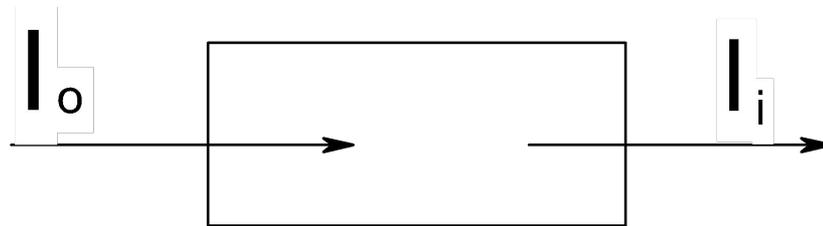


Спектроскопические методы анализа

Основаны на избирательном поглощении электромагнитного излучения анализируемым веществом и служат для исследования строения, идентификации и количественного определения светопоглощающих соединений.



I_0 – интенсивность падающего светового потока
 I_i – интенсивность светового потока,
прошедшего через раствор

Классификация спектральных (оптических) методов по природе явления

<i>Явление</i>	<i>Название метода</i>
Рассеяние света – случайное изменение направления распространения падающего света	Турбидиметрия, нефелометрия
Преломление света на границе раздела двух прозрачных однородных сред	Рефрактометрия
Отражение света от поверхности твёрдого образца	Спектроскопия диффузного отражения
Дифракция – огибание препятствий световой волной	Дифракционные методы
Интерференция – явление, которое наблюдается при сложении когерентных световых волн (усиление волн в одних точках пространства и ослабление в других даёт интерференционную картину)	Интерферометрия
Поляризация света	Поляриметрия

В зависимости от природы поглощающей частицы

АТОМНАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ

Атомно-эмиссионный анализ
Атомно-эмиссионная фотометрия
пламени
Атомно-абсорбционная
спектрофотометрия

Рентгеновский эмиссионный
анализ
Рентгеновский флуоресцентный
анализ

★
Активационный анализ
Нейтронно-активационный анализ
Радиометрические методы
Радиохимический анализ

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ

Спектрофотометрический
анализ
Флуориметрический анализ

Инфракрасная спектрометрия
Комбинационное рассеяние
света
Фотоакустическая
спектрометрия

Спектрометрия магнитного
резонанса (ЯМР, ЭПР)

★
(Масс-спектрометрия)

Спектрофотометрический метод

- анализа основан на измерении светопоглощения монохроматических (со строго определенной длиной волны) излучений однородной, нерассеивающей системой в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях или на определении спектропоглощения анализируемого вещества.

В зависимости от результата взаимодействия

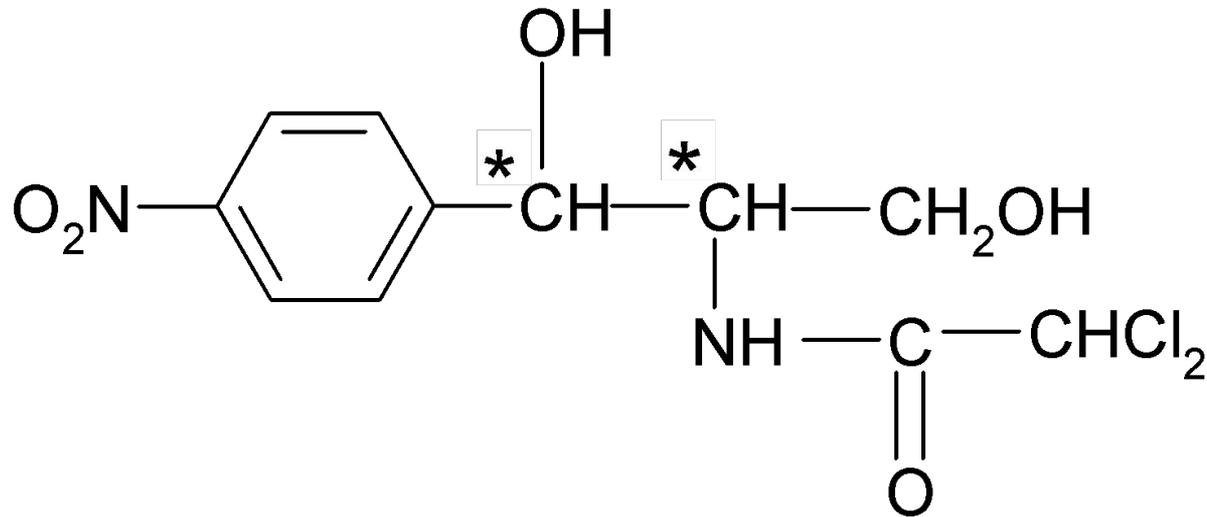
- 1. **Абсорбционные** – основаны на поглощении излучения.
 - 1.1. Молекулярно-абсорбционные методы.
 - 1.2. Атомно-абсорбционные методы.
- 2. **Эмиссионные** – основаны на испускании излучения.
 - 2.1. Молекулярно-эмиссионные методы.
 - 2.2. Атомно-эмиссионный метод.

