

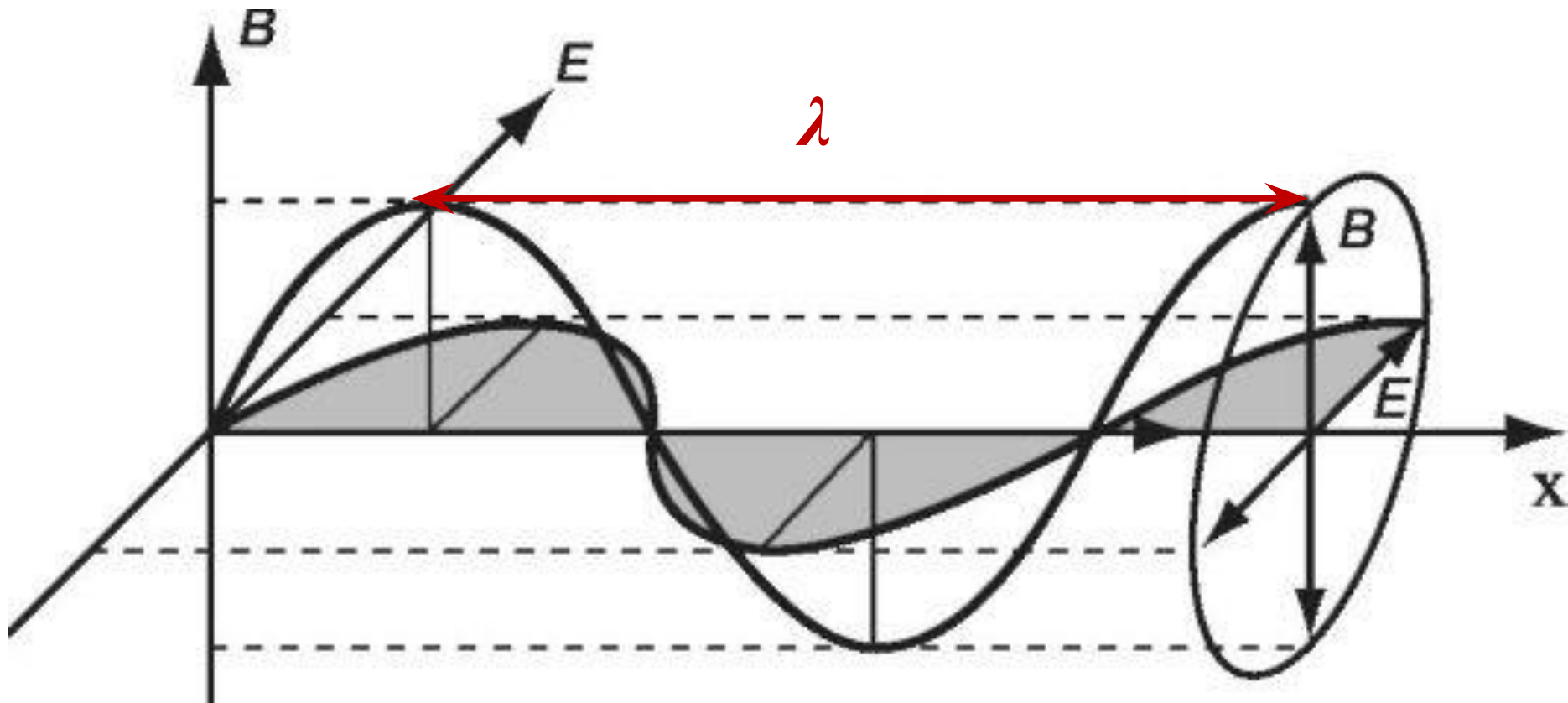
# Лекция 2

## Спектральные и оптические методы

### Фотометрический анализ

# ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ВОЛНЫ

- электромагнитные колебания, распространяющиеся в пространстве с конечной скоростью и переносящие энергию.



$E$  – вектор напряженности электрического поля,  
 $B$  – вектор магнитной индукции

# ДЛИНА И ЧАСТОТА ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ВОЛНЫ

Любой заряд, движущийся с ускорением, является источником электромагнитных волн. Электромагнитные волны **поперечные** – колебания векторов  $E$  и  $B$  происходят в плоскости, перпендикулярной направлению распространения волны.

