонного растворов, находят неизвестную концентрацию определяемого вещества.
- Метод сравнения применим при однократных анализах и требует обязательного соблюдения основного закона светопоглощения.

Метод определения по среднему значению молярного коэффициента светопоглощения.

- При работе по этому методу определяют оптическую плотность нескольких стандартных растворов $A_{\text{ст}}$, для каждого раствора рассчитывают $\varepsilon = A_{\text{ст}} / (l c_{\text{ст}})$ и полученное значение ε усредняют. Затем измеряют оптическую плотность анализируемого раствора A_x и рассчитывают концентрацию c_x по формуле

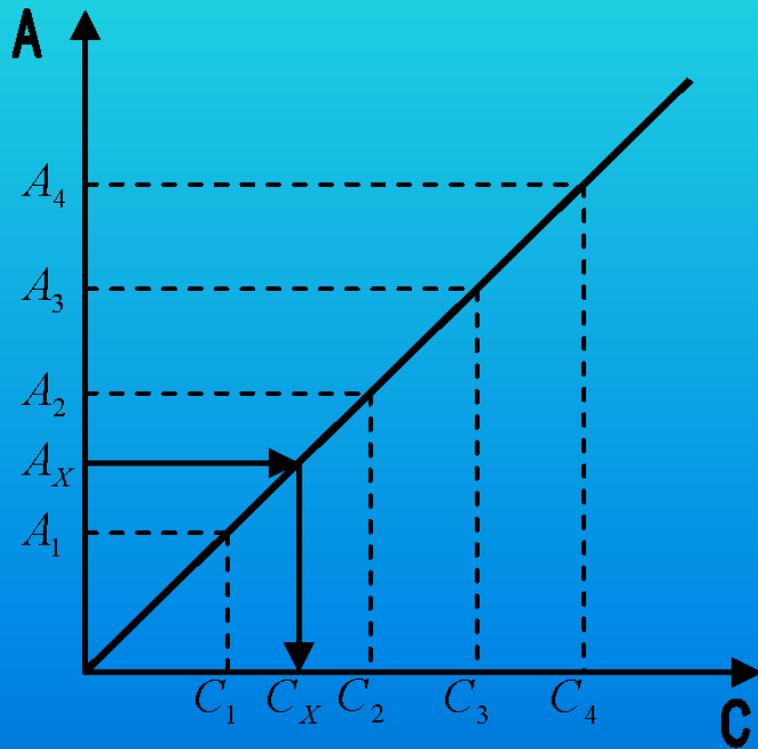
$$c_x = A_x / (\varepsilon l)$$

- Ограничением метода является обязательное подчинение анализируемой системы закону Бугера-Ламберта-Бера, поэтому применяется сравнительно редко.

Метод градуировочного графика.

- Для определения концентрации вещества этим методом готовят серию из 5-8 стандартных растворов различной концентрации. При выборе интервала концентраций стандартных растворов руководствуются следующими положениями:
 - он должен охватывать область возможных измерений концентрации исследуемого раствора;
 - оптическая плотность исследуемого раствора должна соответствовать примерно середине градуировочной кривой;
 - желательно, чтобы в этом интервале концентраций соблюдался основной закон светопоглощения, то есть график зависимости был прямолинейным;
 - величина оптической плотности должна находиться в пределах 0,14- 1,3.
- Измеряют оптическую плотность стандартных растворов и строят график зависимости $A(C)$. Определив A_x исследуемого раствора, по градуировочному графику находят C_x (рис. 6).

Рис. 6. Градуировочный график для определения концентрации вещества в растворе



Метод добавок.

Метод добавок — это разновидность метода сравнения, основанный на сравнении оптической плотности исследуемого раствора и того же раствора с добавкой известного количества определяемого вещества.

Применяют его для устранения мешающего влияния посторонних примесей, определения малых количеств анализируемого вещества в присутствии больших количеств посторонних веществ. Метод требует обязательного соблюдения основного закона свето-поглощения.

Этот метод применяют при анализе растворов сложного состава, так как он позволяет автоматически учесть влияние «третьих» компонентов.

Сущность его заключается в следующем. Сначала определяют оптическую плотность A_x анализируемого раствора, содержащего определяемый компонент неизвестной концентрации c_x , а затем в анализируемый раствор добавляют известное количество определяемого компонента ($c_{ст}$) и вновь измеряют оптическую плотность $A_{x+ст}$.

Оптическая плотность A_x анализируемого раствора равна

$$A_x = \varepsilon l c_x,$$

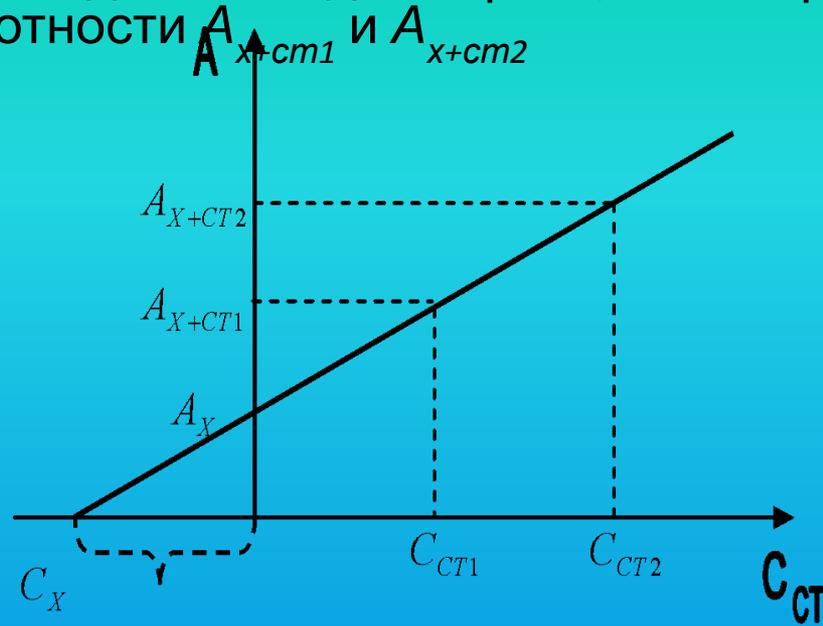
а оптическая плотность анализируемого раствора с добавкой стандартного

$$A_{x+ст} = \varepsilon l (c_x + c_{ст}).$$

Концентрацию анализируемого раствора находим по формуле:

$$c_x = c_{ст} A_x / (A_{x+ст} - A_x).$$

- Метод добавок можно использовать в графическом варианте (рис. 7). Тогда добавку стандартного раствора анализируемого вещества целесообразно делать два раза, измеряя соответствующие оптические плотности A_{x+cm1} и A_{x+cm2}



- Рис. 7. Определение концентрации методом добавок

- В этом случае значение A_x , при котором добавка равна 0, откладывают по оси ординат. По оси концентраций откладывают добавленные концентрации стандартного раствора C_{cm1} и C_{cm2} и находят точки с соответствующими значениями A_{x+cm1} и A_{x+cm2} . Полученные точки соединяют, прямую продолжают до пересечения с осью абсцисс. Отсекаемый на оси концентраций отрезок и является определяемой концентрацией C_x .

