
Методы спектрального анализа

- Все спектральные методы анализа основаны на использовании различных явлений, возникающих при **взаимодействии вещества и электромагнитного излучения.**

Классификация методов спектрального анализа:

I. Анализ может быть атомным и молекулярным.

Атомный – устанавливает, какие элементы входят в состав анализируемой пробы и определяет концентрацию элементов в пробе.

Молекулярный спектральный анализ устанавливает природу индивидуального соединения, расшифровывает структуру молекулы, идентифицирует и определяет индивидуальные компоненты смеси.

II. Методы анализа по спектрам поглощения называют абсорбционными. Методы анализа по спектрам испускания – эмиссионными или флуоресцентными.

- **В эмиссионном** анализе частицы вещества возбуждаются в источнике света (пламя, разряд), куда вводится анализируемая проба.
- **В флуоресцентном** анализе частицы вещества возбуждаются квантами электромагнитного излучения, которые направляются на анализируемую пробу от внешнего источника.

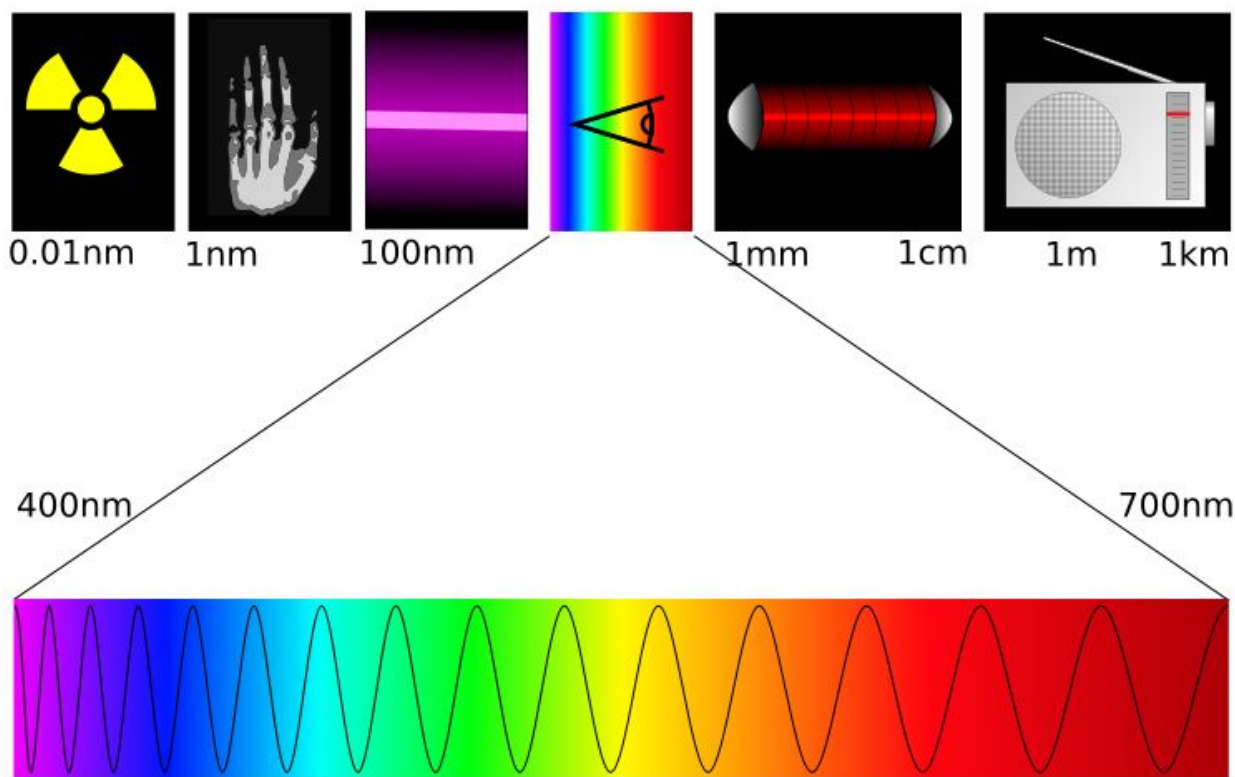
III. По способу регистрации спектра:

визуальные, фотографические и фотоэлектрические.

IV. Классификация методов спектрального анализа в зависимости от вида электромагнитного излучения, испускаемого или поглощаемого веществом

Длина волны	Вид электромагнитного излучения	Взаимодействие с веществом	Метод анализа
10^{-4} – 10^{-2} нм	γ - излучение	возбуждение ядер	активационный анализ ядерно-физические методы
10^{-2} -10 нм	рентгеновское (X-ray)	возбуждение внутренних электронов	рентгеновская спектроскопия, масс-спектральный анализ
100-400 нм	ультрафиолет	возбуждение валентных электронов	атомно-эмиссион-ный, атомно-абсорбционный методы, спектрофотометрия
400-760 нм	видимое	возбуждение валентных электронов	атомно-эмиссион-ный, атомно-абсорбционный методы, спектрофотометрия
760 нм-1000 мкм	ИК-излучение	колебания молекул	ИК-спектроскопия
0,1-100 см	микроволны	вращение молекул, магнитные диполь-ные переходы	ЭПР-спектроскопия
1-1000 см	радиоволны	магнитные диполь-ные переходы	ЯМР-спектроскопия

Электромагнитный спектр



Видимый свет — часть всего света

Цвета видимого спектра

Цвет	Диапазон длин волн, нм	Диапазон частот, ТГц	Диапазон энергии фотонов, эВ
Красный	625—740	480—405	1,68—1,98
Оранжевый	590—625	510—480	1,98—2,10
Жёлтый	565—590	530—510	2,10—2,19
Зелёный	500—565	600—530	2,19—2,48
Голубой	485—500	620—600	2,48—2,56
Синий	440—485	680—620	2,56—2,82
Фиолетовый	380—440	790—680	2,82—3,26

Спектроскопию в видимой и УФ-областях традиционно называют **спектрофотометрией**. Энергия фотонов в этих областях спектра достаточна для переходов электронов в молекуле с одного энергетического уровня на другой.