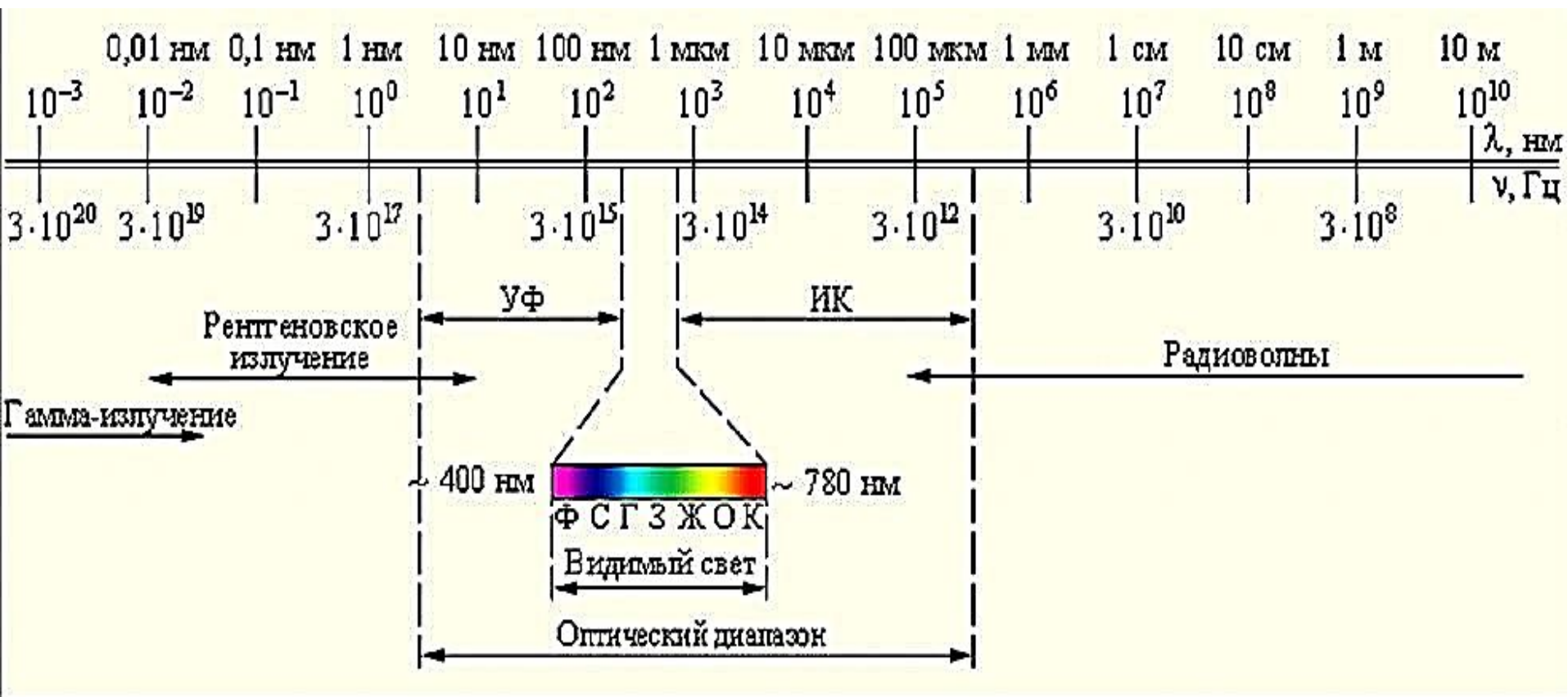
**Длина волны**  $\lambda$  – это расстояние между двумя ближайшими точками оси  $X$ , в которых колебания значений поля происходят в одинаковой фазе, размерность длины волны – нанометр.

**Частота**  $\nu$  – число колебаний  $E$  (или  $B$ ) в единицу времени (Гц).

Длина электромагнитной волны  $\lambda$ , её частота  $\nu$  и скорость распространения  $c$  связаны стандартным для всех волн соотношением:

$$c = \lambda \nu$$

# ШКАЛА ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН



# СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

основаны на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Аналитическим сигналом служит параметр электромагнитного излучения, величина которого зависит от концентрации определяемого компонента.

Длина волны	Диапазон спектра	Методы анализа
0,01 – 100 нм	рентгеновское излучение	Рентгеновская спектроскопия
100 – 200 нм	ультрафиолетовое излучение	Оптические методы анализа
200 – 800 нм	видимый свет	
1000 – 10 000 нм	инфракрасное излучение	
~ 100 000 нм	радиоволны	ЯМР- и ЭПР-спектроскопия

Метод анализа	Измеряемый параметр системы	Уравнение связи измеряемого параметра с концентрацией вещества
<p><b>1. Абсорбционная спектроскопия:</b></p> <p>1). <i>Фотоколориметрия</i> – метод, основанный на способности окрашенных веществ поглощать не строго монохроматический световой поток в видимой части спектра (400нм ÷ 750нм).</p>	<p><math>T</math> – светопропускание;  <math>D</math> – оптическая плотность.</p>	$T_{\%} = \frac{I}{I_0} \cdot 100\%$ $D = \varepsilon \cdot l \cdot c$
<p><i>Область применения:</i> определение содержания окрашенных соединений (молекул, ионов) в прозрачных растворах.</p>		