Условия фотометрических определений

- Для получения оптимальных результатов при фотометрических измерениях предварительно проводят фотометрическую реакцию, подбирают аналитическую длину волны, концентрацию измеряемого раствора, толщину поглощающего слоя, раствор сравнения (нулевой раствор).
- 1). Выбор аналитической длины волны.
- **Аналитическая длина волны (λ)** – это длина волны, при которой проводят фотометрические измерения. Для выбора λ вначале получают спектр поглощения раствора определяемого в-ва в возможно более широком спектральном диапазоне и измеряют λ , соответствующую max самой интенсивной полосы поглощения. При этой λ проводят последующие измерения.

2). Выбор концентрации измеряемого раствора и толщины поглощающего слоя.

Фотометрические измерения оптимально проводить в интервале измерения оптической плотности A от 0,2 до 0,6. Концентрацию раствора и толщину поглощающего слоя l подбирают так, чтобы значение $A = \varepsilon \cdot c \cdot l$ лежало в интервале от 0,2 до 0,6. Минимальная систематическая ошибка получается если $A = 0,434$, тогда если $A = 0,434$ и $l = 1$ см, то $c = 0,434/\varepsilon$.

- 3). Использование раствора сравнения.

Раствором сравнения может быть или чистый растворитель, если исследуемый раствор состоит только из растворителя и растворенного определяемого вещества, или растворитель, содержащий все те же компоненты и в тех же количествах, что и измеряемый раствор, кроме определяемого вещества.

Все последующие измерения проводят по отношению к раствору сравнения.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ

Это метод фотометрического анализа, в котором определение содержания вещества производят по поглощению им монохроматического света в видимой, УФ- и ИК-областях спектра.

В спектрофотометрии, в отличие от фотометрии, монохроматизация обеспечивается не светофильтрами, а монохроматорами, позволяющими непрерывно изменять длину волны. В качестве монохроматоров используют призмы или дифракционные решетки, которые обеспечивают значительно более высокую монохроматичность света, чем светофильтры, поэтому точность спектрофотометрических определений выше.

Спектрофотометрические методы, по сравнению с фотоколориметрическими, позволяют решать более широкий круг задач:

- проводить количественное определение веществ в широком интервал длин волн (185-1100 нм);
- осуществлять количественный анализ многокомпонентных систем (одновременное определение нескольких веществ);
- определять состав и константы устойчивости светопоглощающих комплексных соединений;
- определять фотометрические характеристики светопоглощающих соединений.

В отличие от фотометров монохроматором в спектрофотометрах служит призма или дифракционная решетка, позволяющая непрерывно менять длину волны. Существуют приборы для измерений в видимой, УФ- и ИК-областях спектра. Принципиальная схема спектрофотометра практически не зависит от спектральной области.

Спектрофотометры, как и фотометры, бывают одно- и двулучевые. В двулучевых приборах световой поток каким-либо способом раздваивают или внутри монохроматора, или по выходе из него: один поток затем проходит через испытуемый раствор, другой - через растворитель.

Однолучевые приборы особенно удобны при выполнении количественных определений, основанных на измерении оптической плотности при одной длине волны. В этом случае простота прибора и легкость эксплуатации представляют существенное преимущество. Большая скорость и удобство измерения при работе с двулучевыми приборами полезны в качественном анализе, когда для получения спектра оптическая плотность должна быть измерена в большом интервале длин волн. Кроме того, двулучевое устройство легко приспособить для автоматической записи непрерывно меняющейся оптической плотности: во всех современных регистрирующих спектрофото-метрах для этой

И одно-, и дулучевые приборы пригодны для измерений видимого и УФ-излучений. В основе ИК-спектрофотометров, выпускаемых промышленностью, всегда лежит дулучевая схема, поскольку их обычно используют для развертки и записи большой области спектра.

Количественный анализ однокомпонентных систем проводится теми же методами, что и в фотоэлектроколориметрии:

- методом сравнения оптических плотностей стандартного и исследуемого растворов;
 - методом определения по среднему значению молярного коэффициента светопоглощения;
 - методом градуировочного графика,
- и не имеет никаких отличительных особенностей.

Фотометрическим методом можно определять также компоненты смеси двух и более веществ.

Эти определения основаны на свойстве аддитивности оптической плотности:

$$A_{\text{см}} = A_1 + A_2 + \dots + A_n$$

где $A_{\text{см}}$ - оптическая плотность смеси;

A_1, A_2, A_n – оптические плотности для различных компонентов смеси.

5. Дифференциальный фотометрический анализ

- В.Г.Беликов, Е.Н.Вергейчик
- Дифференциальная спектрофотометрия – это метод измерения светопоглощения анализируемого раствора по отношению к среде сравнения, оптическая плотность A которой больше нуля.
- Метод используется тогда, когда концентрация раствора большая (десятки %) и оптическая плотность высока.
- Основным достоинством метода является уменьшение ошибки фотометрических определений.

- В аналитической практике наиболее распространен способ измерения A анализируемого раствора по отношению к раствору сравнения, содержащему то же определяемое в-во, что и анализируемый р-р, но с несколько меньшей концентрацией. Тогда измеряемая относительная A равна разности A анализируемого р-ра и A_0 р-ра сравнения.

Сущность метода

Готовят серию (5-10) эталонных растворов определяемого в-ва с различной , точно заданной концентрацией $C_0, C_1, C_2 \dots C_n$. Вначале при выбранной λ в оба канала спектрофотометра помещают одинаковые кюветы с одним и тем же эталонным раствором (C определяемого в-ва = C_0), относительно которого будут проводить последующие измерения, и устанавливают шкалу оптической плотности в положении $A=0$. Затем при той же λ измеряют A_i ($i=1.2.3. \dots n$) каждого эталонного раствора с C_0 и с A_0 (относительно чистого растворителя), после чего находят C_x определяемого в-ва следующими способами:

