

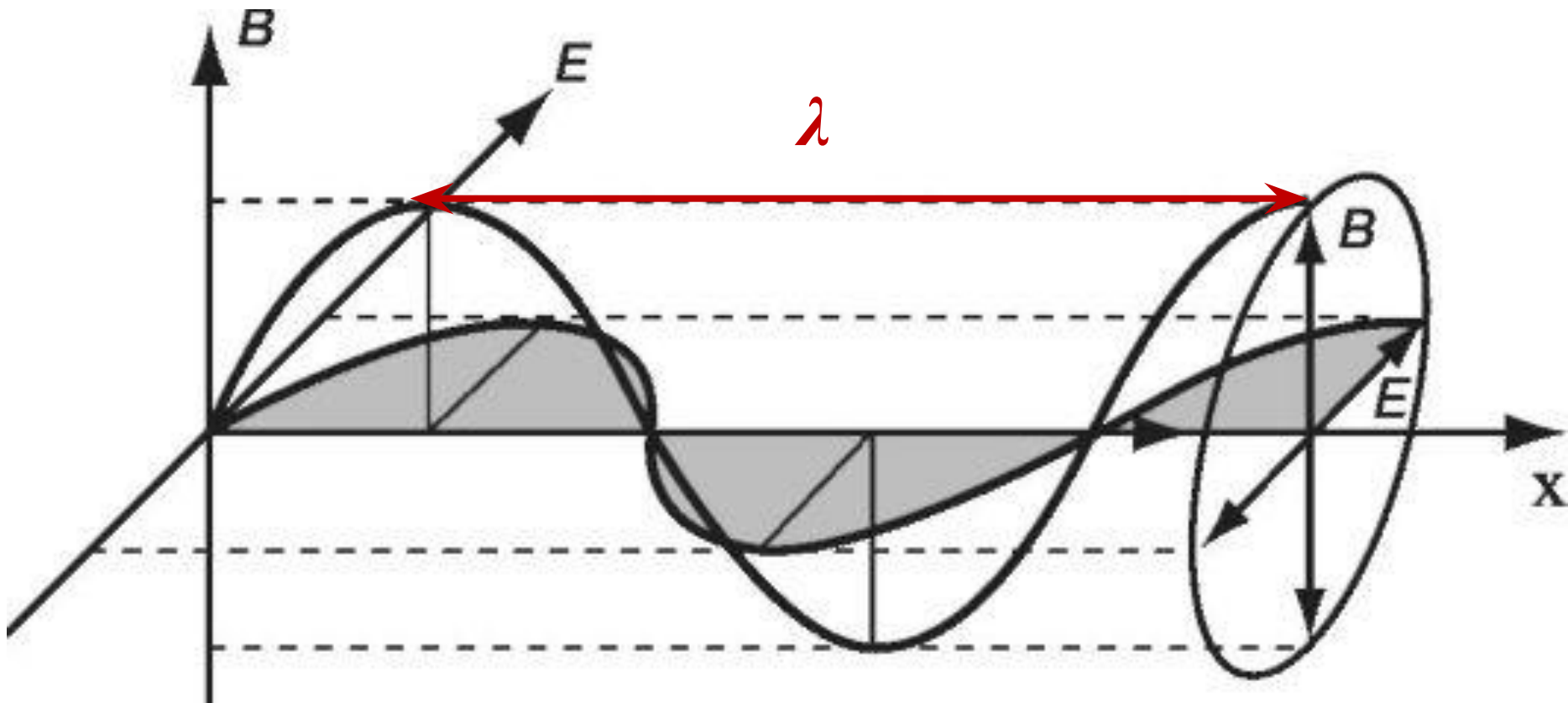
Лекция 2

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.