Спектрофотометрия в УФ- и видимой областях

УФ область : 200 – 380 нм

Видимая область: 380 – 750 нм

Ближняя ИК область: 750 – 2500 нм



Спектрофотометрия в УФ- и видимой областях

- Закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

A - оптическая плотность

ε - молярный показатель поглощения

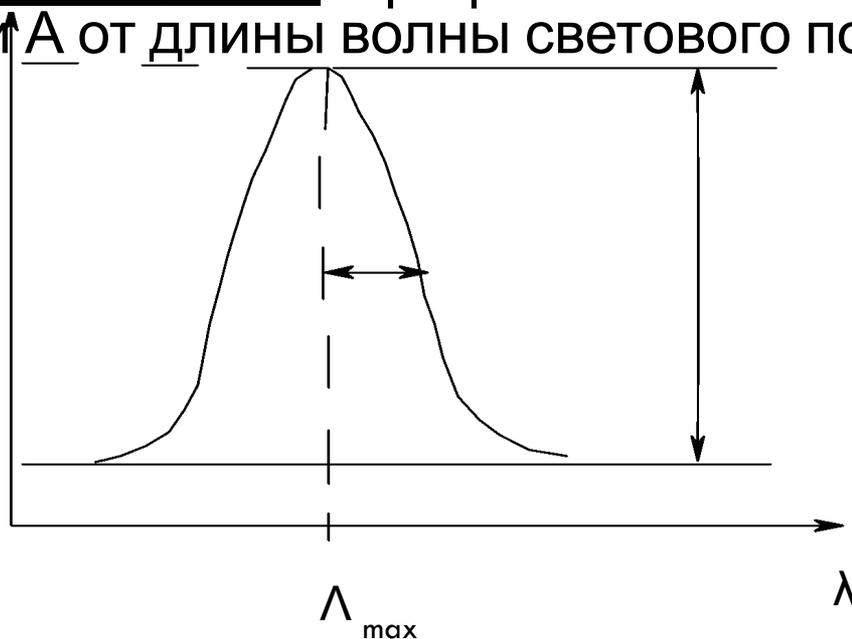
l – длина оптического пути или толщина слоя, см

C – молярная концентрация вещества в растворе

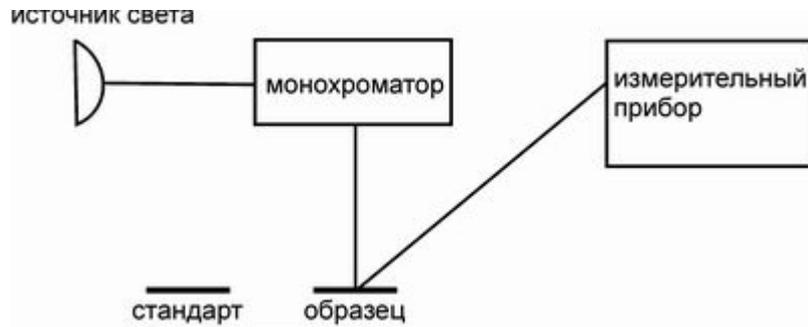
Оптическая плотность раствора прямо пропорциональна толщине поглощающего слоя и концентрации

Спектрофотометрия в УФ- и видимой областях

- **Удельный показатель погашения $E^{1\%}$** - оптическая плотность 1% раствора при толщине поглощающего слоя 1 см
- **Молярный показатель погашения ϵ** - оптическая плотность одномолярного раствора при толщине поглощающего слоя 1 см
- **Спектр поглощения** – графическая зависимость оптической плотности A от длины волны светового потока λ



Спектрофотометрия в УФ- и видимой областях



- Измерение оптической плотности проводят при указанной длине волны с использованием кювет с толщиной слоя 1 см и при температуре 20 ± 1 °С по сравнению с тем же растворителем или той же смесью растворителей, в которой растворено вещество. ($A = 0,2 - 0,9$)

Спектрофотометрия в УФ- и видимой областях.