Расчетный способ

- Согласно закону светопоглощения:

$$A_x = \varepsilon \cdot l (c_x - c_0)$$

$$c_x - c_0 = \frac{A_x}{\varepsilon \cdot l}$$

$$c_x = c_0 + \frac{A_x}{\varepsilon \cdot l}$$

- Если ввести фактор пересчета $F = \frac{1}{\varepsilon \cdot l}$ то:

$$c_x = c_0 + F \cdot A_x$$

F находят по результатам измерений A_i эталонных растворов относительно эталонного раствора с C_0

$$A_i = \varepsilon \cdot l (c_i - c_0)$$

$$F = \frac{1}{\varepsilon \cdot l} = \frac{(c_i - c_0)}{A_i}$$

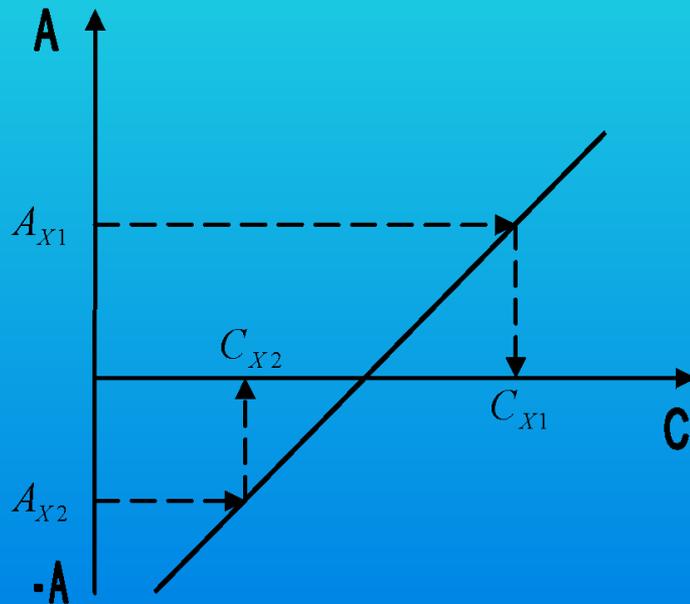
$$\text{Среднее } \bar{F} = \frac{1}{n} \sum \frac{(c_i - c_0)}{A_i}$$

n – число измеренных эталонных растворов.

Способ градуировочного графика

- Для построения градуировочного графика в дифференциально-фотометрическом методе готовят несколько стандартных растворов с концентрациями определяемого вещества меньшими, чем в растворе сравнения, и столько же стандартных растворов с концентрациями большими, чем в растворе сравнения. При измерении оптических плотностей стандартных растворов, концентрация определяемого вещества в которых больше, чем в растворе сравнения ($C_{cp} < C$), полученные значения относительной оптической плотности берут со знаком плюс. Для растворов с концентрацией определяемого вещества меньшей, чем в растворе сравнения ($C_{cp} > C$), полученные значения относительной оптической плотности берут со знаком минус. В последнем случае применяют обратный порядок измерений: анализируемые растворы условно принимают за растворы сравнения, их оптическая плотность $A = 0$, и по отношению к ним измеряют оптическую плотность раствора сравнения.

- По полученным данным строят градуировочный график (рис. 8). Затем измеряют относительную оптическую плотность исследуемого раствора, а неизвестную концентрацию определяемого вещества C_x в этом растворе находят по градуировочному графику.



- Рис. 8. Градуировочный график для определения концентрации вещества дифференциально-фотометрическим методом

6. Экстракционно-фотометрический анализ

- В методе сочетаются экстракция и фотометрия.
- Определяемое вещество, содержащееся в растворе извлекают из раствора с помощью того или иного экстрагента и получают экстракт, который фотометрируют при аналитической длине волны определяемого вещества, перешедшего в экстракт в той или иной химической форме.
- Метод применяют, когда прямое измерение светопоглощения раствора не дает результатов, или когда исходный объект (мази, пасты, суспензии) невозможно фотометрировать.

Данный метод применяют в следующих случаях:

- 1) при определении компонента сложной смеси, когда другие присутствующие в смеси в-ва мешают проведению анализа. Подбирают такой экстрагент, который извлекает из анализируемого р-ра только определяемый компонент, после чего измеряют светопоглощение при λ .
- 2) При определении в-в, малорастворимых в воде, но хорошо растворяющихся в органических растворителях, не смешивающихся с водой, с помощью которых и проводят экстракцию и измерение A в экстракте.
- 3) При определении в-в, содержащихся в анализируемом р-ре в малых концентрациях, недостаточных для измерения их светопоглощения.
- 4) При определении бесцветных в-в, содержащихся в анализируемом р-ре. В этих случаях селективную экстракцию проводят экстрагентом, содержащим такой экстракционный реагент, который образует с определяемым в-вом окрашенный продукт фотометрической реакции, переходящий в фазу экстрагента.

- При использовании метода, необходимо, чтобы степень извлечения определяемого в-ва из исходного раствора экстрагентом была бы количественной, т.е. чтобы в экстракт переходило не менее 99,9 % определяемого в-ва.
- Это достигается путем:
 - а) выбора подходящего экстрагента,
 - б) фотометрической реакции,
 - в) рН,
 - г) введением маскирующих реагентов.

В экстрационно-фотометрическом анализе используют 2 типа фотометрических реакций:

- 1) фотометрические реакции образования окрашенных комплексных соединений металлов.
- В водный р-р, содержащий определяемый катион Me , вводят реагент, образующий с ним окрашенный комплекс. Этот комплекс извлекают подходящим органическим экстрагентом.
- (Например: определение Pb^{2+} в присутствии ряда катионов, реакцией с дитизоном $pH=8,5-11$. Pb^{2+} переходит в дитизонатный комплекс карминово-красного цвета, который затем экстрагируют хлороформом или CCl_4 . После чего проводят измерение A при $\lambda=520$ нм

2) фотометрические реакции образования окрашенных ионных ассоциатов.

- Определяемое в-во переводят в окрашенный продукт, содержащий катионы или анионы относительно большого размера, проводя фотометрические реакции с кислотными или основными красителями.
- Такие реакции – высокочувствительны, образующиеся ионные ассоциаты обладают большой молярной массой и имеют в спектре поглощения интенсивную полосу с высоким

- Например, при экстракционно-фотометрическом определении $Sb(V)$ ее вначале переводят в водном солянокислом р-ре в бесцветный комплексный анион $[SbCl_6]^-$, имеющий большие размеры. При реакции с окрашенным органическим реагентом – кристаллическим фиолетовым, также крупного размера, эти комплексные анионы образуют интенсивно окрашенные ионные ассоциаты $R^+[SbCl_6]^-$ - по схеме:



R^+ - однозарядный катион кристаллического фиолетового.

- Образовавшиеся ионные ассоциаты экстрагируют толуолом и получают экстракт, который фотометрируют при $\lambda=660$ нм.
- Также этим методом, можно определять Fe (III) в присутствии Co (1,1-фенантролин).

Значение метода

- При экстракции малых количеств веществ происходит не только их выделение, но и концентрирование. Поэтому метод имеет важное значение для определения малых количеств примесей.
- Эти методы анализа являются высокочувствительными, быстро развиваются и очень перспективны.

7. Фотометрическое титрование

- Метод фотометрического анализа, основанный на определении конца титрования по резкому изменению светопоглощения титруемого раствора в ТЭ или вблизи ее.
- Аликвотную часть анализируемого р-ра помещают в кювету, через которую проходит монохроматический поток света, попадающий затем на фотоэлемент, и приступают к титрованию. В процессе титрования отмечают значения A .
- Титрование проводят последовательно, измеряя светопоглощение титруемого р-ра при прибавлении к нему титранта при λ , соответствующей максимуму в спектре поглощения, либо продукта титриметрической реакции, либо прибавленного индикатора.