Энергия молекулы складывается из *электронной, колебательной и вращательной энергий*:

$$\bullet E = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вр}}.$$

Наибольший вклад в полную энергию вносит энергия электронов, наименьший – энергия вращения молекулы:

$$\bullet E_{\text{эл}} \gg E_{\text{кол}} \gg E_{\text{вр}}.$$

Вращение молекул проявляется у веществ лишь в газообразном состоянии, в конденсированных состояниях (жидком и твердом) вращение затруднено.

Молекула может существовать только в определенных энергетических состояниях, называемых энергетические уровни. Каждому электронному состоянию отвечают колебательные уровни, а каждому колебательному уровню – вращательные

Типы соединений, применяемых в спектрофотометрическом анализе:

1. Однороднолигандные комплексы с неорганическими лигандами:

- роданидные и галогенидные комплексы (определение Fe(III), Mo, W, Bi, Re, Co);
- аммиакаты (определение Cu^{2+});
- комплексы металлов с пероксидом водорода (определение Ti, V, Nb, Ta, Ce);
- гетерополикислоты (определение P, Si, As, Nb, V, Ge).

2. Однороднолигандные хелатные комплексы:

- соединения металлов с полифенолами и оксикислотами (Fe^{3+} , Ti, Nb, Ta);
- соединения металлов с органическими красителями типа ализарин (Al, РЗЭ, Zr, Hf);
- соединения металлов с органическими реактивами, содержащими аминный азот (Hg, Al, Mg, Co);
- соединения металлов с органическими реагентами, содержащими нитро- и нитрозогруппы (Co, K, Fe^{3+});
- соединения металлов с органическими реагентами, содержащими тионную - и тиольную группы (определение Hg, Ag, Pb, Cd, Cu, Bi, Sn, Sb, Zn, As, Fe, Ni, Co).

-
-
- **3. Разнолигандные и разнометальные комплексы.** К этой группе отнесены также ионные ассоциаты, которые близки к ней, но отличаются по природе химической связи.
 - **4. Окрашенные соединения, получаемые при реакциях окисления – восстановления** (определение Mn, Cr, Ni, As, Se, Te).
 - **5. Малорастворимые соединения** и соединения адсорбционного характера (определение NH_4^+ , Mg^{2+} , Na^+ , Sb^{3+}).
 - **6. Органические соединения**, получаемые при реакциях синтеза с участием неорганических веществ (определение NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-).
 - **7. Аква-ионы** и другие простые соединения, обладающие собственным поглощением (определение Fe^{3+} , Ni, Co, Cu, Cr, оксидов азота и др. по собственному поглощению).
 - **8. Кислотно-основные индикаторы** (определение pH).

Спектрофотометрия в видимой области (фотометрия) спектры поглощения в видимой области - 400—700 нм

Группа в молекуле, которая дает вклад в спектр ее поглощения, называется *хромофором*.

При образовании сопряженных связей в молекуле энергия возбужденного состояния электронов уменьшается, и хромофор начинает поглощать свет большей длины волны. Такой сдвиг в спектрах поглощения называется *батохромным*.

Наоборот, сдвиг спектра в коротковолновую область именуется *гипсохромным*.

Качественный анализ.

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

Характеристики полос $n \rightarrow \pi^*$ -
переходов
для некоторых хромофорных групп

Группа	λ_{max} , нм	ϵ_{max} , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹
>C=N-	240	159
>C=O-	280	20
-N=N-	350	12.6
>C=S-	500	10
-N=O	660	20

Характеристики полос $\pi \rightarrow \pi^*$ -
переходов
для некоторых сопряженных связей

Группа	λ_{max} , нм	ϵ_{max} , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹
–C=C–	170	16000
–C=C–C=C–	220	21000
–C=C–C=C–C=C–	260	35000
>C=O–	166	
–C=C–C=O	240	
–C=C=C–C=O	270	

Испытания на подлинность

- Нахождение в спектре $\lambda_{\max}$ и $\lambda_{\min}$ и сравнение с аналогичными характеристиками, приведенными в справочнике.

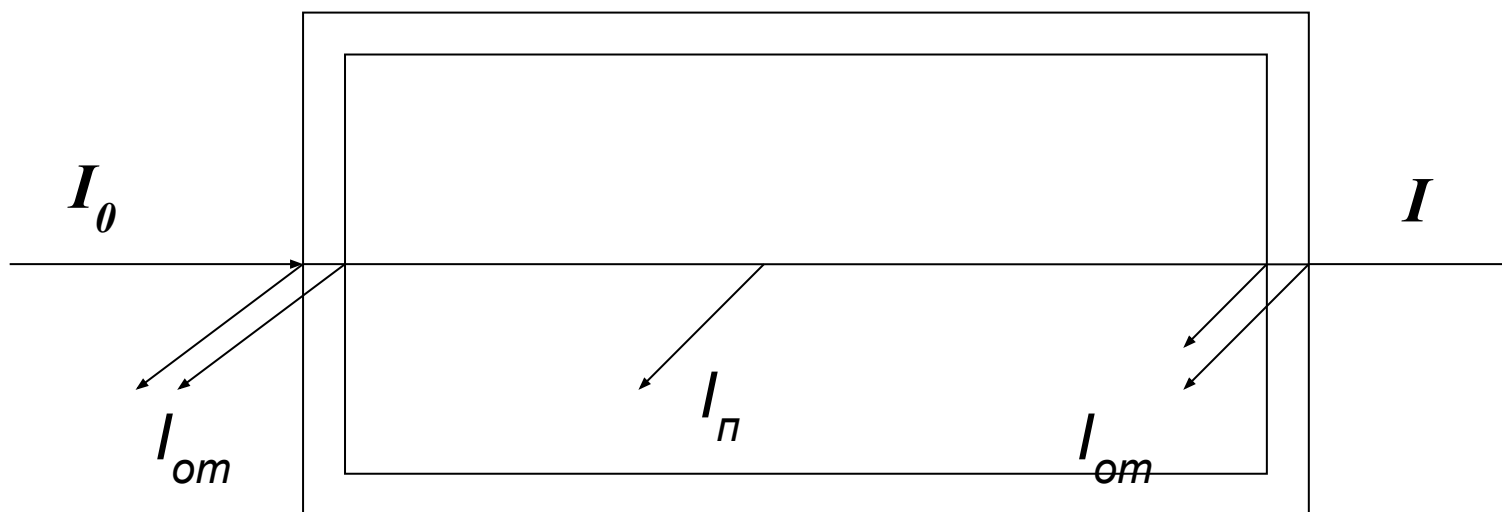
Если значения совпадают то делают заключение о идентичности веществ.