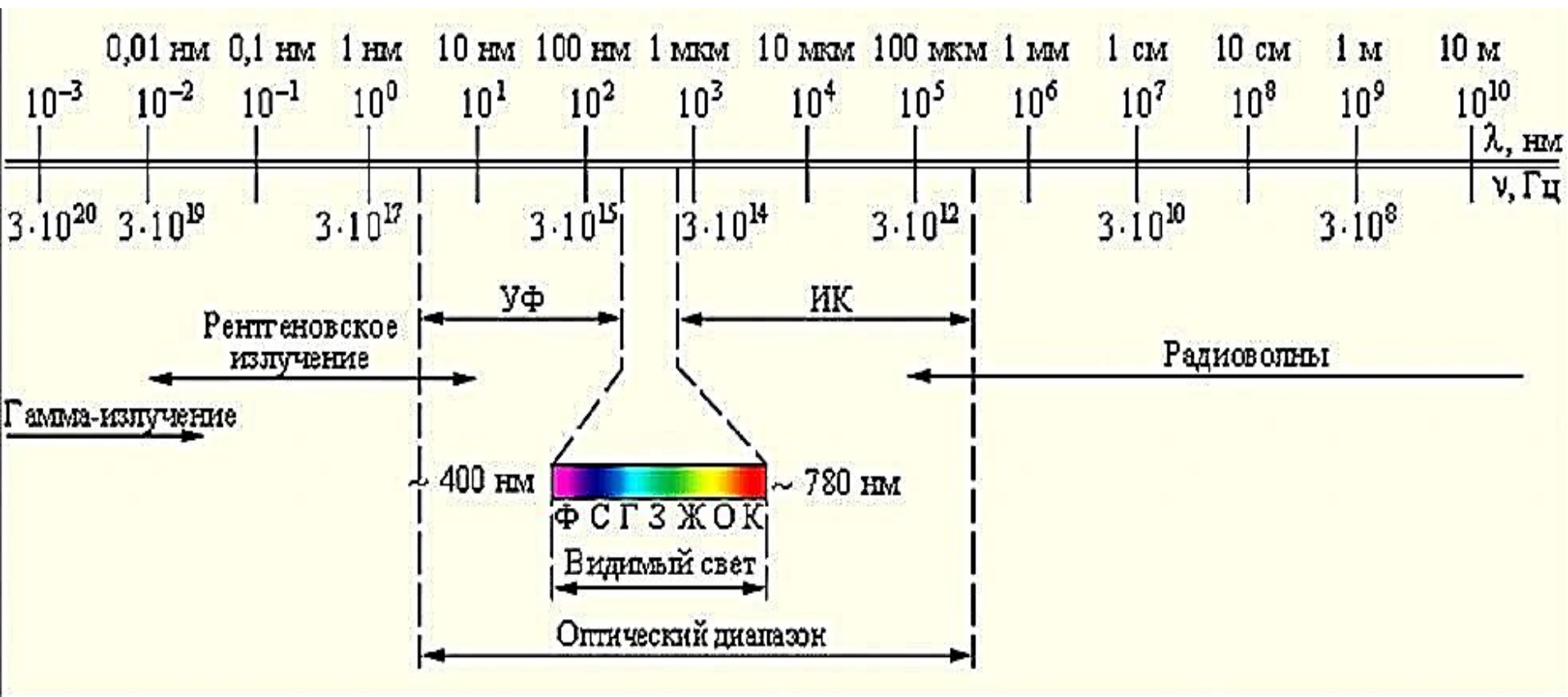
Длина волны λ — это расстояние между двумя ближайшими точками оси X , в которых колебания значений поля происходят в одинаковой фазе, размерность длины волны — нанометр.

Частота ν — число колебаний E (или B) в единицу времени (Гц).