По результатам измерения светопоглощения титруемого р-ра строят кривую титрования в координатах оптическая плотность A – объем прибавленного титранта $V(T)$. Резкий излом на кривой, соответствующий концу титрования, наблюдается редко. Чаще конец титрования находят экстраполяцией линейных участков кривой титрования. Точка пересечения экстраполяционных прямых отвечает концу титрования.

Спектрофотометрическое титрование позволяет быстро, точно и просто выполнять анализ. Относительная ошибка определений $< 0,1\%$. Можно титровать с достаточной точностью разбавленные растворы (10^{-5} моль). При фотометрии используют все многообразие аналитических реакций: кислотно-основные, осаждения, комплексообразования и пр.

Различают 2 варианта фотометрического титрования: титрование без индикатора и с одноцветным или с двухцветным индикатором. Если хотя бы один из компонентов реакции окрашен, то титрование в видимой части спектра можно проводить без индикатора. В этом случае кривые титрования прямолинейны и за конечную точку принимается точка излома. Если ни один компонент реакции не окрашен, то применяют цветной индикатор, изменяющий окраску вблизи точки эквивалентности. При этом кривые титрования нелинейны, и за конечную точку принимают точку перегиба.

- Кривые спектрофотометрического титрования могут быть различной формы. Характер их зависит от того, какие компоненты реакции поглощают при выбранной длине волны.
- В общем случае ход кривой титрования до и после точки эквивалентности зависит от величины $\Delta\varepsilon$:

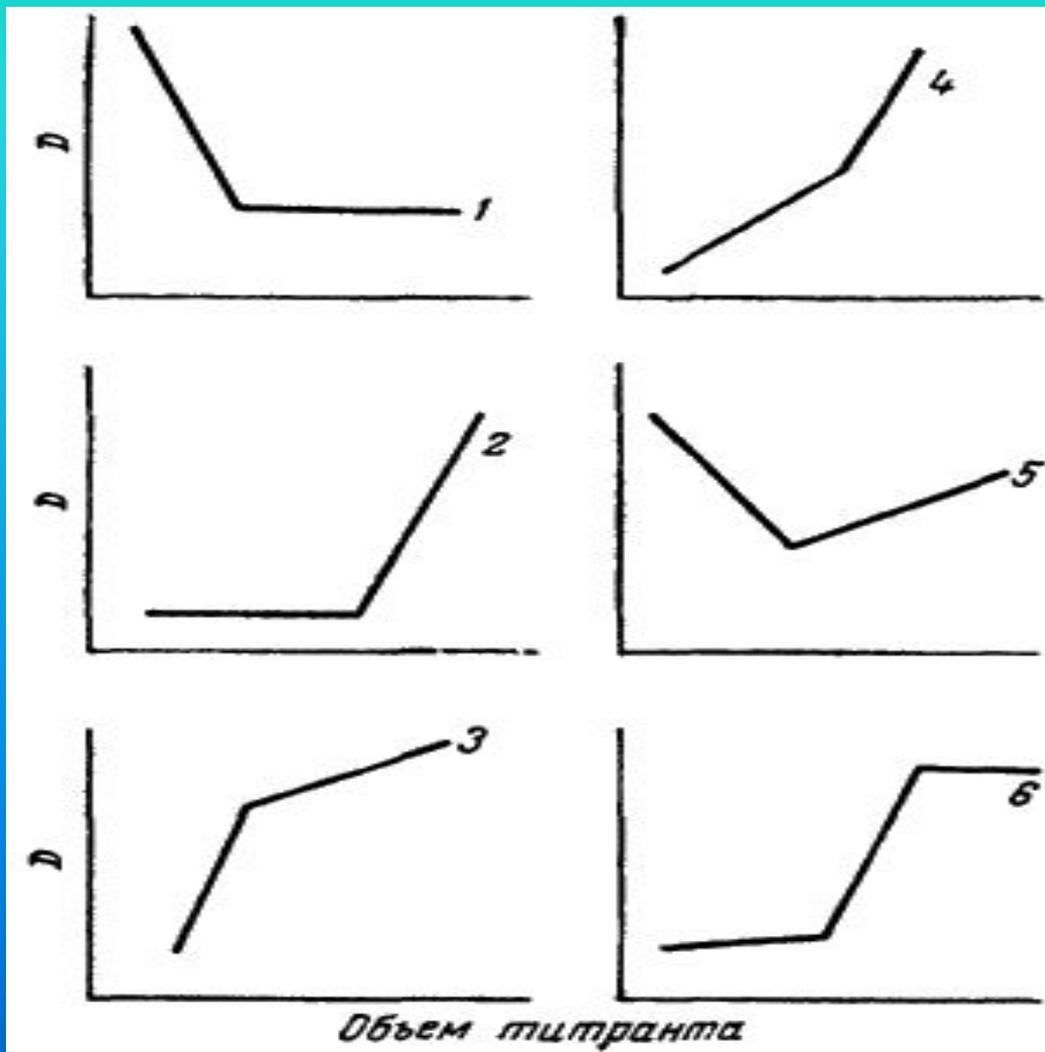
$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{AB} - \varepsilon_B - \varepsilon_A$$

- где ε_{AB} , ε_B , ε_A - молярные коэффициенты поглощения продукта реакции, титранта и определяемого вещества соответственно.

Случаи фотометрического титрования

1). Поглощает анализируемое вещество (А), титрант (В) и продукт реакции (АВ) при данной длине волны не поглощают. По мере уменьшения концентрации определяемого вещества оптическая плотность уменьшается и становится постоянной после точки эквивалентности (рис. 9, кривая 1). Такого рода кривая наблюдается при титровании бихромат-ионов солями железа (II) или мышьяка (III). При $\lambda = 350$ нм поглощают только бихромат-ионы.

Рис. 9. Кривые фотометрического титрования



2). Поглощает продукт реакции (AB), анализируемое вещество (A) и титрант (B) не поглощают.

- Оптическая плотность по мере образования продукта реакции увеличивается. После точки эквивалентности оптическая плотность становится постоянной, т. е. кривая имеет ход, обратный кривой 1. Такого рода кривая наблюдается при титровании соединений железа (II) соединениями кобальта (III). При длине волны 360 нм поглощает только Fe(III).

3). Анализируемое вещество (А) и продукт реакции (АВ) не поглощают, поглощает титрант (В).

- Оптическая плотность до точки эквивалентности остается постоянной и увеличивается после нее по мере накопления в растворе избытка титранта (рис. 9, кривая 2).
- Такого рода кривая наблюдается при титровании соединений мышьяка (III) солями церия (IV).
- При длине волны 320 нм поглощает только церия (IV).

4). Поглощает продукт реакции (AB) и титрант (B), анализируемое вещество (A) не поглощает.