Метод анализа	Измеряемый параметр системы	Уравнение связи измеряемого параметра с концентрацией вещества
<p>2). <b>Спектрофотометрия</b> – метод, основанный на способности веществ поглощать монохроматический световой поток в УФ диапазоне, видимой и ИК части спектра (100нм ÷ 4000нм).</p>	<p><math>T</math> – светопропускание;  <math>D</math> – оптическая плотность.</p>	$T_{\%} = \frac{I}{I_0} \cdot 100\%$ $D = \varepsilon \cdot l \cdot c$
<p><i>Область применения:</i> обнаружение и определение содержания молекул, ионов, функциональных групп в растворимых объектах.</p>		

# Основной закон светопоглощения

Рассмотрим поглощение раствором электролита излучения в видимой части спектра.

$I_o$  – интенсивность светового потока, падающего на кювету.

$I_k$  – отражённый поток.

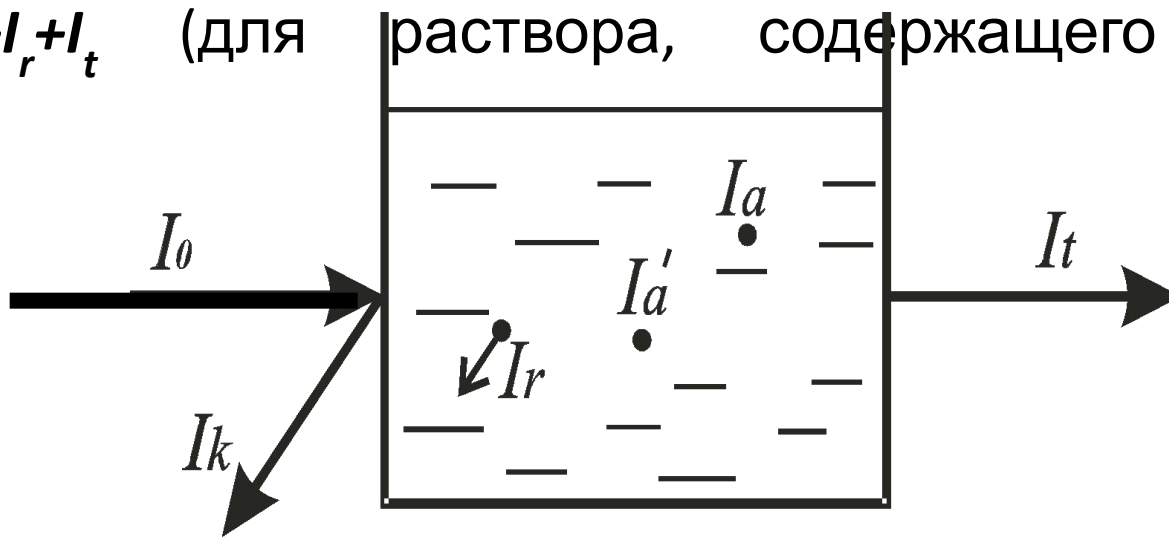
$I_a$  – поглощённый поток (молекулами растворенного вещества)

$I_{a'}$  – поглощённый поток молекулами растворителя.