Длина электромагнитной волны λ , её частота ν 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
1. Абсорбционная спектроскопия: 1). <i>Фотоколориметрия</i> – метод, основанный на способности окрашенных веществ поглощать не строго монохроматический световой поток в видимой части спектра (400нм ÷ 750нм).	<i>T</i> – светопропускание; <i>D</i> – оптическая плотность.	$T_{\%} = \frac{I}{I_0} \cdot 100\%$ $D = \varepsilon \cdot l \cdot c$
<i>Область применения:</i> определение содержания окрашенных соединений (молекул, ионов) в прозрачных растворах.		

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

Основной закон светопоглощения

Рассмотрим поглощение раствором электролита излучения в видимой части спектра.

I_o – интенсивность светового потока, падающего на кювету.

I_k – отражённый поток.

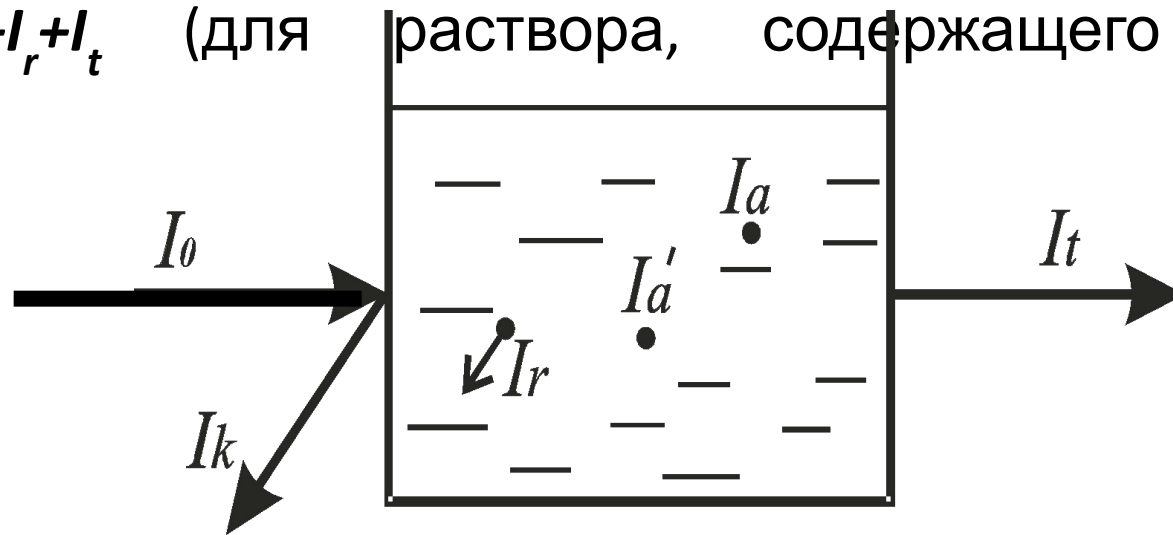
I_a – поглощённый поток (молекулами растворенного вещества)