Испытания на подлинность

Лекарственное вещество	Концентрация и растворитель	Показатель, используемый для идентификации
Адреналин	0,005% в 0,01М HCl	$\lambda_{\max}=278 \text{ нм};$ $E_{1\text{см}}^{1\%}=78-72$
Аминазин	0,0005% в 0,01М HCl	$\lambda_{\max}=254 \text{ нм}; 307 \text{ нм}$
Анестезин	0,005% в 0,01М NaOH	$\lambda_{\max}=281 \text{ нм}, \lambda_{\min}=238 \text{ нм}$
Аскорбиновая кислота	0.001% в буферном растворе с pH 7,0	$\lambda_{\max}=265 \text{ нм}$
Викасол	0,0005% в H ₂ O	$\lambda_{\max}=230\text{нм}, 265\text{нм}; \lambda_{\min}=248\text{нм}$
Дексаметазон	0,001% в 95% спирте	$\lambda_{\max}=240\text{нм}$
Димедрол	0,05% в 95% спирте	$\lambda_{\max}=253, 258, 264 \text{ нм}$ $\lambda_{\min}=244, 255, 263 \text{ нм}$

2. Основные законы поглощения света

Ход лучей через раствор



интенсивность I_0 уменьшается до величины I

Отношение интенсивностей прошедшего и падающего света I/I_0 называется *пропусканием* T .

Оптическая плотность, поглощение, экстинкция A — это величина, равная

$$A = \lg \frac{I_0}{I}$$

$$A = -\lg T, T = 10^{-A}$$

закон *Бугера–Ламберта–Бэра*

поглощение потока электромагнитного излучения зависит от природы поглощающего вещества, толщины поглощающего слоя и прямо пропорционально его концентрации.

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

$$A = \varepsilon l C$$

ε — молярный коэффициент светопоглощения
(оптическая плотность одномолярного раствора при толщине
слоя 1 см),

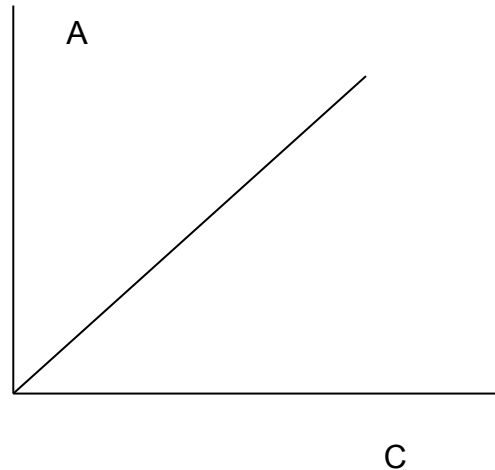
C — молярная концентрация раствора, моль/л

l — оптический путь, или толщина образца в см.

Объединенный закон Бугера - Ламберта - Бера

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

$$A = \varepsilon l C$$



Соблюдение основного
закона светопоглощения

Отклонения от закона Бугера – Ламберта – Бера

Закон Бугера – Ламберта - Бера строго справедлив лишь по отношению к разбавленным растворам и при соблюдении определенных условий:

- монохроматичность светового потока
- параллельность светового потока
- постоянство температуры
- постоянство показателя преломления среды
- постоянство состава поглощающих частиц в растворе

Причинами несоблюдения закона Бугера - Ламберта - Бера могут быть **химические и инструментальные** факторы.

Химические причины - это участие поглощающего вещества в реакциях, конкурирующих с аналитической.

Примеры

- Растворы дихроматов не подчиняются закону Бугера – Ламберта – Бера
вследствие гидролитической деполимеризации с увеличением концентрации $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ становится более заметным сдвиг равновесия в сторону образования CrO_4^{2-} .

- Например, салициловая кислота в зависимости от pH раствора способна образовывать с ионами Fe^{3+} комплексы различного состава и окраски. Так,

при pH=2-4 образуется фиолетовый моносалицилат FeSal^+ ,

при pH=4-8 красный дисалицилат FeSal_2^- ,

при pH >10 желтый трисалицилат FeSal_3^{3-} .

Поэтому, чтобы обеспечить максимальный выход желаемого комплекса, необходимо и соответствующим образом стабилизировать pH раствора.

Закон аддитивности

Сущностью закона аддитивности является независимость поглощения индивидуального вещества от наличия других веществ, обладающих собственным поглощением, или индифферентных к электромагнитному излучению.

Таким образом, при данной длине волны оптическая плотность смеси компонентов, не взаимодействующих между собой, равна сумме оптических плотностей отдельных компонентов при той же длине волны

$$A = \sum \varepsilon_i l C_i$$

Анализ смесей

- Анализ смесей без разделения на компоненты возможен в том случае, если компоненты смеси имеют максимум поглощения при разных длинах волн.