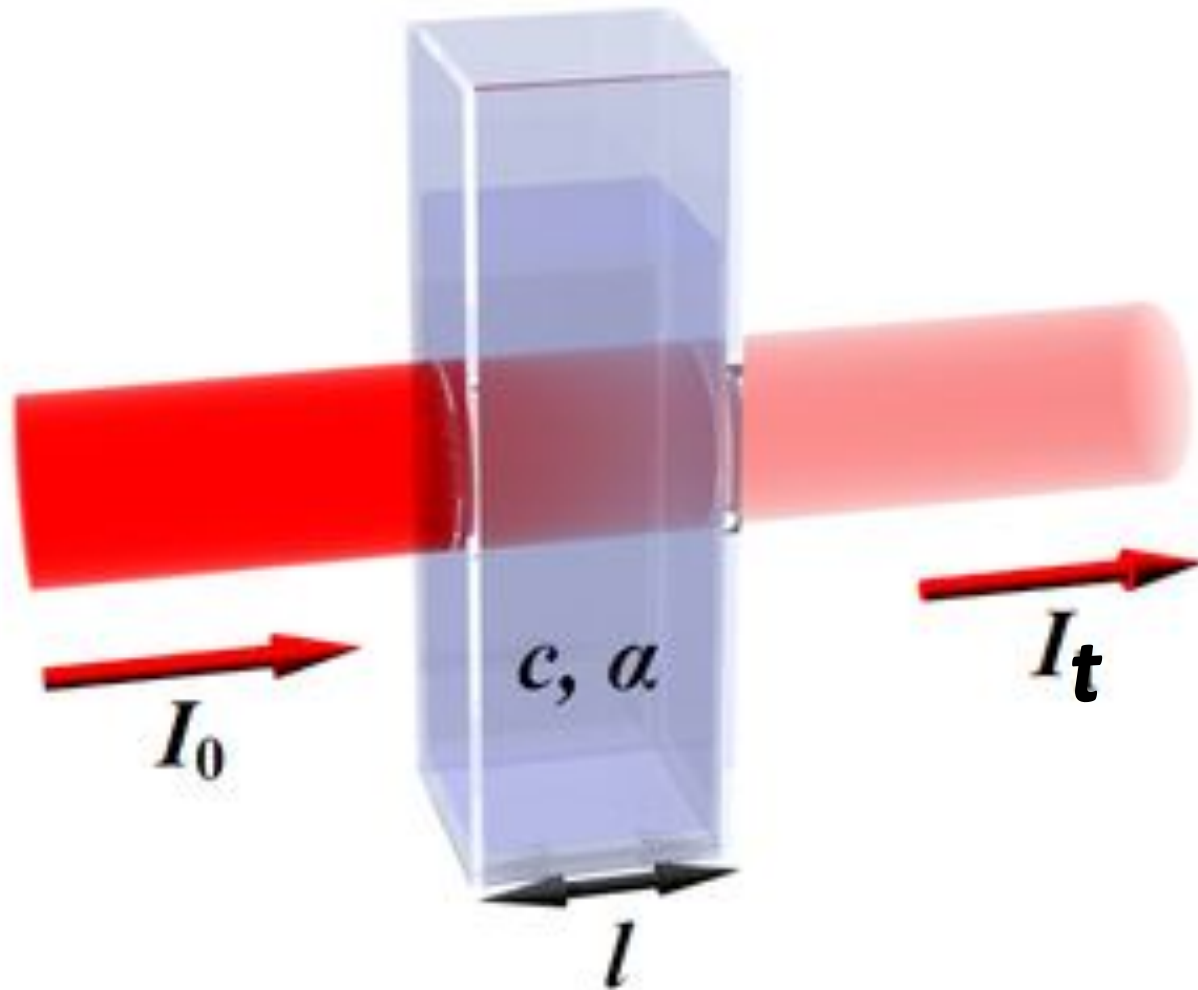
$I_r$  – отражённый поток от частиц (если есть мутность, взвеси).

$I_t$  – проходящий поток.

$I_o = I_k + I_a + I_{a'} + I_r + I_t$  (для раствора, содержащего твердые частицы)