Идентификация:

- Сравнение спектров поглощения испытуемого раствора и раствора стандартного образца (совпадение положений максимумов, минимумов, плеч и точек перегиба);
- Указания положений максимумов, минимумов, плеч и точек перегиба спектра поглощения испытуемого раствора (расхождение не должно превышать ± 2 нм)

Спектрофотометрия в УФ- и видимой областях. Количественное определение:

- По градуировочному графику

- С использованием стандартного образца

$$\frac{A_{\text{СТ}}}{A_x} = \frac{C_{\text{СТ}}}{C_x}$$

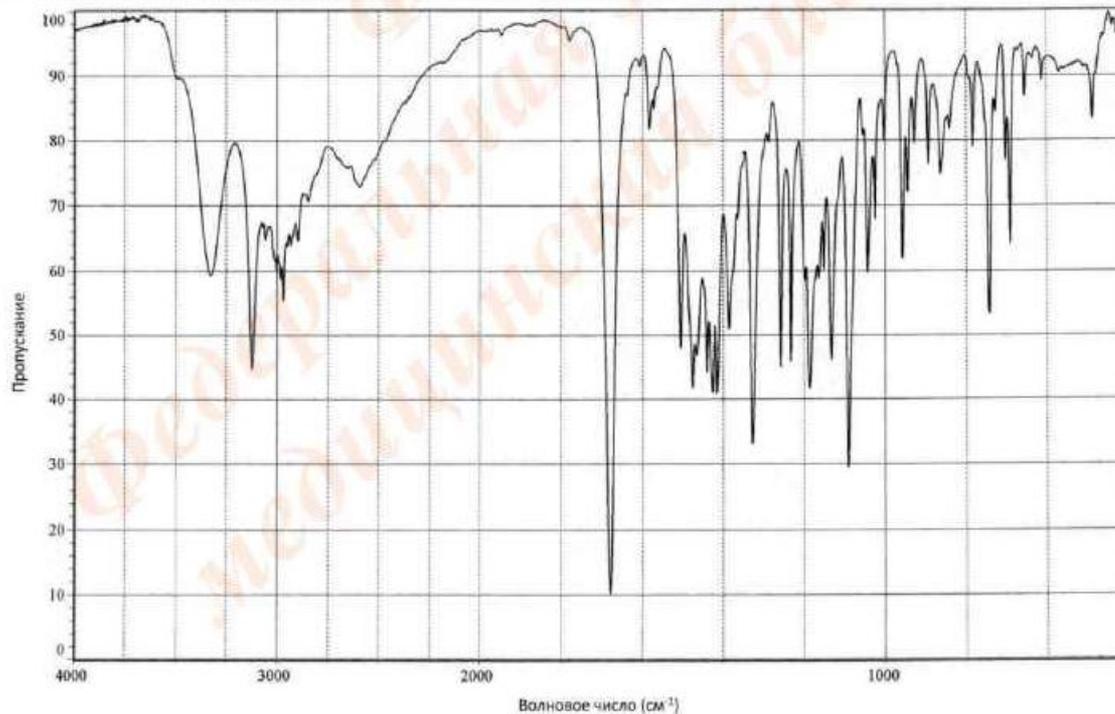
- С использованием показателя поглощения

$$C_x = \frac{A_x}{\varepsilon \cdot l}$$

Спектрометрия в ИК-области

- **ИК-спектры** – зависимость пропускания или поглощения от длины волны или частоты колебаний, возникают вследствие поглощения энергии ЭМ излучения при колебаниях ядер атомов в молекулах или ионах (средняя ИК-область спектра от 4000 до 400 см^{-1})

Умифеновира гидрохлорид



Спектрометрия в ИК-области.

Подготовка образца.

- **Жидкости:** в форме пленки между двумя пластинками или в кювете;
- **Твердые вещества:** диски с калия бромидом или суспензия в вазелиновом масле
- **Метод нарушенного полного внутреннего отражения**

Спектрометрия в ИК-области. Идентификация.

- С использованием стандартного образца (полосы поглощения в спектре испытуемого образца должны полностью соответствовать по положению полосам поглощения в спектре стандартного образца)
- С использованием эталонных спектров

ФОТОМЕТРИЯ

Фотоколориметрический метод

- основан на измерении поглощения немонохроматического света с применением упрощенных способов монохроматизации (светофильтры) в приборах - фотоколориметрах в видимом участке спектра.

Метод визуальной колориметрии

- также является частным случаем применения немонахроматического излучения видимого участка спектра.
- Он основан на сравнении окраски анализируемого и стандартного растворов.

- Зависимость между основными параметрами: концентрацией вещества в растворе и поглощением излучения — определяется объединенным законом Бугера—Ламберта—Бера.