Например, в таблетках состава:

Никотиновая кислота – 22 мг

Дротаверина гидрохлорид – 78 мг

- Используют раствор навески препарата в 0.1М HCl. Измеряют оптическую плотность раствора при $\lambda_{\text{max}} = 353 \text{ нм}$ и 260 нм .
- Содержание дротаверина гидрохлорида определяют по оптической плотности при 353 нм, а никотиновой кислоты по разности оптических плотностей при 260 и 353 нм.

3. Абсолютные фотометрические методики определения одного вещества в растворе

Метод сравнения оптических плотностей стандартного и исследуемого окрашенных растворов

- для исследуемого раствора

$$A_x = \varepsilon C_x l$$

для стандартного раствора

$$A_{cm} = \varepsilon C_{cm} l$$

Отсюда

$$C_x = \frac{C_{cm} A_x}{A_{cm}}$$

*Метод определения по среднему значению
молярного коэффициента светопоглощения.*

По данным, полученным для стандартных растворов, рассчитывают среднее значение молярного коэффициента светопоглощения:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{A_{cm}}{C_{cm} l_{cm}}$$

Зная значения оптической плотности исследуемого окрашенного раствора и молярного коэффициента светопоглощения, находят неизвестную концентрацию исследуемого окрашенного раствора:

$$C_x = \frac{A_x}{\bar{\varepsilon} l_x}$$

Метод градуировочного графика

При выборе интервала концентраций стандартных растворов руководствуются следующими положениями:

- а) он должен охватывать область возможных изменений концентраций исследуемого раствора; желательно, чтобы оптическая плотность исследуемого раствора соответствовала примерно середине градуировочной кривой.
- б) желательно, чтобы в этом интервале концентраций при выбранных толщине кюветы (l), и длине волны соблюдался основной закон светопоглощения.
- в) интервал рабочих значений A , соответствующий интервалу стандартных растворов, должен обеспечивать максимальную воспроизводимость результатов измерений.

Метод добавок

Определение концентрации раствора методом добавок основано на сравнении оптической плотности исследуемого раствора и того же раствора с добавкой известного количества определяемого вещества.

Отношение оптических плотностей исследуемого раствора и исследуемого раствора с добавкой будет равно отношению их концентраций

$$\frac{A_x}{A_{x+a}} = \frac{C_x}{(C_x + C_a)}$$

Следовательно

$$C_x = C_a \frac{A_x}{(A_{x+a} - A_x)}$$

Определение концентрации можно произвести графическим способом.

Графический метод добавок

Берут n аликвот анализируемой пробы. В аликвоты 2,3 и т. д. вводят известные возрастающие количества определяемого компонента. Концентрацию в неизвестном растворе определяют путём экстраполяции графика до пересечения с осью абсцисс (рис. 1.9):

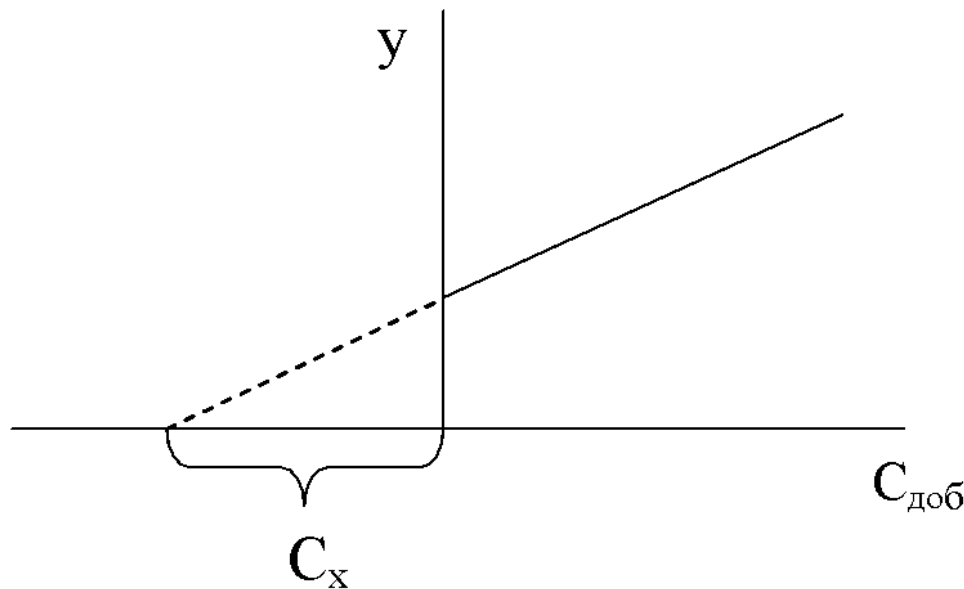


Рис. 1.9. Градуировочный график по методу добавок

**Абсолютные фотометрические методы
определения нескольких веществ в растворе.**

*Кривые светопоглощения веществ
перекрываются по всему спектру*

Рассмотрим двухкомпонентную систему. В этом случае концентрации C_1 и C_2 раствора находят при двух длинах волн по уравнениям:

$$A_{\lambda_2} = \varepsilon_{1\lambda_2} C_1 l + \varepsilon_{2\lambda_2} C_2 l$$

$$A_{\lambda_1} = \varepsilon_{1\lambda_1} C_1 l + \varepsilon_{2\lambda_1} C_2 l$$

Значения молярных коэффициентов светопоглощения либо берут из таблиц, либо определяют экспериментально