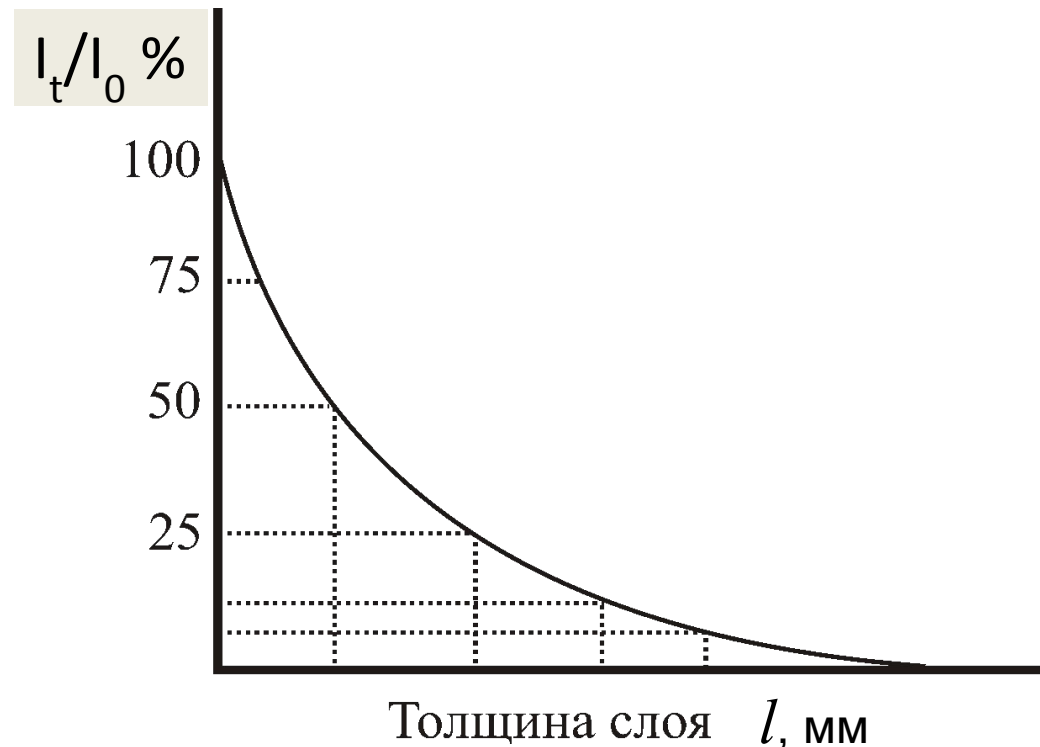


***Иллюстрация к основному закону  
светопоглощения***

Для прозрачного раствора  $I_r=0$ . При работе с одним растворителем  $I_a$ -const, растворитель подбирают так, чтобы его поглощение было минимальным или им можно было пренебречь. При одной и той же кювете  $I_k$ -также можно пренебречь.

$$\text{Поэтому } I_o = I_a + I_t.$$

Интенсивность проходящего через слой раствора светового потока будет зависеть от толщины раствора, как показано на рисунке:



В 1729 г. П. Бугером, а затем в 1760 г. И. Ламбертом был сформулирован закон, согласно которому:

**Слои вещества одинаковой толщины при прочих равных условиях всегда поглощают одну и ту же часть светового потока. Это закон Бугера-Ламберта.**

Математически этот закон может быть выражен:

$$I_t = I_0 e^{-k'l} \quad \text{или} \quad I_t = I_0 10^{-kl}$$

где  $I_t$  – интенсивность проходящего светового потока;  $I_0$  – интенсивность падающего светового потока;  $k(k')$  – коэффициент поглощения, характеризующий поглощение света данным веществом и зависящий от свойств данного вещества;  $l$  – толщина слоя.

В 1852 г. Бер установил, что

**коэффициент поглощения  $k$  пропорционален молярной концентрации поглощающего вещества:**

$$k = \varepsilon \cdot c \quad \text{Закон Бера}$$

где  $C$  – молярная концентрация поглощающего вещества,

$\varepsilon$  молярный коэффициент светопоглощения, зависящий от длины волны падающего света, природы растворённого вещества, температуры, но не зависящий от  $C$ , соответствует светопоглощению одномолярного раствора (1 моль/л).

Закон Бугера-Ламберта рассматривает изменение поглощения светового потока раствором  $c = const$ , а закон Бера – поглощение светового потока слоем  $l = const$  при различной концентрации.

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

$$D = \lg \frac{I_0}{I_t} = \varepsilon \cdot l \cdot c;$$

$$D = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

**Закон Бугера-Ламберта-Бера**

где  $D$ -оптическая плотность раствора

$$\frac{I_t}{I_0} = T$$

$T$  - светопропускание

**Пьер Бугер** (16 февраля 1698 — 15 августа 1758) — французский математик и астроном. Он также известен как отец «корабельной архитектуры».

Его отец, Жан Бугер, один из лучших гидрографов своего времени, был профессором гидрографии и автором трактата по навигации. В 1713 году в **15 лет** Пьер Бугер стал его приемником и был утвержден в должности профессора гидрографии. В 1727 году французская академия наук присудила ему приз за работу «О корабельных мачтах»; а также два других приза: один за диссертацию "О лучшем методе наблюдения высоты звезд над уровнем моря, а другой за работу «О лучшем методе слежения за колебаниями компаса в море»



В 1729 он опубликовал **«Трактат о градации света»**, работу, целью которой было определить количество света, которое теряется при прохождении заданного расстояния в атмосфере. Он стал первым из известных ученых, написавшем о законе, который сейчас известен как **закон Бугера — Ламберта — Бера**. Он обнаружил, что свет от Солнца будет в 300 раз более интенсивным, чем от Луны, и таким образом сделал некоторые ранние измерения в области фотометрии.

В 1735 возглавил «перуанскую» часть двойной экспедиции Французской академии наук по измерению формы Земли. В результате было получено, что длина  $1^\circ$  составляет 110,6 км. Эти измерения позволили подтвердить гипотезу о форме Земли как эллипсоида вращения. В честь этого события была даже выбита медаль, на которой изображённый Бугер опирался на земной шар и слегка его сплющивал.

**Иоганн Генрих Ламберт** (26 августа 1728, Мюлуз, Эльзас — 25 сентября 1777, Берлин) — физик, философ, математик; был академиком в Мюнхене и Берлине.

Родился в многодетной семье портного. С 1748 по 1758 гг. служил домашним учителем, начал заниматься научной деятельностью. Занимался астрономией: исследовал движение Сатурна и Юпитера, разрабатывал теорию движения комет.