- Характер кривой титрования зависит от того, что поглощает в большей степени: продукт реакции или титрант.
- а). Продукт реакции поглощает больше, чем титрант $\epsilon_{AB} > \epsilon_B$. В процессе титрования оптическая плотность увеличивается по мере накопления продукта реакции. После точки эквивалентности оптическая плотность возрастает по мере накопления титранта (рис. 9, кривая 3).
- б). Титрант поглощает больше, чем продукт реакции $\epsilon_{AB} < \epsilon_B$. В процессе титрования оптическая плотность увеличивается по мере накопления окрашенного продукта реакции. После точки эквивалентности более резкое возрастание светопоглощения по мере накопления титранта (рис. 9, кривая 4).

5). Поглощает анализируемое вещество (А) и титрант (В), продукт реакции (АВ) не поглощает.

В процессе титрования по мере уменьшения анализируемого вещества оптическая плотность уменьшается.

После точки эквивалентности наблюдается увеличение светопоглощения по мере накопления избытка титранта (рис. 9, кривая 5).

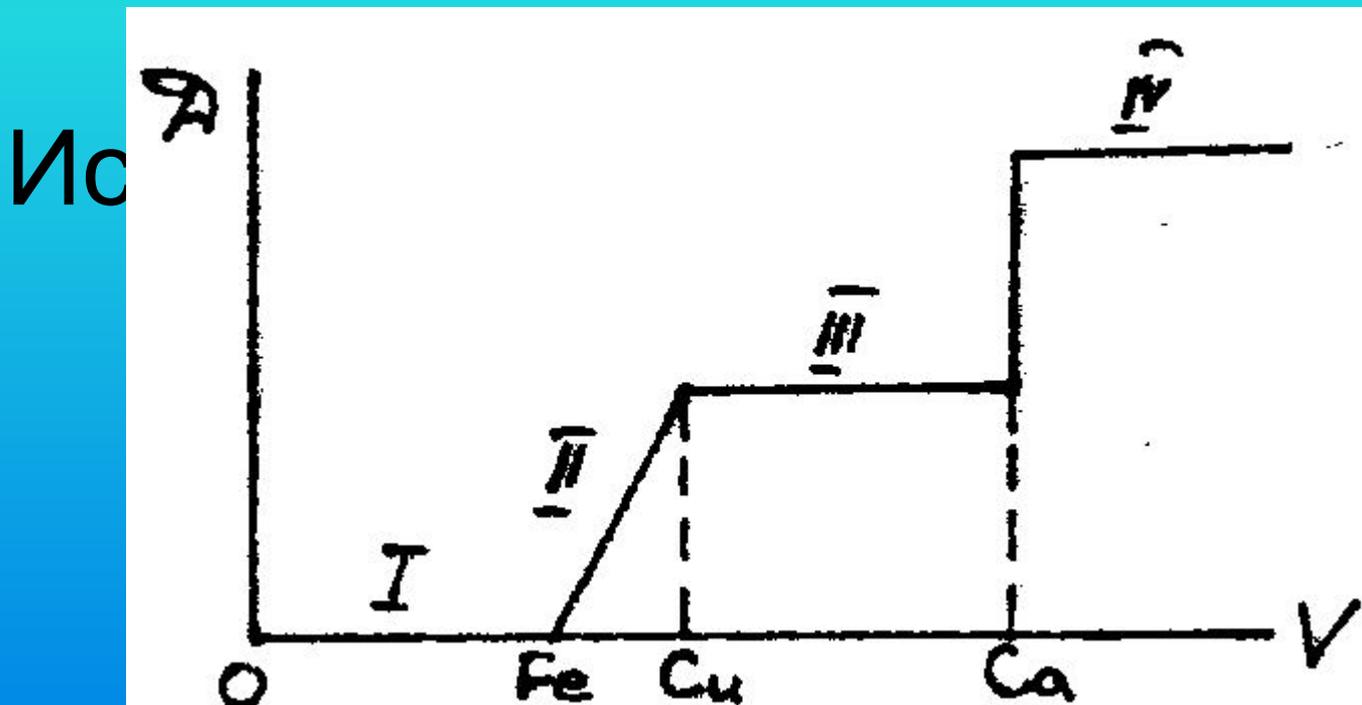
6). Поглощают все три компонента: анализируемый продукт (А), титрант (В) и продукт реакции (АВ).

Светопоглощение раствора после достижения точки эквивалентности определяется избытком титранта.

При раздельном титровании смеси кривая титрования будет иметь несколько изломов, число которых соответствует числу компонентов смеси.

Пример. Анализ смеси Cu - Ca - Fe. Титрование ЭДТА.

На рис.10 приведена кривая титрования, на которой заметны прямолинейные участки.



