

Фотометрический анализ

III курс, д/о

*Преподаватель Ельчищева Юлия
Борисовна*



Оптические методы анализа

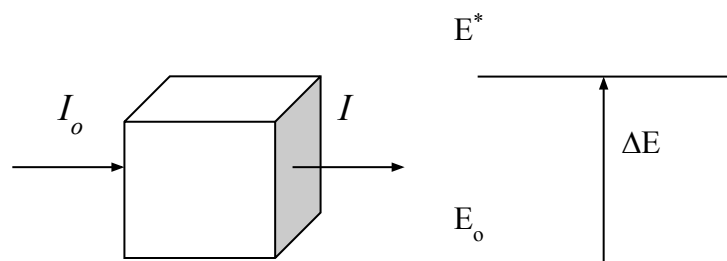
- *Атомно-адсорбционный анализ – основанный на поглощении световой энергии атомами анализируемых веществ.*
- *Молекулярно-адсорбционный анализ – анализ по поглощению света молекулами анализируемого вещества и сложными ионами (в бл.УФ, видимой, бл. ИК). К нему относим фотоэлектроколориметрию, спектрофотометрию, ИК-спектроскопию.*
- *Анализ по поглощению и рассеиванию световой энергии взвешанными частицами анализируемого вещества, т.е. дисперсными системами (турбидиметрия, нефелометрия).*
- *Люминесцентный анализ – основанный на измерении излучения, выделенного возбужденными частицами исследуемого объекта.*

Электронный спектр поглощения (излучения)

Спектральная область	Длина волны, λ, нм	Энергия E, эВ	Процессы, протекающие в результате поглощения (или излучения)
Ультрафиолетовая: Вакуумная Близкая	<200 200-400	$10^2 - 10$	Электронные переходы
Видимая	400-700	$10 - 1$	
Инфракрасная: Близкая Фундаментальная Далекая	700-1500 1500-75000 $7,5 \cdot 10^4 - 10^6$	$1 - 10^{-2}$	Колебание молекул Вращение молекул

Фотометрические методы анализа

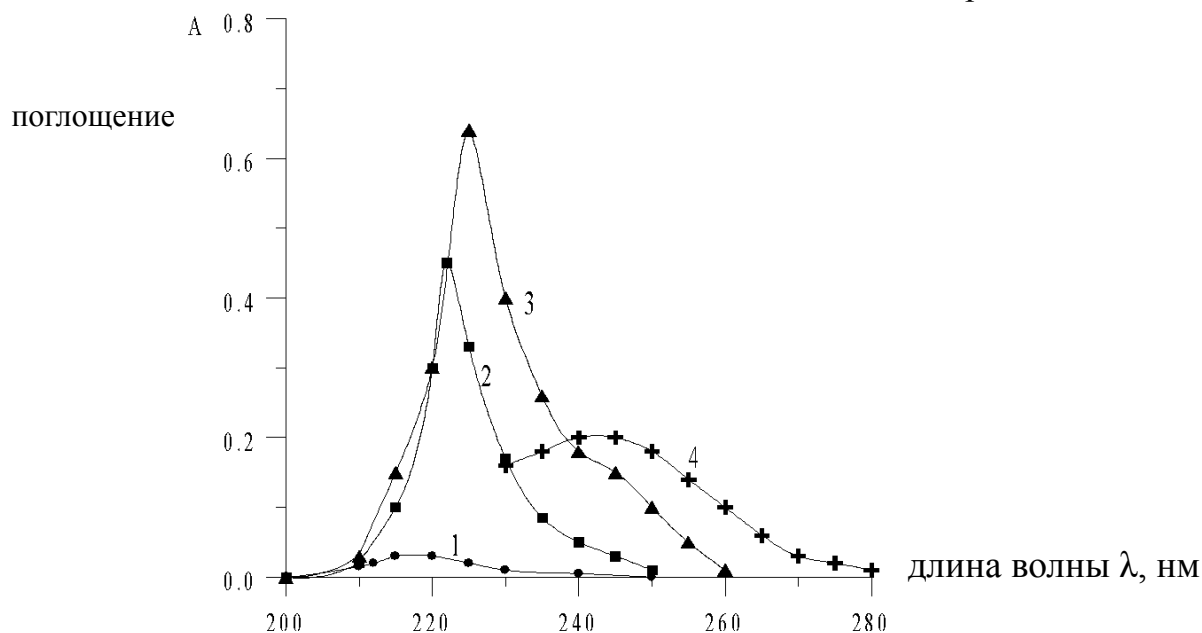
Методы, основанные на измерении избирательного поглощения светового излучения в видимой, бл.УФ, бл.ИК областях спектра истинными растворами исследуемого вещества (т.е. однородными нерассеивающими системами).