Из его работ по математике наиболее известны: доказательство иррациональности числа  $\pi$ , усовершенствование некоторых геодезических методов, исследования двигателей и трения. Именно Ламберт ввел тригонометрические функции  $\cos$  и  $\sin$ .

В физике Ламберт положил начало фотометрии. Его работа носила название «Фотометрия, или об измерениях и сравнениях света, цветов и теней».

# Фотоэлектроколориметрия

– один из методов фотометрического анализа, в котором определяемый компонент при помощи реактива переводят в растворимое окрашенное соединение и измеряют светопоглощение (оптическую плотность) полученного раствора фотоэлектроколориметром



AP-10

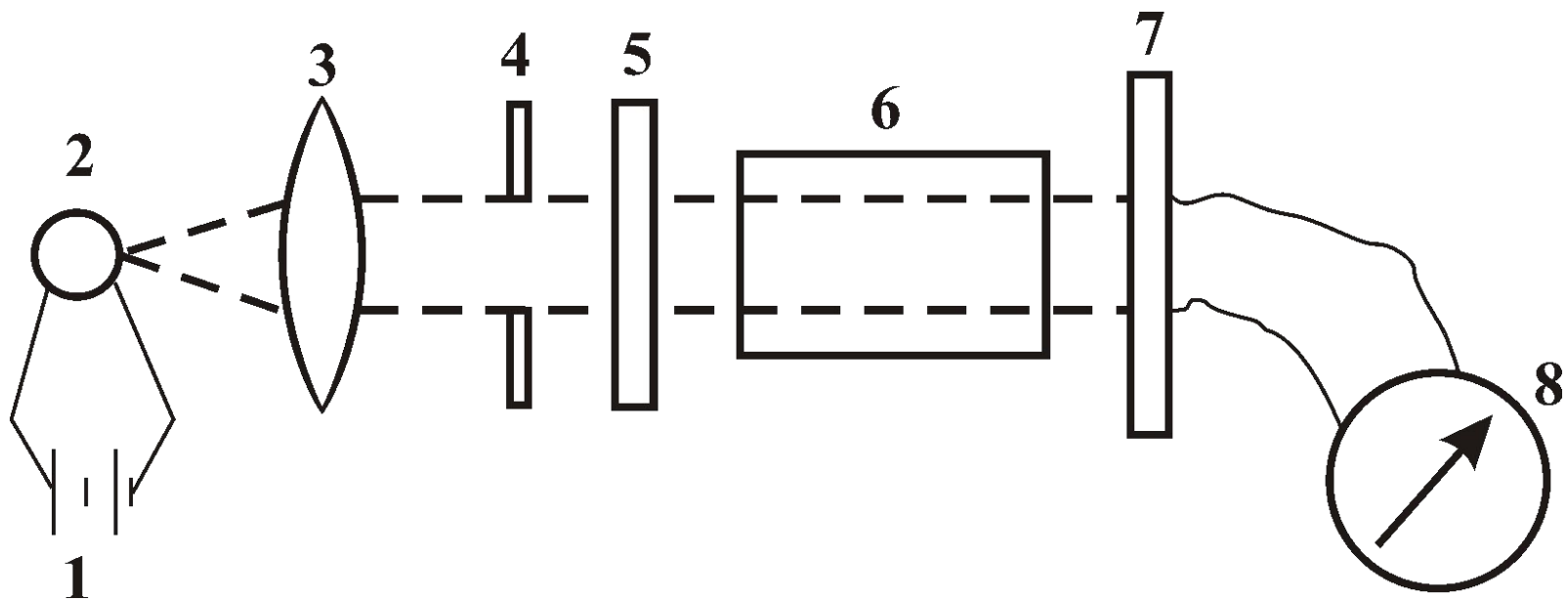
1



КФК-

2





## Схема фотоколориметра прямого действия

1- источник тока; 2-лампа накаливания; 3-конденсорная линза; 4-диафрагма; 5- светофильтр; 6-кювета с раствором; 7- фотоэлемент (фотоумножитель) ; 8- гальванометр.

# Фотоэффект

это испускание электронов поверхностью или объемом металла под действием электромагнитного облучения (света).