- **относительное количество поглотенного окрашенной средой света не зависит от интенсивности первоначального излучения. Каждый слой равной толщины поглощает одну и ту же часть проходящего монохроматического излучения.**

Математически этот закон выражается следующим уравнением:

$$I_t = I_0 e^{-kl}$$

- I_t — интенсивность светового потока после прохождения через раствор;
- I_0 — интенсивность падающего светового потока;
- e — основание натуральных логарифмов;
- l — толщина слоя раствора;
- k — коэффициент поглощения.

Закон Бугера-Ламберта

- справедлив для монохроматического излучения, т.е. излучения с определенной длиной волны.

Закон Бугера-Ламберта

поглощение потока излучения прямо пропорционально числу частиц поглощающего вещества, через которое проходит данный поток излучения.

$$k = \varepsilon C$$

ε — коэффициент пропорциональности, который называют коэффициентом поглощения или погашения,

C — концентрация раствора поглощающего вещества.

Закон Бугера-Ламберта

- Математическое выражение объединенного закона Бугера—Ламберта—Бера можно получить объединяя формулы :

$$I_t = I_0 e^{-kl} \quad \text{и} \quad k = \varepsilon C \quad \rightarrow$$

$$I_t = I_0 * 10^{-\varepsilon C l}$$

Закон Бугера-Ламберта

- Разделив правую и левую части уравнения на величину I_0 получим пропускание или прозрачность раствора T :

$$T = I_t / I_0 = 10^{-\epsilon C l}$$

При $l = 1$ см T носит название коэффициента пропускания. Обратная величина пропускания, или прозрачности, I_0/I_t называется непрозрачностью или поглощением.

Закон Бугера-Ламберта

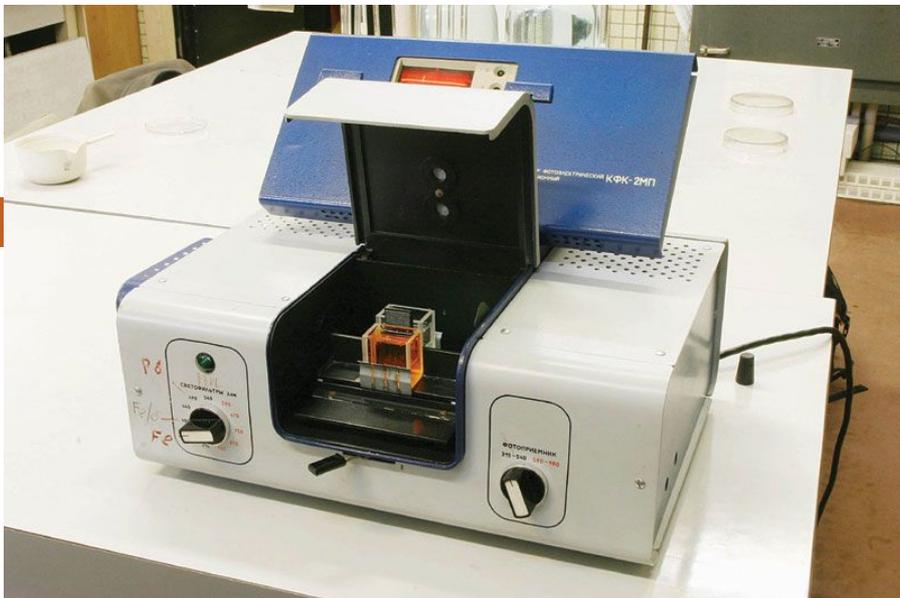
- Десятичный логарифм непрозрачности называется оптической плотностью A .

$$A = \lg I_0 / I_t = \varepsilon C l$$

Оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации окрашенного анализируемого вещества и толщине слоя раствора.

Закон Бугера-Ламберта

- Для непосредственного измерения оптической плотности **A** можно применить приборы, носящие название «фотоэлектроколориметры» — ФЭК или спектрофотометры. В качестве монохроматизатора применяют светофильтры.



КФК



Погрешность метода составляет 1-2 %.

- Экспериментальным путем, а также теоретическими расчетами установлено, что результаты получаются более точными, если измерения оптических плотностей выполняют в пределах $0,2 < D < 0,7$.

Существует несколько приемов фотометрических измерений:

- метод градуировочных графиков;
- метод молярного коэффициента поглощения;
- метод добавок;
- метод дифференциальной фотометрии.