Закон Планка

$$\Delta E = E^* - E_o = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

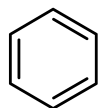
$$E_{\text{кванта}} = E_{\text{возб. электрона}} = \Delta E \quad (2)$$



Хромофоры и ауксохромы

Хромофорные группы

- Карбонильная
- Карбоксильная
- Этиленовая
- Азометиновая >C=N—
- Нитрозо-группа —N=O
- Нитритная группа —O—N=O
- Нитратная —O—NO_2
- Бензол



Ауксохромы

—NH_2 , $\text{—N(CH}_3)_2$, —OH , —OCH_3

Хромофорная группа	Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$, нм
Карбонильная	Ацетон	270,0
	Ацетальдегид	293,4
Карбоксильная	Уксусная кислота (H_2O)	204

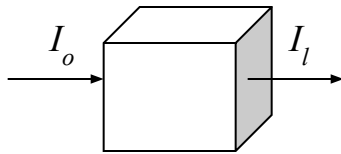
Поглощающие системы в фотометрии

- *Растворы аква-комплексов (ионов), обладающие поглощением в видимой области спектра; их молярный коэффициент поглощения (ϵ) не выше $n \cdot 10^2$.*
- *Органические соединения.*
- *Растворы солей элементов в высших степенях окисления (MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$ и т.д.)*
- *Растворы комплексов металлов с неорганическими ($\epsilon \sim n \cdot 10^3$) и органическими ($\epsilon \sim n \cdot 10^4$) лигандами.*

Основные законы поглощения

• I. Закон Бугера-Ламберта

$$I_o = I_l + I_a + I_r \quad (3),$$



Закон: «Относительное количество поглощенного электромагнитного излучения не зависит от интенсивности падающего излучения. Каждый слой равной толщины поглощает равную долю падающего монохроматического потока излучения».

$$-\frac{dI}{dl} = \alpha I \quad \text{или} \quad \frac{dI}{I} = -\alpha dl \quad (4)$$

$$\int_{I_o}^{I_l} \frac{dI}{I} = -\alpha \int_0^l dl \quad (5) \quad , \quad \ln I_l - \ln I_o = -\alpha l \quad (6) \quad I_l = I_o \cdot e^{-\alpha l} \quad (7)$$

$$I_l = I_o \cdot 10^{-kl} \quad (8) \quad \text{— Закон Бугера-Ламберта}$$

Если $K = \frac{1}{l}$, то $\frac{I_l}{I_o} = \frac{1}{10} \quad (9).$

Основные законы поглощения

- II. Закон Бера

Закон: «Поглощение потока электромагнитного излучения прямо пропорционально числу частиц поглощающего вещества, через которое проходит поток этого излучения»