Согласно закону А. Г. Столетова сила фототока прямо пропорциональна интенсивности освещения фотоэлемента:

$$i = k \cdot I_t,$$

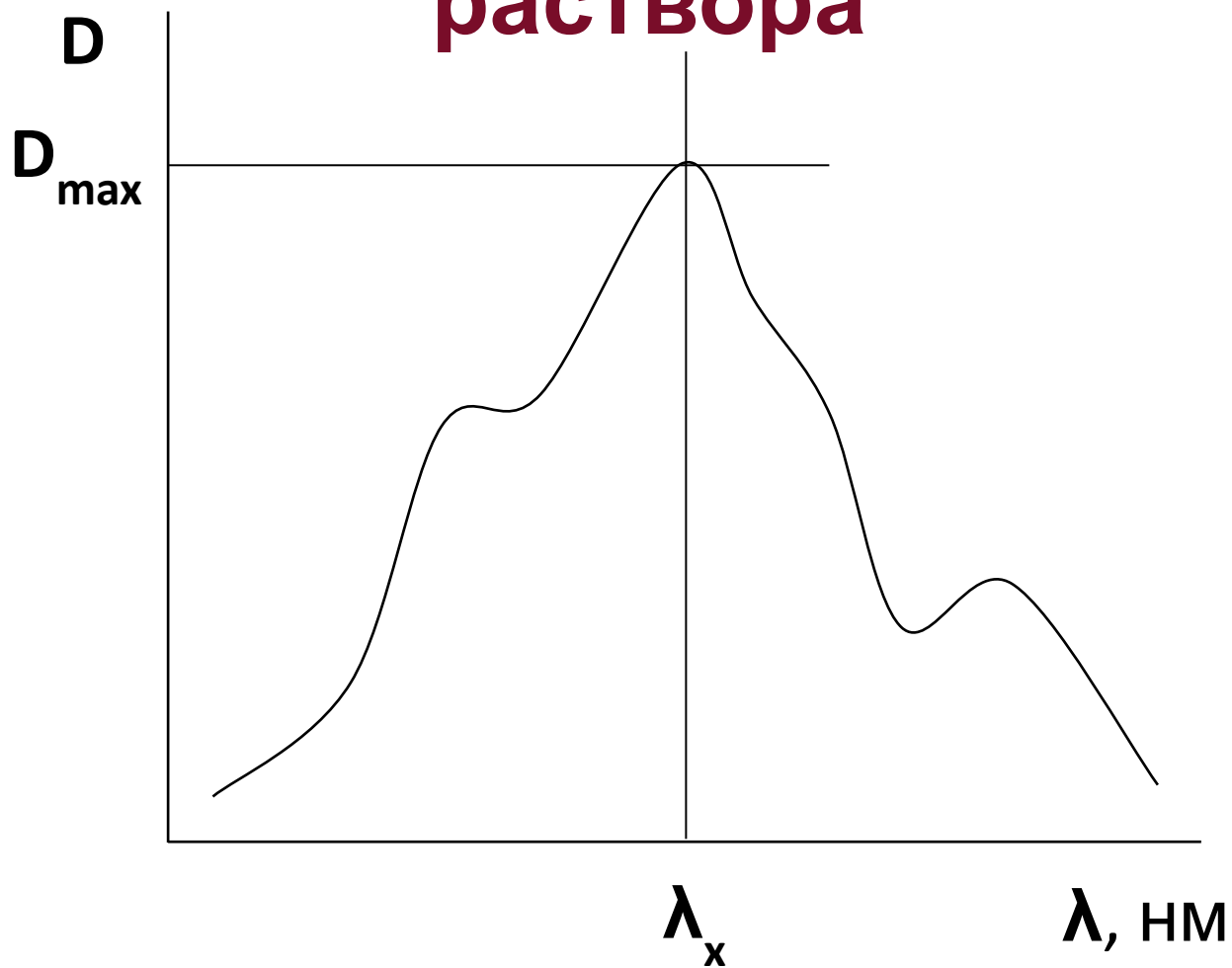
где  $i$  - фототок,

$k$  - коэффициент пропорциональности,

$I_t$  - интенсивность падающего на фотоэлемент света.

Возникающий ток регистрируется чувствительным микроамперметром (гальванометром) и отражается на шкале, калиброванной в единицах светопропускания от 0 до 100% и величинах оптической плотности от 0 до  $\infty$ .

# Спектральная характеристика раствора



# Закон аддитивности оптических плотностей

Если основной закон светопоглощения света строго выполняется, то оптическая плотность смеси  $D_{см}$  нескольких веществ в растворе при заданной длине волны  $\lambda$  складывается из оптических плотностей каждого компонента смеси:

$$D_{см} = D_1 + D_2 + D_3 + \dots + D_n,$$

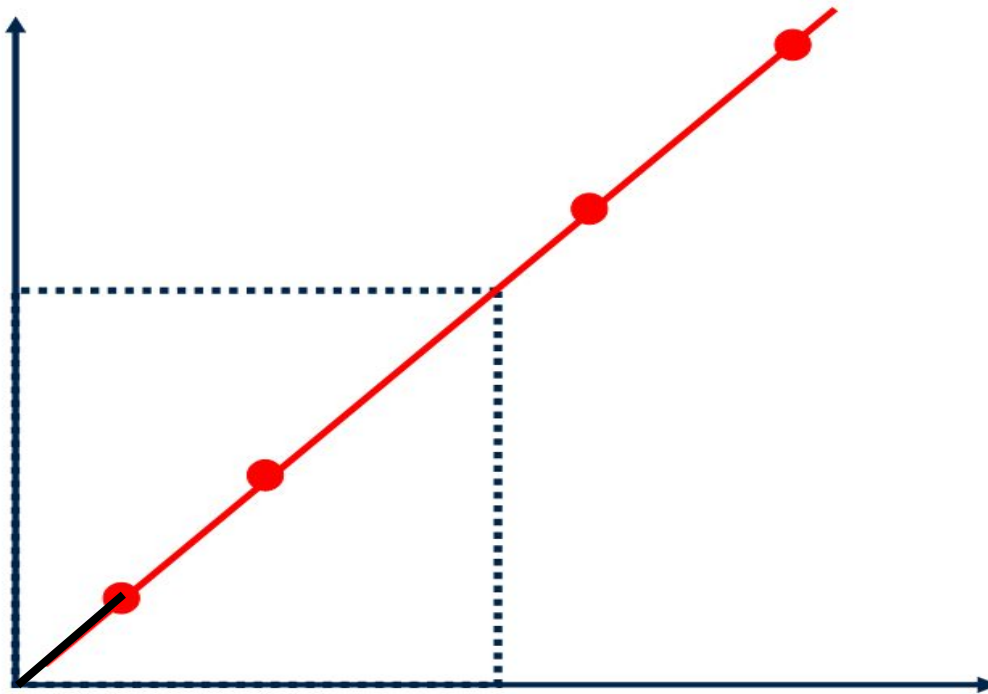
где  $D_1, D_2, D_3, \dots, D_n$  – оптические плотности компонентов.

Однако для этого необходимо, чтобы отсутствовало какое-либо взаимодействие между отдельными компонентами смеси, в результате которого возможно изменение их индивидуальных поглощающих свойств.

# Методы определения концентрации веществ

## 1. Метод градуировочного графика (калибровочной кривой)

Оптическая плотность,  $D$



Концентрация  $c$ , моль/л

## 2. Метод сравнения оптических плотностей

В этом методе используют два раствора: стандартный (эталонный) с точно известной концентрацией вещества  $c_{ЭТ}$  и исследуемый с концентрацией  $c_x$ . По результатам измерения вычисляют концентрацию определяемого вещества:

$$c_x = \frac{D_x \cdot c_{ЭТ}}{D_{ЭТ}},$$

$D_x$  и  $D_{ЭТ}$  – оптическая плотность анализируемого и эталонного растворов

### 3. Определение концентрации вещества в растворе по значению молярного коэффициента поглощения

Готовят эталонный раствор исследуемого вещества определённой концентрации  $C_{ЭТ}$  и измеряют значение оптической плотности  $D_{ЭТ}$  этого раствора при длине волны  $\lambda$ . Значение  $\varepsilon_{\lambda}$  вычисляют по формуле:

$$\varepsilon_{\lambda} = \frac{D_{ЭТ}}{l \cdot c_{ЭТ}}$$

Определив значение оптической плотности анализируемого раствора  $D_X$ , при той же длине волны, находят концентрацию раствора  $C_X$  по формуле:

$$c_X = \frac{D_X}{l \cdot \varepsilon_{\lambda}}$$

## 4. Метод добавок

основан на выполнении закона аддитивности оптических плотностей. Измеряют оптическую плотность  $D_x$  исследуемого раствора, а затем добавляют определённый объем стандартного раствора и вновь измеряют оптическую плотность  $D$ . Концентрацию исследуемого вещества  $c_x$  вычисляют по формуле:

$$c_x = \frac{D_x \cdot c_{ЭТ}}{(D - D_x) \frac{V}{W} + D},$$

где  $V$  – объем анализируемого раствора,  $W$  – объем стандартного раствора.



# Спектрофотометрия -

метод, основанный на способности веществ поглощать монохроматический световой поток в УФ диапазоне, видимой и ИК части спектра (100нм ÷ 4000нм). Измеряют светопоглощение (оптическую плотность) окрашенного раствора **спектрофотометром**.

## **Основные отличия фотоэлектрориметрии от спектрофотометрии:**

- .Различные способы монохроматизации света: в ФЭК с помощью светофильтра (не строго монохроматический свет); в СФ с использованием кварцевых призм или дифракционных решеток (строго монохроматический свет).
- .Различный диапазон длин волн: в ФЭК только видимый свет; в СФ ультрафиолетовый, видимый, инфракрасный.



**Спектрофотометр Unico 2800**



**Спектрофотометр HP**