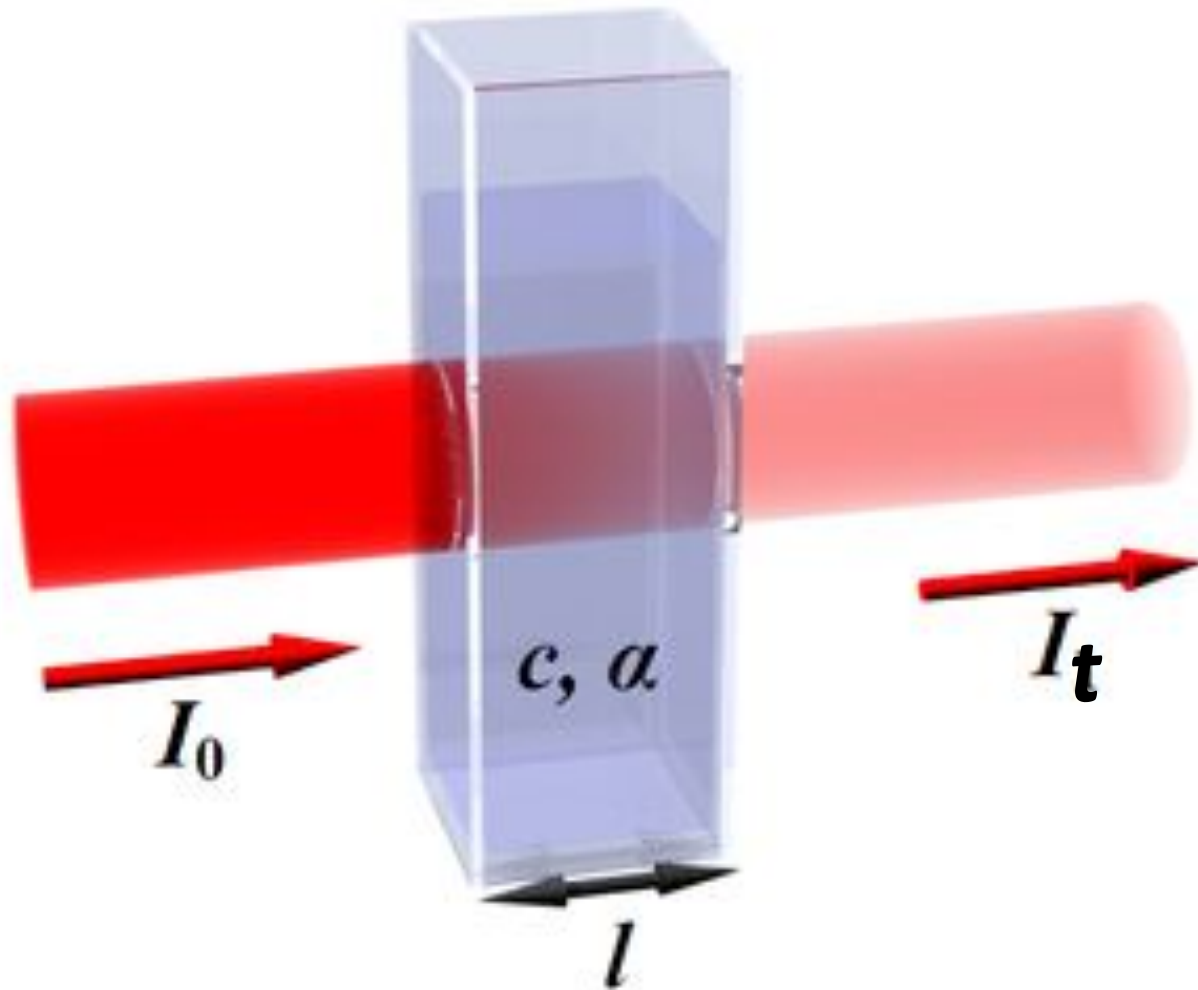
$I_{a'}$ – поглощённый поток молекулами растворителя.

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)