Основные этапы количественного анализа

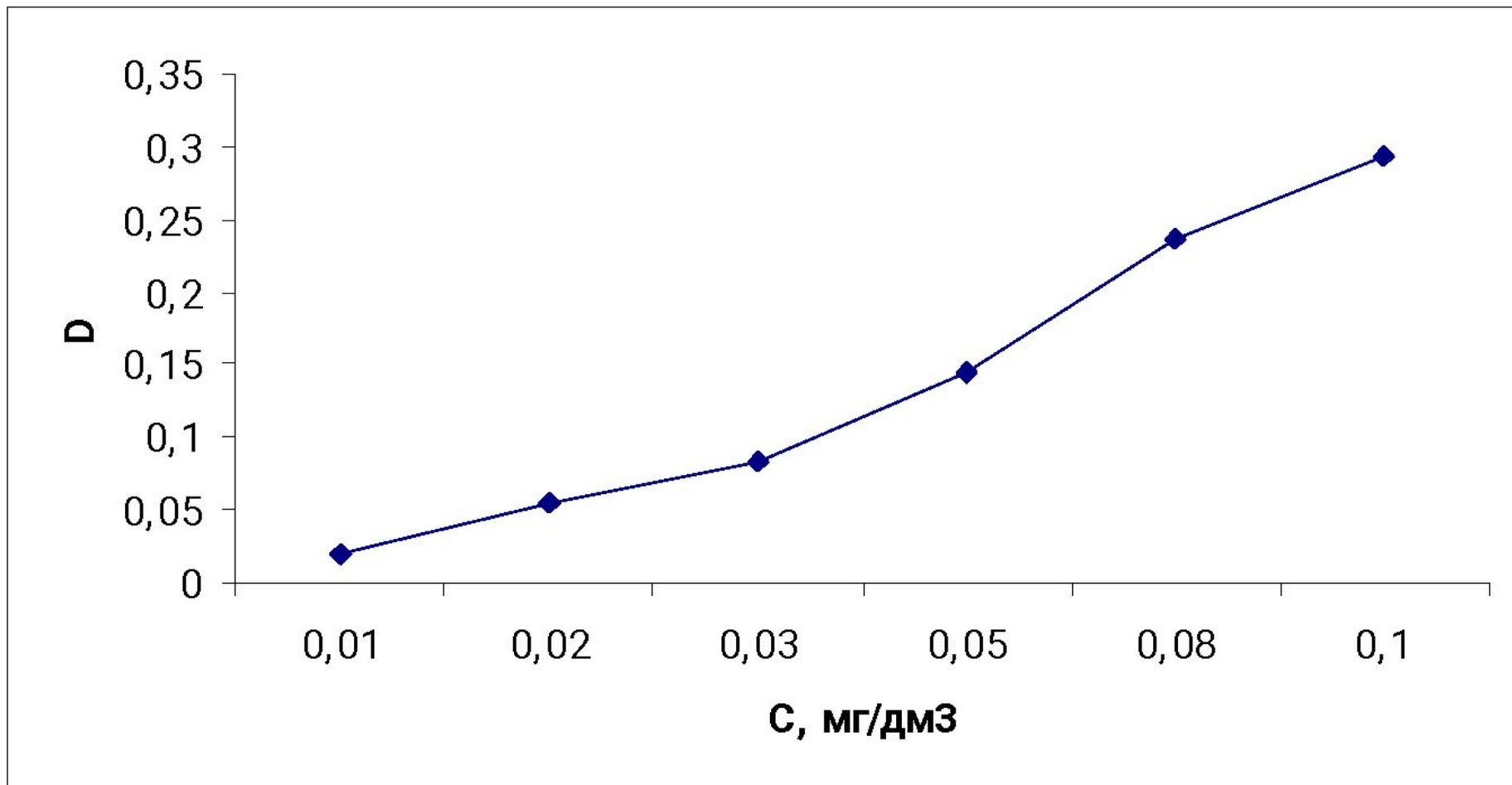
1. Выбор фотометрической формы вещества и проведение химических реакций для получения окрашенного соединения.
2. Установление области концентраций, в которой выполняется основной закон светопоглощения.
 - а) приготовление серии стандартных растворов исследуемого вещества ($C_{ст}$) и раствора сравнения;
 - б) выбор оптимальной аналитической длины волны по максимуму поглощения;
 - в) измерение оптической плотности стандартных растворов и построение градуировочного графика $A = f(C_{ст})$.
3. Измерение оптической плотности исследуемого раствора (A_x);