ob.php?id

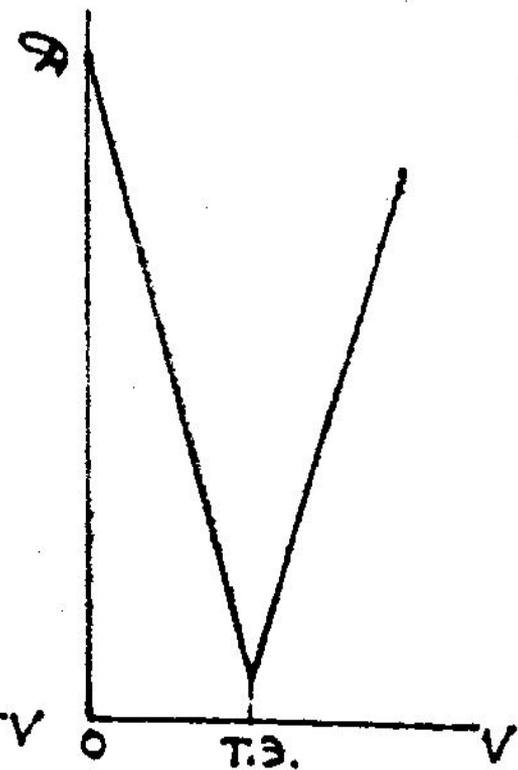
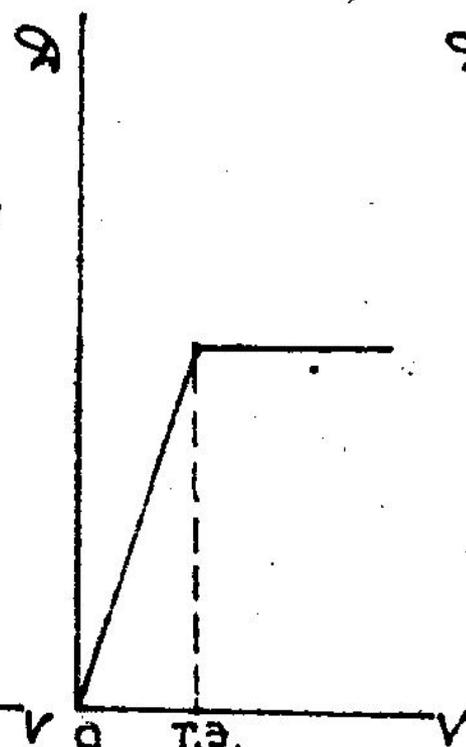
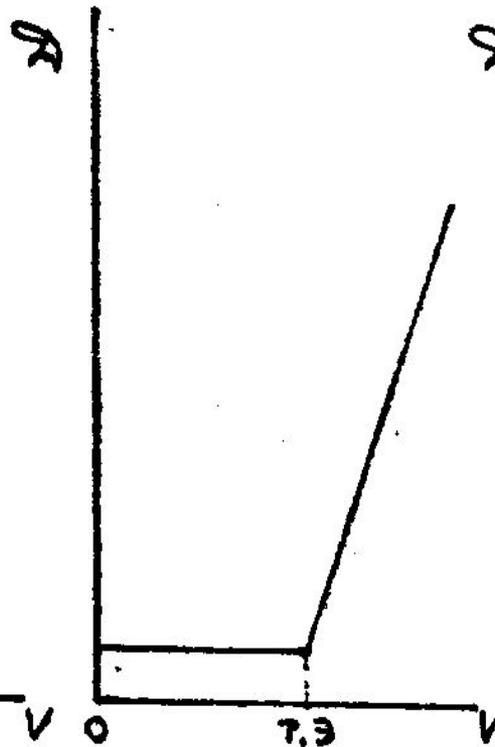
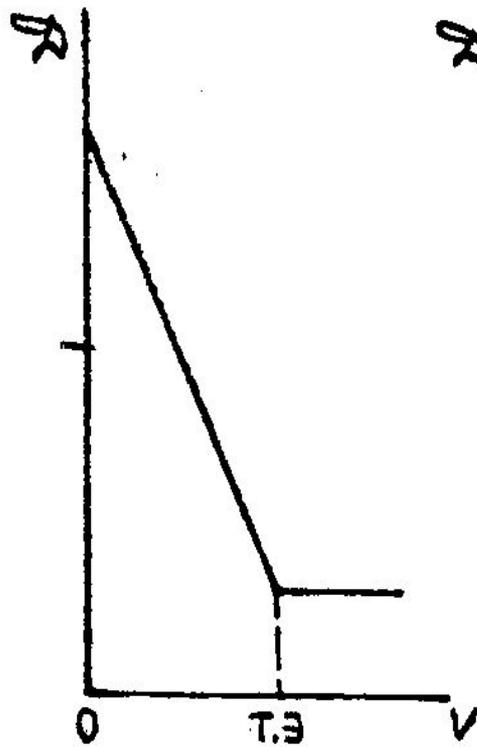
- Фотометрическое титрование часто обеспечивает более точные результаты, чем прямой фотометрический анализ, так как для определения конечной точки объединяются данные нескольких измерений.
- Кроме того, при фотометрическом титровании присутствием других поглощающих веществ можно пренебречь, поскольку измеряется только изменение оптической плотности.

$$4) \quad \varepsilon_x > 0 \\ \varepsilon_R = \varepsilon_n = 0$$

$$5) \quad \varepsilon_R > 0 \\ \varepsilon_x = \varepsilon_n = 0$$

$$6) \quad \varepsilon_n > 0 \\ \varepsilon_R = \varepsilon_x = 0$$

$$7) \quad \varepsilon_R > 0 \\ \varepsilon_x > 0 \\ \varepsilon_n = 0$$



Основы теории атомных и молекулярных спектров

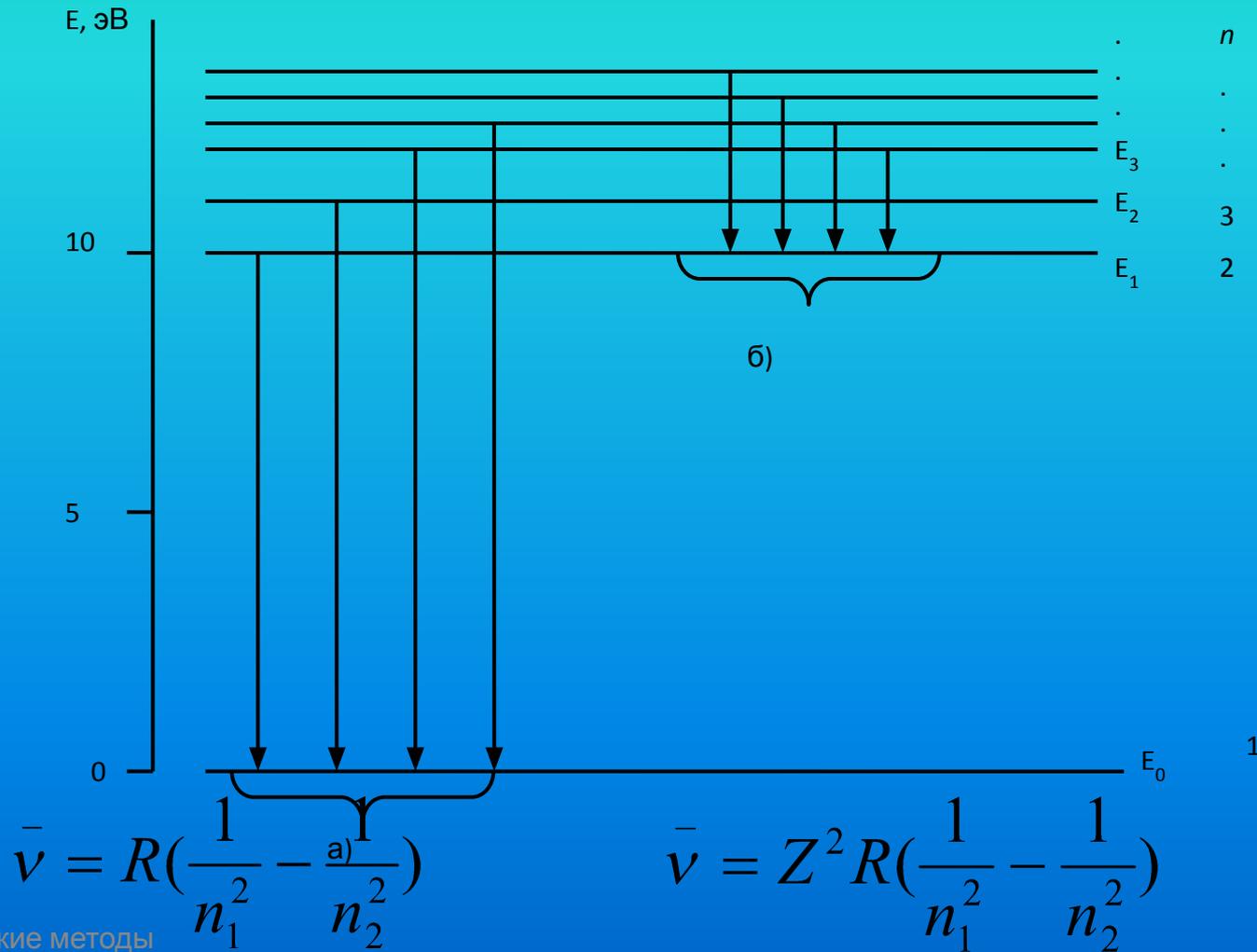
Методы атомной спектроскопии основаны на явлениях **поглощения и испускания** света свободными атомами, а также их **люминесценции**.