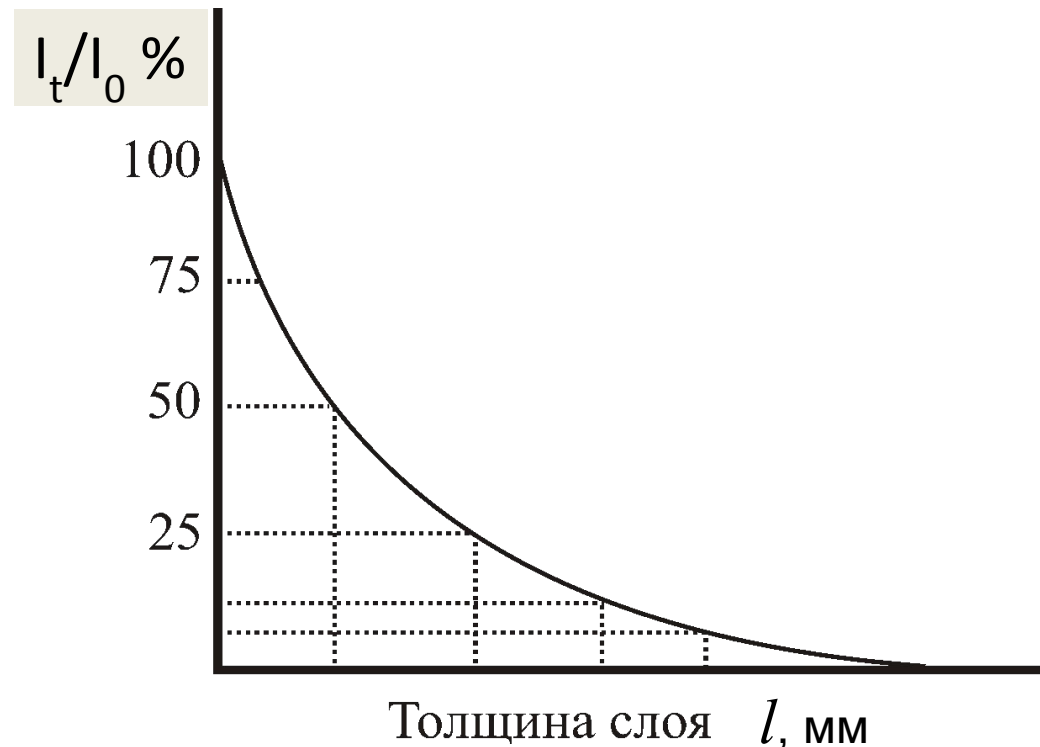


**Иллюстрация к основному закону
светопоглощения**

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.

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:

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

где c – молярная концентрация поглощающего вещества,

ε молярный коэффициент светопоглощения, зависящий от длины волны падающего света, природы растворённого вещества, температуры, но не зависящий от c , соответствует светопоглощению одномолярного раствора (1моль/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° 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 π , 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