4. Расчет концентрации вещества в анализируемой пробе

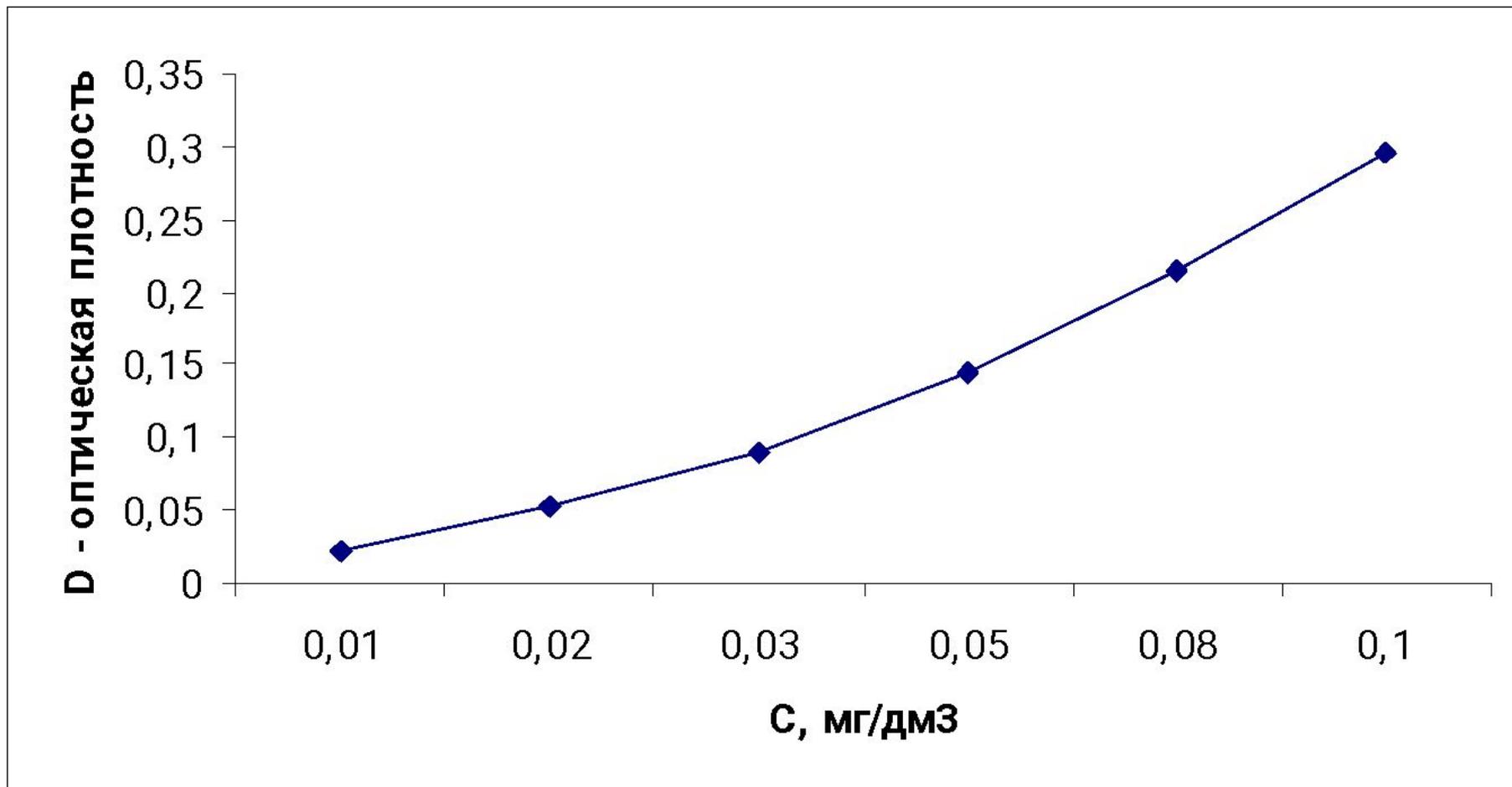
Метод градуировочных графиков

- В соответствии с законом Бугера – Ламберта – Бера график в координатах оптическая плотность – концентрация должен быть линейен и прямая должна проходить через начало координат.
- Для высокой точности определения концентрации различных ионов при анализе градуировочные графики строятся по 15-20 точкам, результаты обрабатываются методом наименьших квадратов.

Градуировочный график для определения Cr^{6+}



После обработки методом наименьших квадратов



СО состава вещества

34

- стандартный образец с установленными значениями величин, характеризующих содержание определенных компонентов в веществе (химических элементов, их изотопов, соединений химических элементов, структурных составляющих и т.п.).