При использовании **излучения УФ- и видимой** области спектра возбуждаются **валентные**, а **рентгеновской - внутренние** электроны атомов.

Линейчатые спектры обусловлены процессами возбуждения электронов свободных атомов и одноатомных ионов.

Число спектральных линий в линейчатом спектре определяется числом возможных электронных переходов в атоме.

Структура уровней и спектр атома водорода.



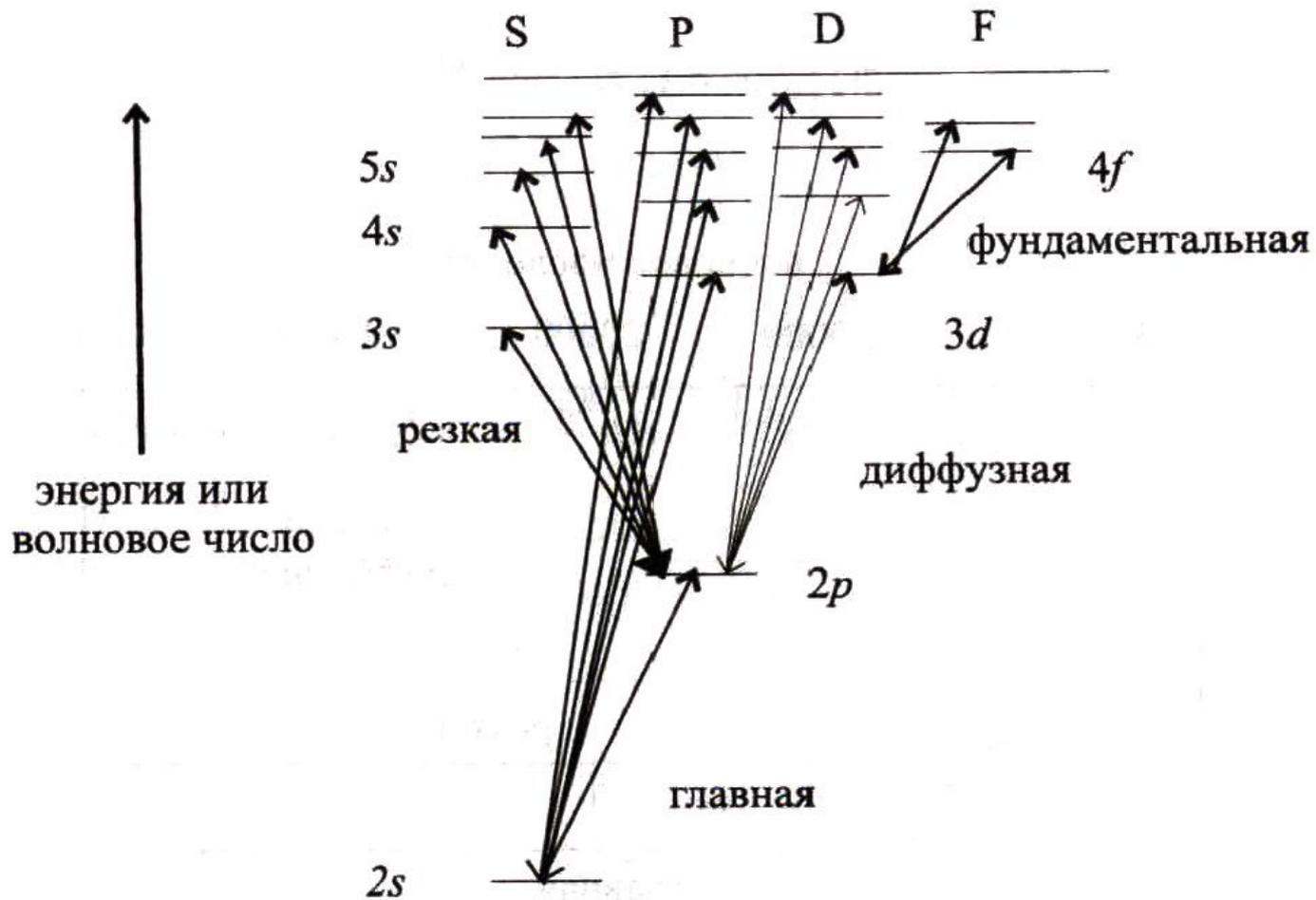
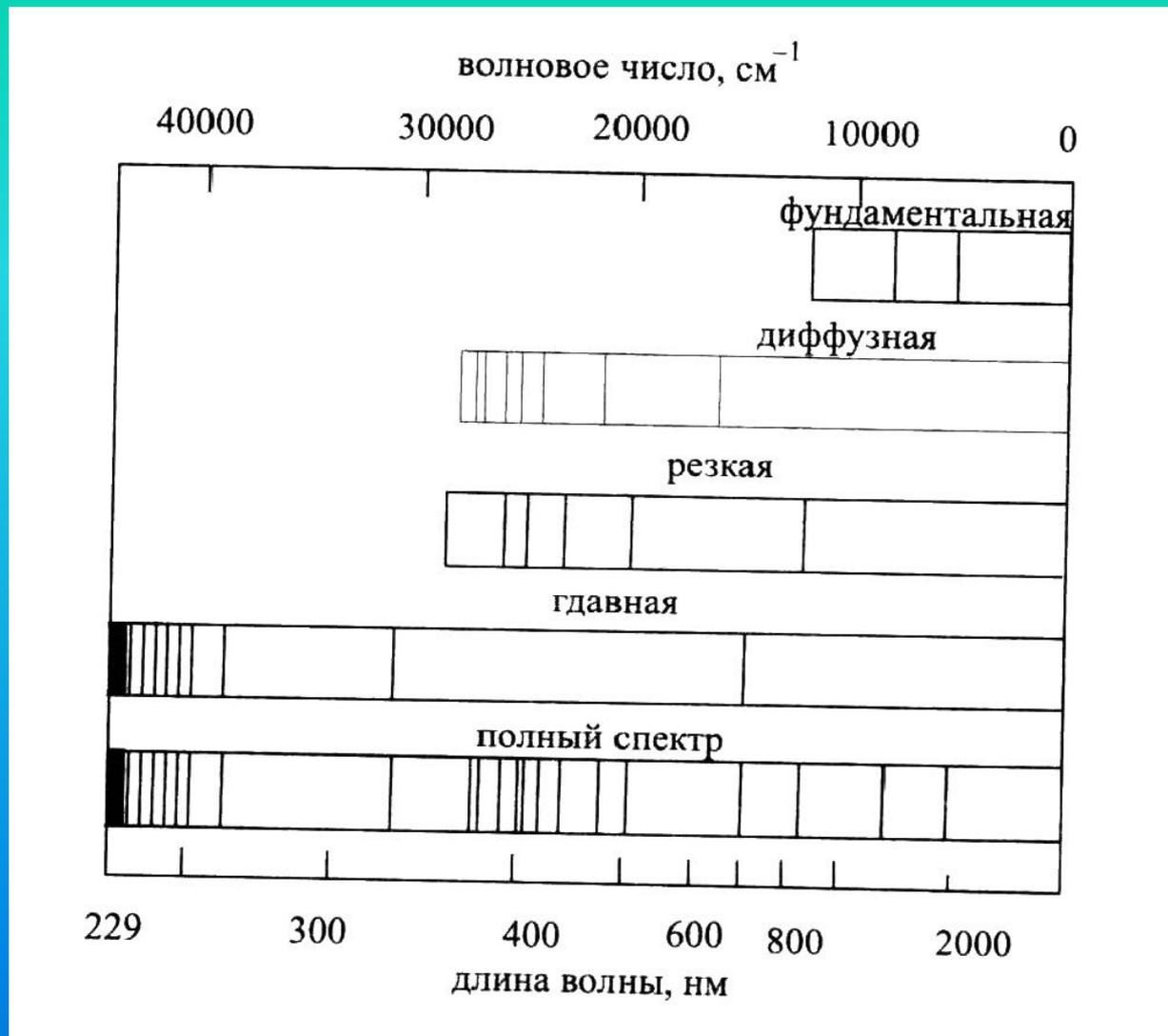