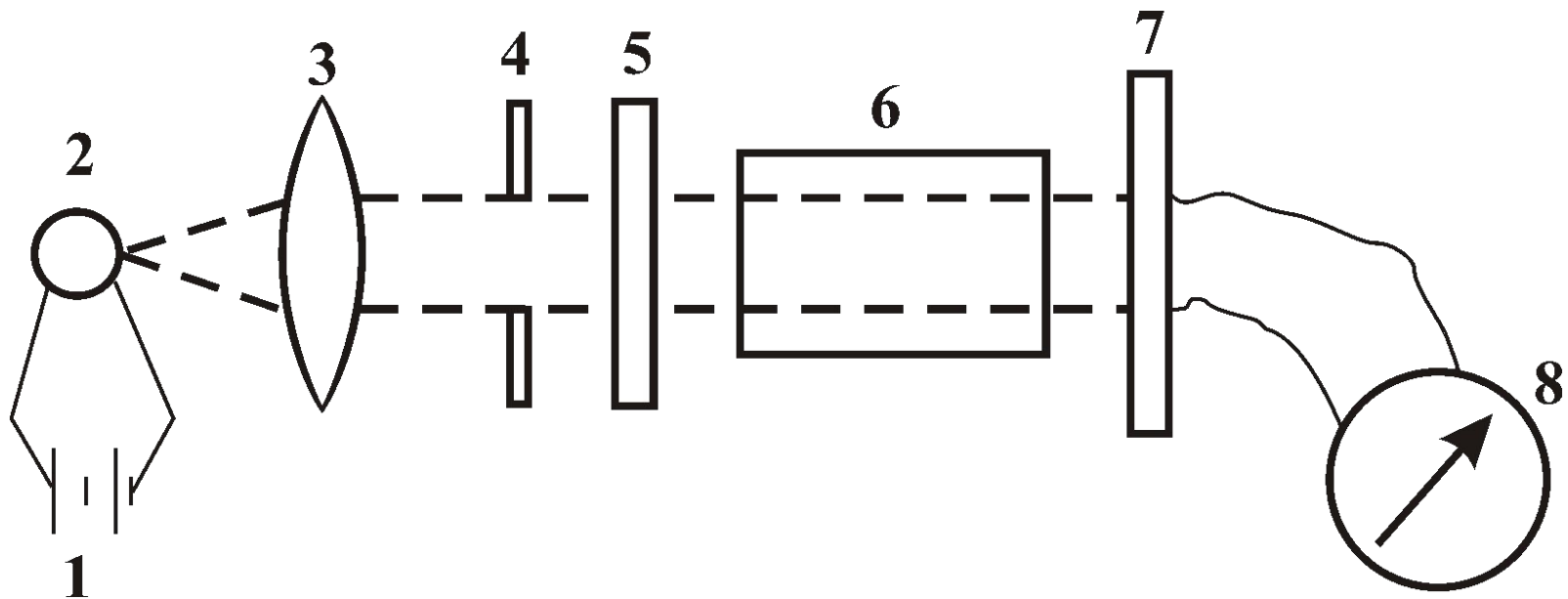


Схема фотоколориметра прямого действия

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:

$$i = k \cdot I_t,$$

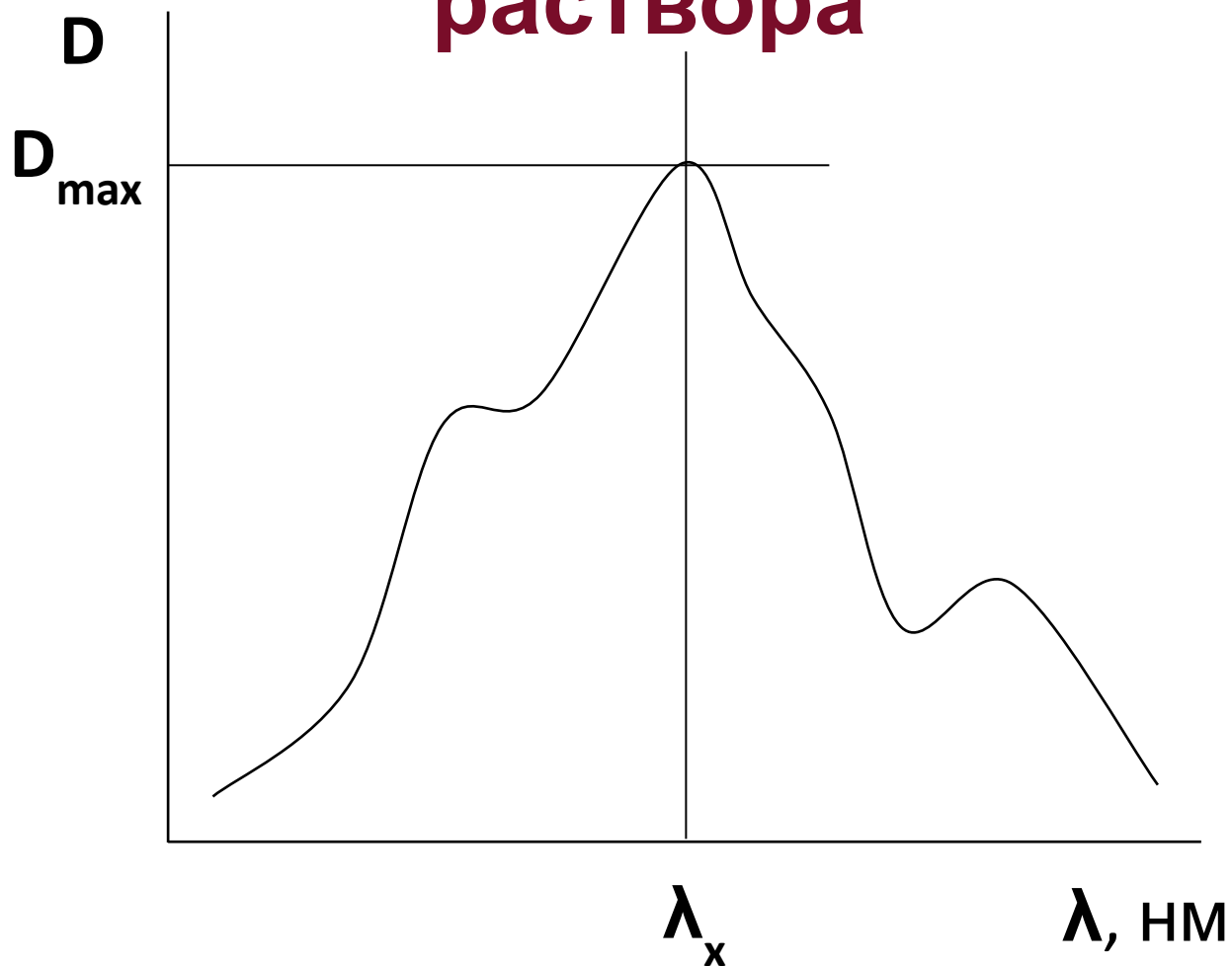
где i - фототок,

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 ∞ .

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 λ складывается из оптических плотностей каждого компонента смеси:

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

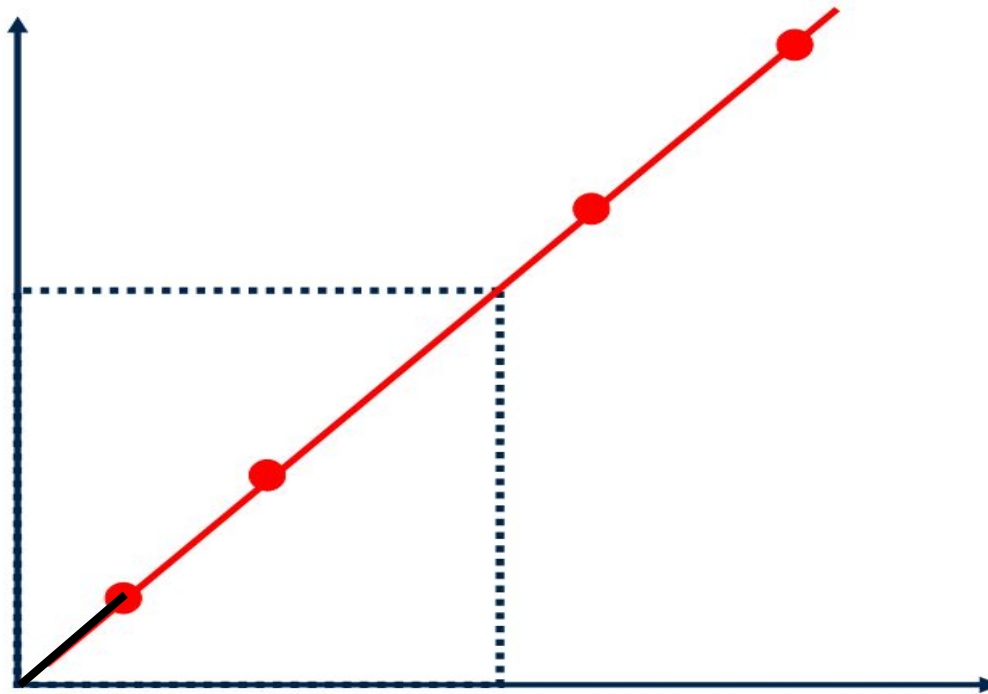
где $D_1, D_2, D_3, \dots, D_n$ – оптические плотности компонентов.

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 $c_{\text{ЭТ}}$ и исследуемый с концентрацией c_x . По результатам измерения вычисляют концентрацию определяемого вещества:

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

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

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

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

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

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 фотоэлектроколориметрии 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