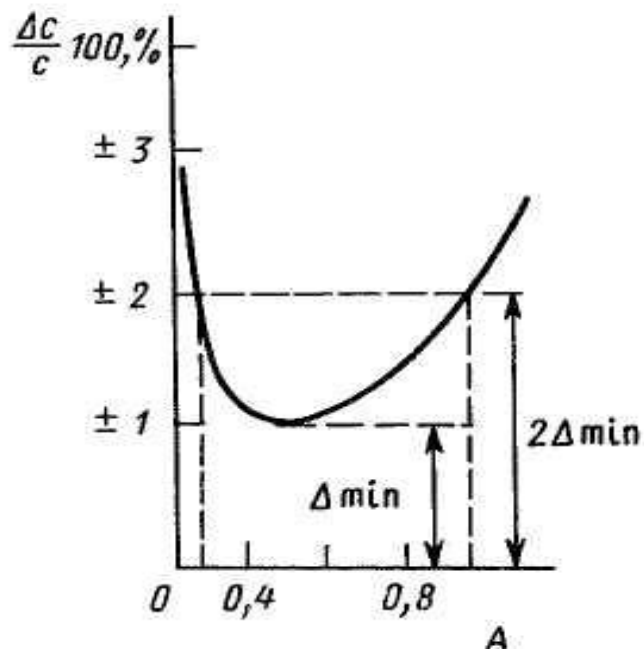
$$C_1 = \frac{\varepsilon_{2\lambda_2} A_{\lambda_1} - \varepsilon_{2\lambda_1} A_{\lambda_2}}{\varepsilon_{1\lambda_1} \varepsilon_{2\lambda_2} l}$$

Фотометрическое титрование

Фотометрическое титрование основано на регистрации изменения поглощения (или пропускания) анализируемого раствора по мере прибавления титранта.

По результатам измерений строят кривую титрования в координатах $A=f(V)$, где V - объем добавленного титранта, и по излому на ней или по скачку находят конечную точку титрования.

Погрешности измерения светопоглощения



Зависимость относительной погрешности от величины оптической плотности раствора

Существует оптимальное значение оптической плотности, при котором ошибка минимальна. Это значение $A_{\text{опт}} = 0,434$.

Для измерения концентрации с погрешностью, не превышающей удвоенной минимальной, нужно проводить измерение A в интервале 0,1 – 1,0.

4. Приборы и оборудование

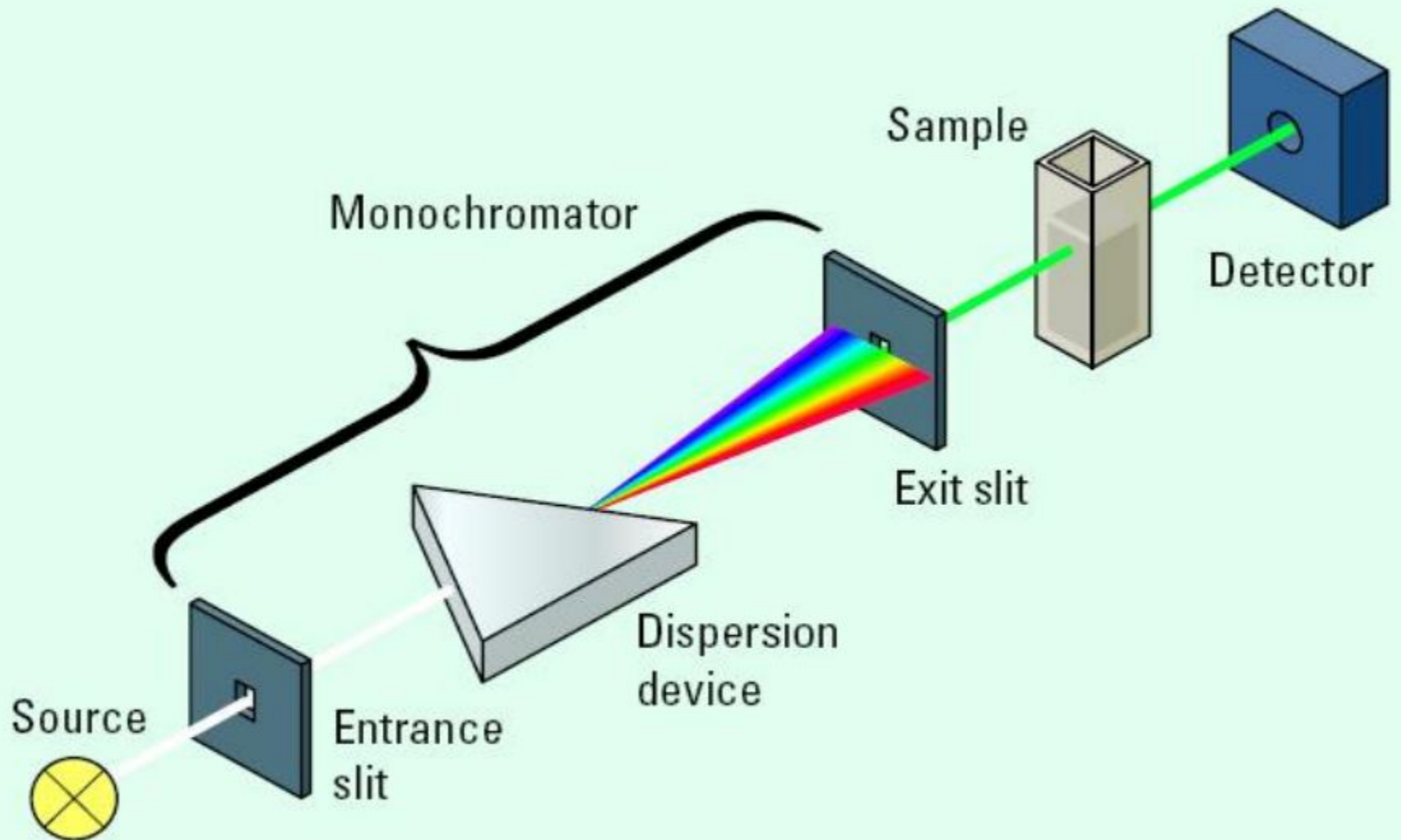
Принципиальная схема спектрофотометров включает:

- полихроматический источник спектра,
- монохроматор (в основном дифракционные решетки),
- кювету с исследуемым образцом,
- детектор,
- электронные устройства, компьютер для обработки и хранения данных.