Схема электронных переходов в атоме ЛИТИЯ.

Оптические методы
анализа объектов
окружающей среды и
пищевых продуктов



Серийная структура атомного спектра в атоме лития.

Оптические методы
анализа объектов
окружающей среды и
пищевых продуктов

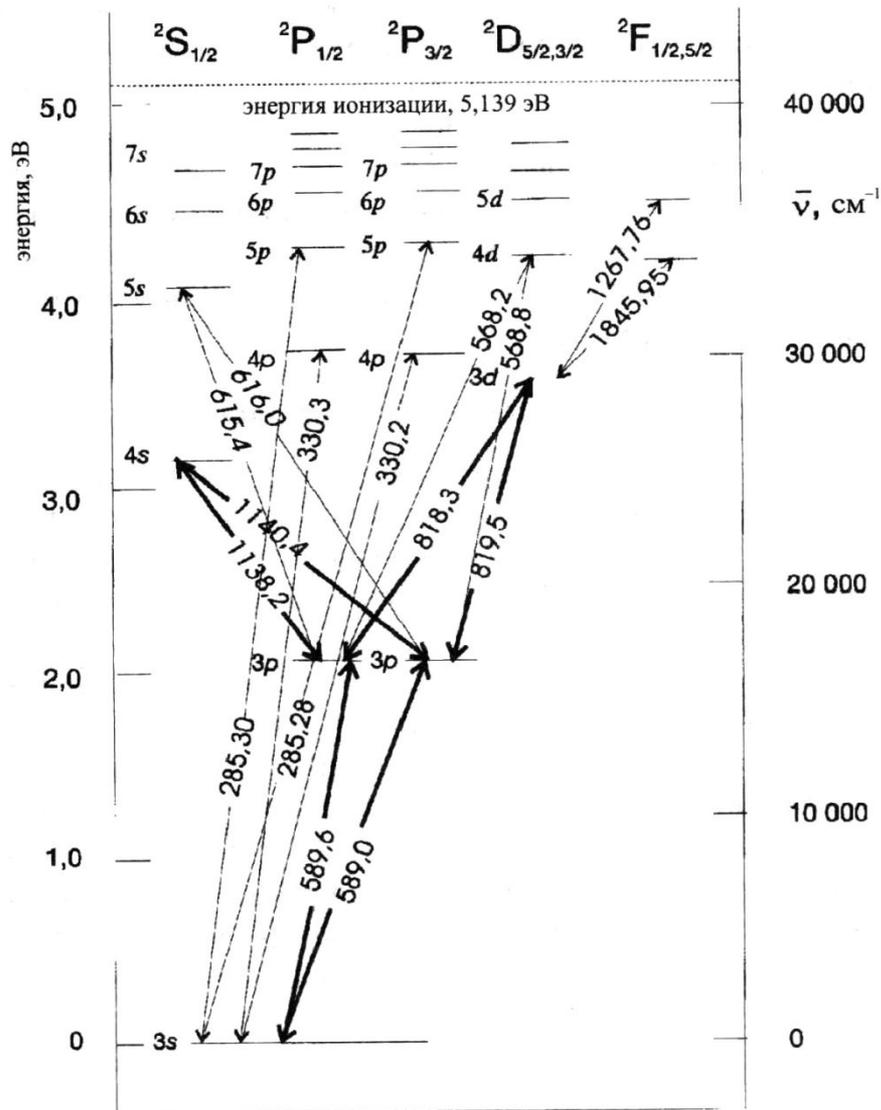


Схема электронных переходов в атоме натрия.

Молекулярные спектры

Полная энергия молекулы может быть представлена как сумма энергий электронной E_e , колебательной E_v и вращательной E_r .

$$E_e > E_v > E_r.$$

Свопоглощение молекул в УФ-видимой области связано с возбуждением валентных электронов, находящихся в различных состояниях:

n , σ -, π -электронов (обычно в органических соединениях),

d -, f -электронов (в ионах металлов),

с электронными переходами с переносом заряда (в комплексных соединениях).

Характеристики полос поглощения $n \rightarrow \sigma^*$ -переходов для молекул, содержащих гетероатомы.

| Соединение | λ_{\max} , нм | ϵ_{\max} , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹ |
|-----------------------------------|-----------------------|--|
| H ₂ O | 167 | 1480 |
| CH ₃ Cl | 173 | 200 |
| CH ₃ OH | 184 | 150 |
| CH ₃ NH ₂ | 215 | 600 |
| (CH ₃) ₃ N | 227 | 900 |

Излучение черного тела

В соответствии с законом Планка, каждое идеальное черное тело, (тело, которое поглощает все падающие на него кванты) излучает магнитное излучение с яркостью

$$P(\lambda, T)$$

$$P(\lambda, T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(hc/\lambda kT)}$$

С увеличением температуры мощность излучения быстро увеличивается, а максимум излучения смещается к более коротким волнам. Это явление описывает закон смещения

Вина

$$\lambda_{\max} = \frac{2.8978 \cdot 10^6}{T} \quad (\text{нм})$$

Различные виды ламп, используемых в

спектроскопии