СО состава вещества

35

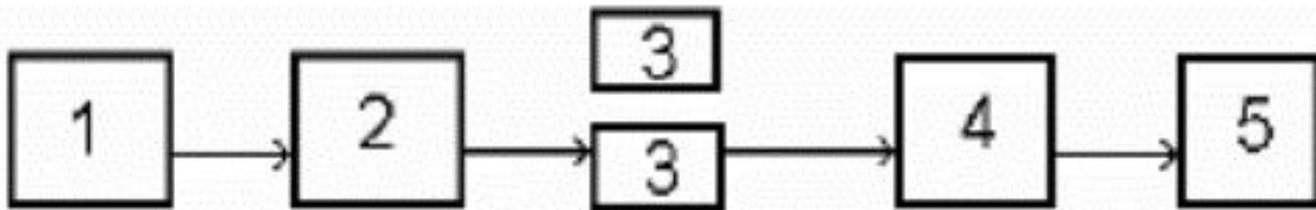


Блок - схема приборов для измерения поглощения излучения:

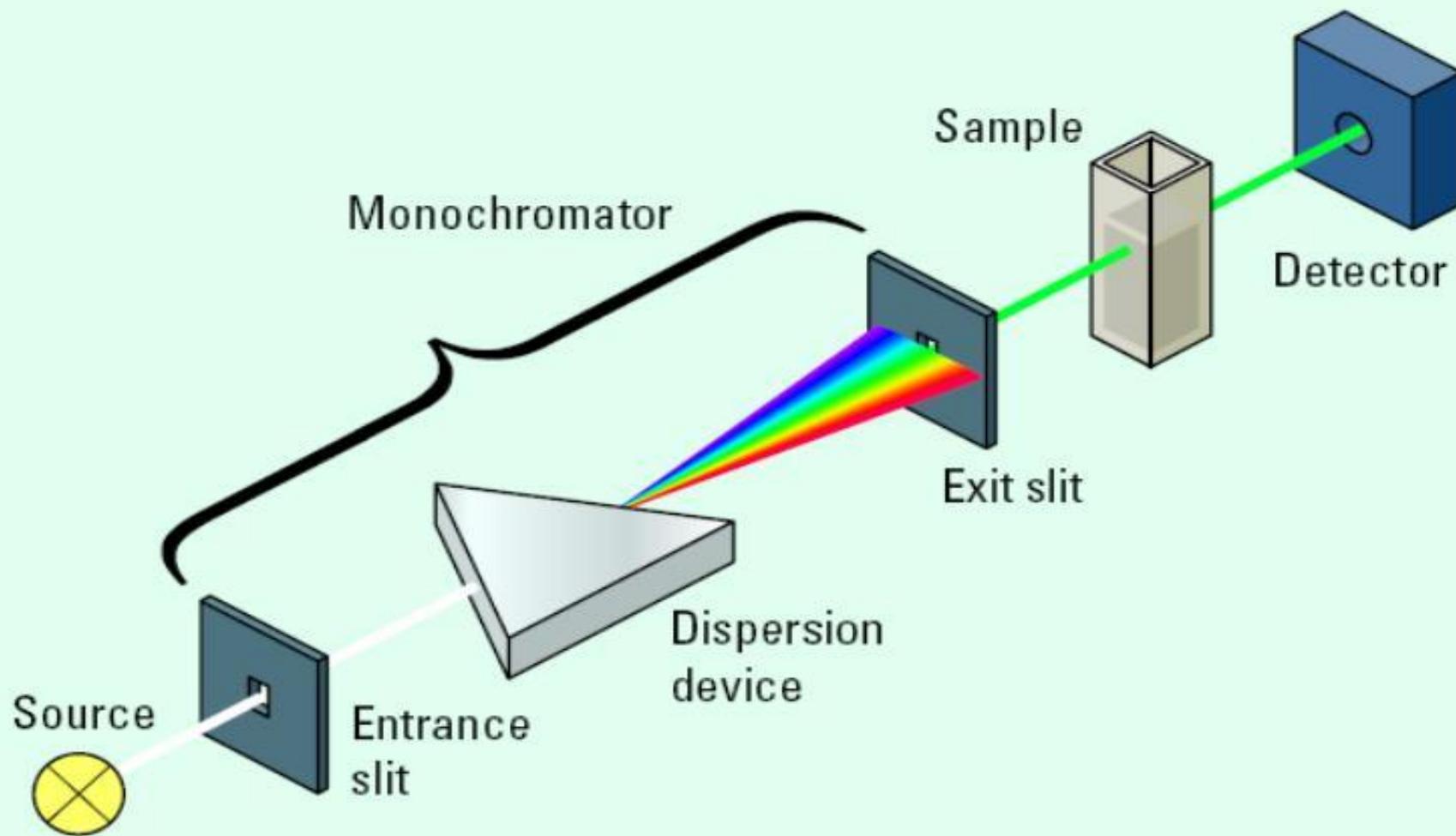
36

излучения:

- 1 - источник излучения;
- 2 - монохроматор;
- 3 - кюветы с исследуемым раствором и растворителем;
- 4- приемник излучения;
- 5 - измерительное или регистрирующее устройство.