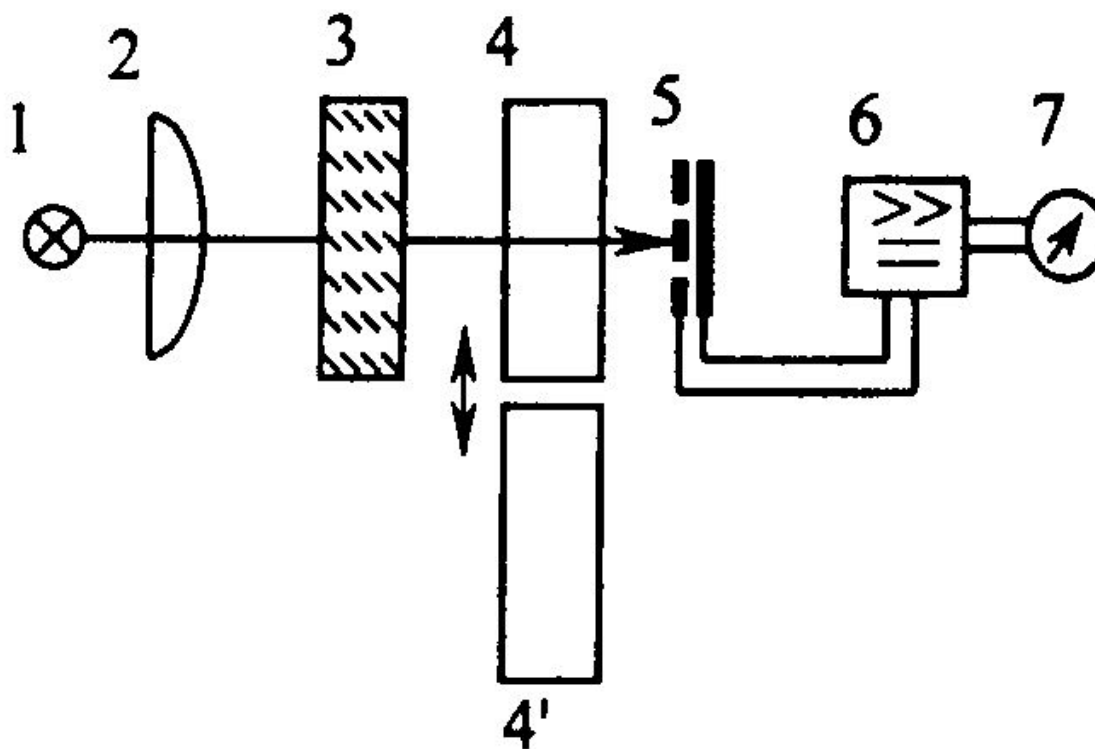
Кювета с образцом может располагаться либо перед монохроматором, либо после него при условии, что изменения в образце под действием излучения незначительны

По способу измерения приборы делят на :

- однолучевые с прямой схемой измерения и
- двухлучевые с компенсационной схемой.



Принципиальная схема однолучевого прибора.