Устройство спектрофотометра в общем виде



Принцип измерения

- Монохроматическое излучение, выделенное из полихроматического, проходит через пробу. Соотношение интенсивностей падающего и прошедшего через кювету потоков излучения измеряется приемником излучения. Прибор может быть выполнен в двухлучевом варианте, когда поток излучения одновременно проходит через кюветы с исследуемым раствором и растворителем (или специально подобранным раствором сравнения); часто приборы выполняют по однолучевой схеме, когда поток излучения проходит поочередно через кюветы с раствором сравнения и исследуемым раствором.

Источники излучения

39

- вольфрамовые лампы накаливания (350 ÷ 1000 нм),
- газонаполненные лампы (водородная, ртутная - 200 ÷ 350 нм),
- штифт Нернста - столбик, спрессованный из оксидов редкоземельных элементов (ИК - излучение в области 1,6 ÷ 2,0 или 5,6 ÷ 6,0 мкм),
- Глобар - штифт из карборунда SiC (2 ÷ 16 мкм)

Монохромато ры



Оптическая схема
монохроматора Эберта-
Фасти

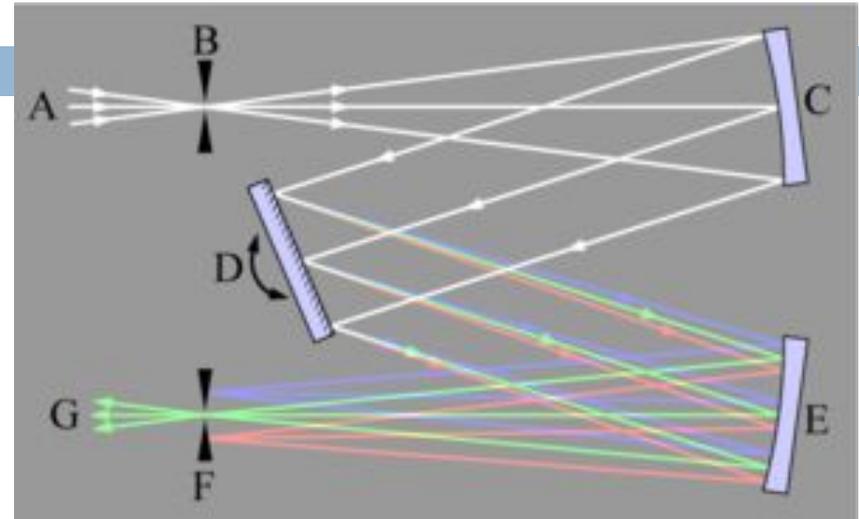


Схема работы монохроматора
Черны-Тернера.



Приемники излучения

- В качестве приемников излучения в абсорбционных приборах используют в основном фотоэлементы. Приемник излучения должен реагировать на излучение в широком диапазоне длин волн. Кроме того, он должен быть чувствительным к излучению небольшой интенсивности, быстро откликаться на излучение, давать электрический сигнал, который легко умножить и иметь относительно низкий уровень фона.
- Для приема сигнала в видимой и УФ - областях обычно применяют фотоэлементы с внешним фотоэффектом: сурьмяно-цезиевый (180 - 650 нм) и кислородно-цезиевый (600 - 1100 нм).
- Фотоэлементы для работы в УФ - области должны иметь оконца из кварца или кремния.

Приемники излучения

- При измерении излучения с низкой интенсивностью используют фотоумножители.
- ИК - излучение, как правило, обнаруживают по повышению температуры зачерненного материала (Pt, Sb и др.), помещенного на пути потока. Один из методов заключается в использовании термопары или термоэлемента, состоящего из нескольких термопар. При этом измеряют термо ЭДС, возникающую на стыке разных металлов.
- Принцип действия болометра основан на изменении электросопротивления материала при нагревании.
- Промышленностью выпускаются различные приборы абсорбционной спектроскопии: колориметры, фотометры, фотоэлектроколориметры, спектрофотометры и т.д., в которых используют различные комбинации источников излучения, монохроматоров и приемников излучения.

Набор кювет



Спектрофотометр - UNICOM