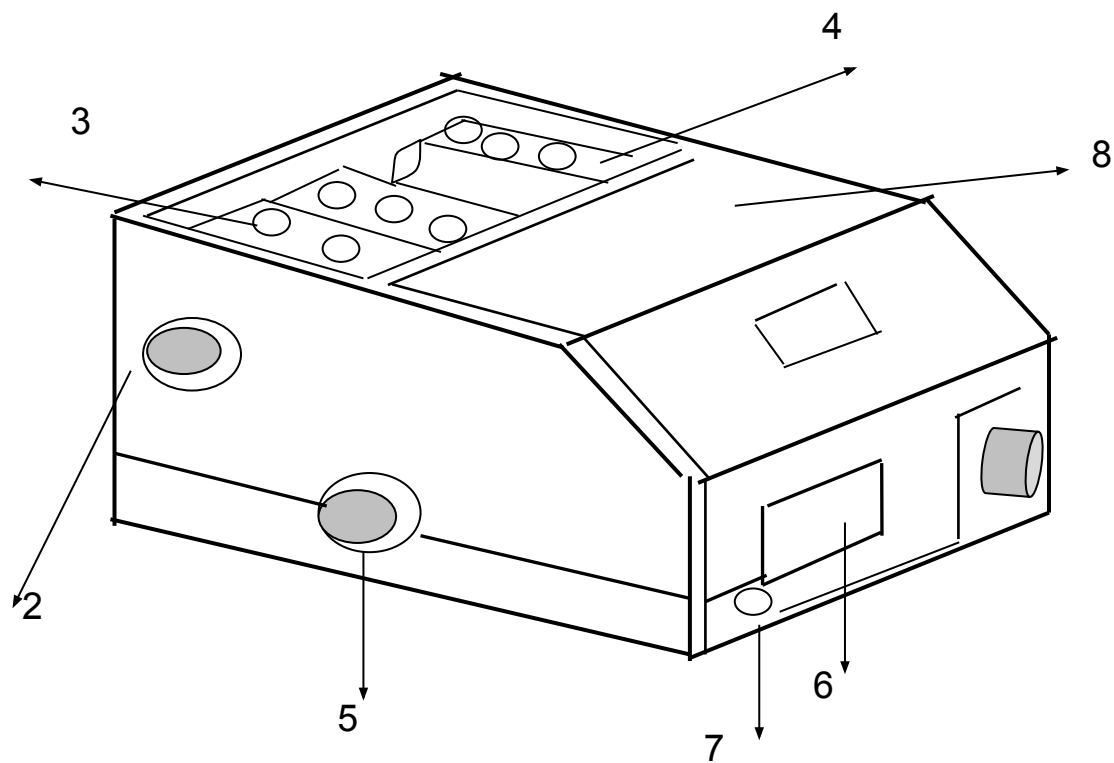


Оптическая схема фотоэлектроколориметра КФК-2

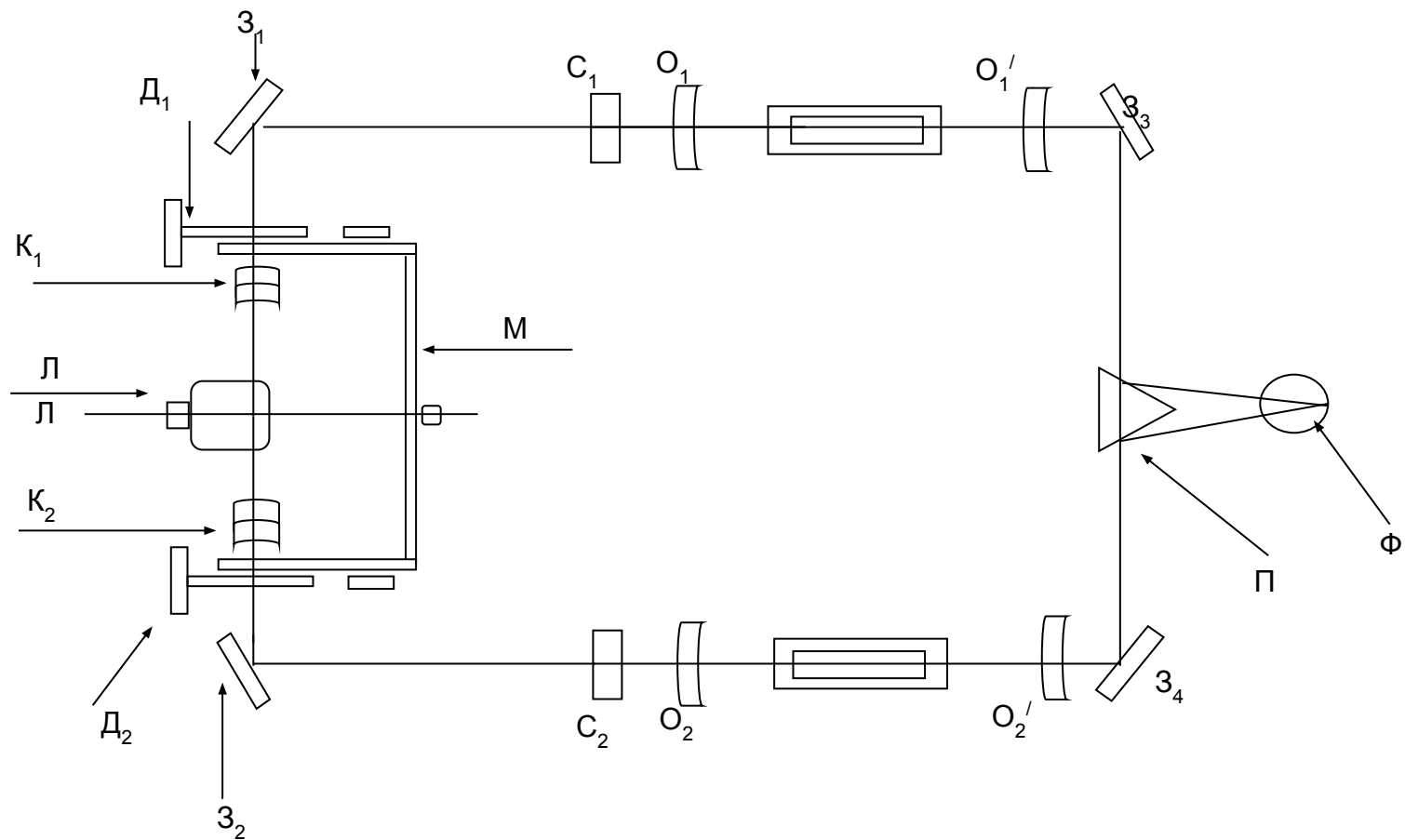


Рис. 1.2. Внешний вид колориметра КФК-2





Устройство фотоэлектроколориметра ФЕК-60



Оптическая схема прибора ФЭК-60



Внешний вид спектрофотометра Helios Alfa

Особенности конструкции Helios Alpha:

- Двухлучевая оптическая схема
- Кварцевое покрытие оптических элементов, установленных на литом алюминиевом основании, и оригинал голографической дифракционной решетки
- детектор фотодиод
- 7-позиционный программируемый держатель кювет
- встроенная микропроцессорная система управления и графический VGA дисплей

Примеры решения задач

- Пример 1.

Рассчитать наименьшую концентрацию вещества, которую можно определить фотоколориметрическим методом, если известно, что молярный коэффициент светопоглощения ε_{max} окрашенного вещества равен 5×10^4 , а наименьшее значение оптической плотности, измеряемой при толщине слоя 5 см, равно 0,01.

Решение.

$$C_{мин} = \frac{A_{мин}}{\varepsilon_{макс} \cdot l} = \frac{0,01}{5 \cdot 10^4 \cdot 5} = 4 \cdot 10^{-8} \text{ моль / л}$$

Чтобы выразить концентрацию определяемого компонента (иона) в микрограммах на миллилитры, нужно умножить полученную величину на 1000
А:

$$C_{мин} = 4 \cdot 10^{-8} \cdot 1000 \cdot A \text{ мкг / мл}$$

Примеры решения задач

- *Пример 2.*

Найти оптимальную толщину поглощающего слоя (кювету) для фотометрирования окрашенного раствора соли железа с молярным коэффициентом светопоглощения ε_{max} , равным 4×10^3 при концентрациях:

- 1) 2 мг железа в 50 мл
- 2) 0,05 мг железа в 50 мл.

Оптимальное значение оптической плотности 0,43.

Решение.

- $A = \varepsilon \cdot C \cdot l$ $l_{ont} = \frac{A_{ont}}{\varepsilon_{\max} \cdot C}$
- 1. Для концентрации 2 мг железа:

$$l_{ont} = \frac{A_{ont}}{\varepsilon_{\max} \cdot C_1} \quad C_1 = \frac{q_1}{W \cdot A_{Fe}}$$

$$l_{ont} = \frac{A_{ont}}{\varepsilon_{\max} \cdot \frac{q_1}{W \cdot A_{Fe}}} = \frac{0,43}{4 \cdot 10^3 \cdot \frac{2}{50 \cdot 56}} = \frac{0,43}{4 \cdot 10^3 \cdot 8 \cdot 10^{-4}} = 0,15 \text{ см} \approx 2 \text{ мм}$$

- 2. Для концентрации 0,05 мг железа:

$$l_{ont} = \frac{A_{ont}}{\varepsilon_{\max} \cdot C_2} = \frac{A_{ont}}{\varepsilon_{\max} \cdot \frac{q_2}{W \cdot A_{Fe}}} = \frac{0,43}{4 \cdot 10^3 \cdot \frac{0,05}{50 \cdot 56}} = \frac{0,43}{5 \cdot 10^3 \cdot 2 \cdot 10^{-5}} = 6 \text{ см}$$

Примеры решения задач

- **Пример 3.**

Определить кажущийся молярный коэффициент светопоглощения окрашенного соединения железа, если известно, что оптическая плотность окрашенного раствора при максимальном поглощении монохроматического излучения в кювете с толщиной слоя 5 см равна 0,75. Концентрация растворенного железа составляет 0,05 мг в 50 мл.

Решение.

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

$$\varepsilon = \frac{A}{C \cdot l} = \frac{A}{\frac{q_{Fe}}{W \cdot A_{Fe}} \cdot l} = \frac{0,75}{\frac{0,05 \cdot 5}{50 \cdot 56}} = \frac{0,75}{8,95 \cdot 10^{-5}} = 8,38 \cdot 10^3$$

Примеры решения задач

- **Пример 4.**

Исследуемый раствор имеет оптическую плотность 0,9 при измерении в кювете с толщиной слоя 5 см. Чему равна его концентрация, если стандартный раствор, содержащий 5 мкг/мл этого же вещества, имеет оптическую плотность 0,6 при измерении в кювете с толщиной слоя 3 см.

Решение.

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

Следовательно, для сравниваемых растворов можно написать:

$$A_{cm} = \varepsilon \cdot C_{cm} \cdot l_{cm}$$

$$A_x = \varepsilon \cdot C_x \cdot l_x$$

Разделив одно равенство на другое, получим:

$$\frac{A_x}{A_{cm}} = \frac{C_x \cdot l_x}{C_{cm} \cdot l_{cm}}$$

$$C_x = C_{cm} \frac{A_x \cdot l_{cm}}{A_{cm} \cdot l_x} = \frac{5 \cdot 0,9 \cdot 3}{0,6 \cdot 5} = 4,5 \text{ мкг / мл}$$

Примеры решения задач

- **Пример 5.**

При определении железа в виде моносulfосалицилата оптическая плотность раствора, содержащего 0,23 мг железа в 50 мл, оказалась равной 0,264 при толщине слоя (кюветы) 2 см. Вычислить значение кажущегося молярного коэффициента светопоглощения моносulfосалицилата железа.

Решение.

Из уравнения основного закона светопоглощения известно, что:

$$\varepsilon = \frac{A}{C \cdot l}$$

Концентрацию железа определяют по формуле:

$$C_{Fe} = \frac{m_{Fe}}{V \cdot A_{Fe}} = \frac{0,23}{50 \cdot 56} = 7,8 \cdot 10^{-5} \text{ ммоль / мл} \cdot (\text{моль / л})$$

Затем определяют ε :

$$\varepsilon = \frac{A}{C_{Fe} \cdot l} = \frac{0,264}{7,8 \cdot 10^{-5} \cdot 2} = 1,7 \cdot 10^3$$

Примеры решения задач

- **Пример 6.**

Навеску стали 0,1 г растворили в 100 мл кислоты. Аликвотную часть раствора, равную 15 мл, обработали реактивами в мерной колбе на 50 мл и по калибровочному графику определили, что в ней содержится 0,123 мг никеля. Определить процентное содержание никеля в стали.

Решение.

Процентное содержание никеля a_{Ni} определяют по формуле:

$$W_{Ni} = \frac{m_{Ni}}{m_{cm}} \cdot 100$$

$$m_{Ni} = \frac{m'_{Ni} \cdot V_{\kappa}}{V_1} = \frac{0,123 \cdot 100}{15} = 0,82 \text{ мг}$$

($V_2 = 50$ мл в расчете не используется,
так как содержание никеля, определенное графически,
дано в пересчете на 50 мл; $C'_{Ni} = 0,123$ мг/50 мл)

$$W_{Ni} = \frac{0,82}{100} = 0,82\%$$

Примеры решения задач

- **Пример 7.**

Оптическая плотность раствора трисульфосалицилата железа, измеренная при $\lambda = 433$ нм в кювете с толщиной слоя 2 см, равна 0,149.

Для реакции взято 4 мл 0,0005820 М раствора железа и колориметрическая реакция проведена в колбе на 50 мл. Вычислить значение молярного коэффициента светопоглощения для данной реакции при $\lambda = 433$ нм.

Решение.

$$m_{Fe} = A_{Fe} \cdot V \cdot C = 56 \cdot 4 \cdot 0,000582 = 0,131 \text{ мг}$$

$$C_{Fe} = \frac{m_{Fe}}{V \cdot A_{Fe}} = \frac{0,131}{50 \cdot 56} = 4,7 \cdot 10^{-5} \text{ ммоль / мл} \cdot (\text{моль / л})$$

$$\varepsilon = \frac{A}{C_{Fe} \cdot l} = \frac{0,149}{4,7 \cdot 10^{-5} \cdot 2} = 1,6 \cdot 10^3$$