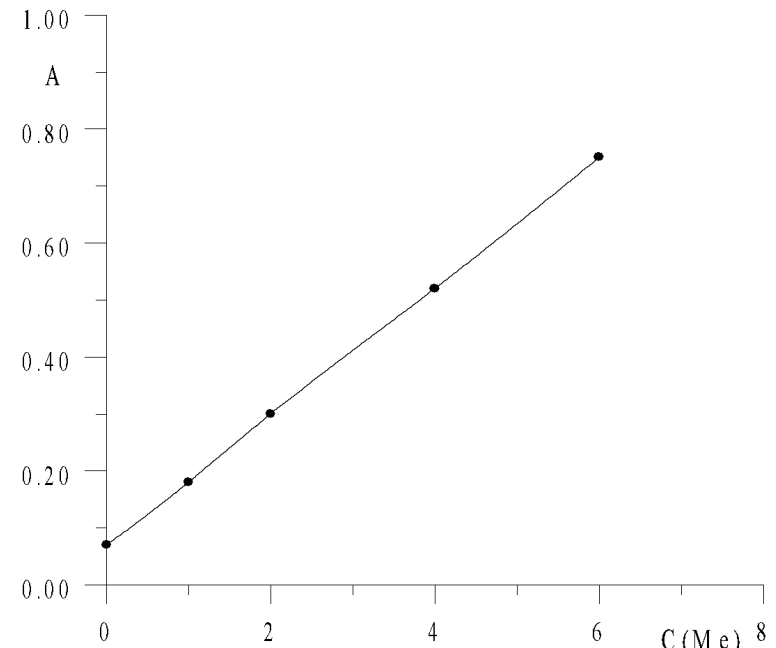
$$\underline{k = \varepsilon \cdot c} \quad (10)$$

- III. Объединенный закон поглощения – закон Бугера-Ламберта-Бера – основной закон поглощения

$$I_l = I_o \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l} \quad (11) \quad \text{или}$$

$$\lg \frac{I_o}{I_l} = \varepsilon \cdot c \cdot l = A \quad (12)$$

$\lg \frac{I_o}{I_l}$ оптическая
плотность поглощающего
вещества



Основные фотометрические величины

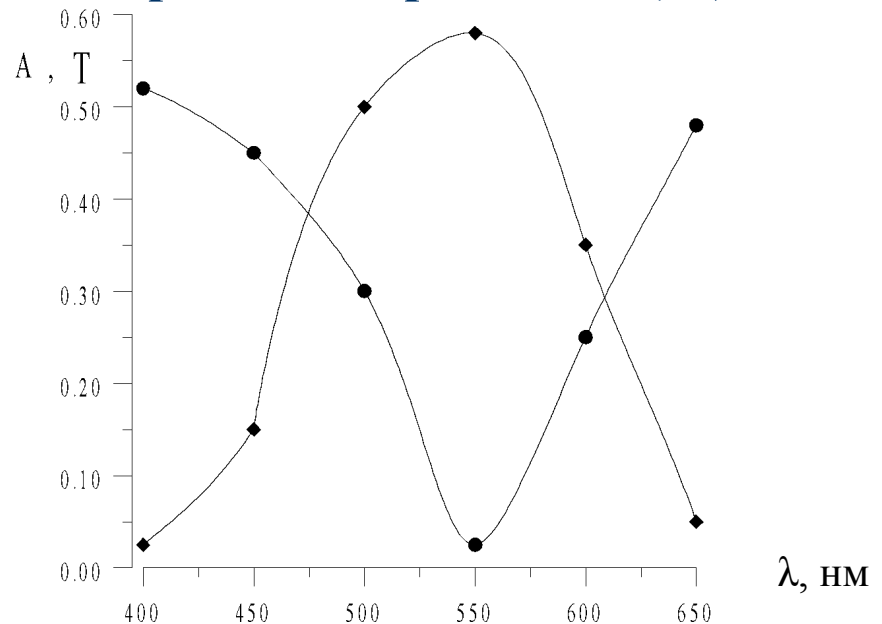
- **I. Оптическая плотность (A)** – аналитический сигнал, характеризующий способность раствора поглощать свет; величина безмерная.
- **II. Прозрачность или пропускание (T)** – отношение интенсивности монохроматического потока излучения, прошедшего через исследуемый объект, к интенсивности первоначального потока излучения. Величина T характеризует способность раствора пропускать свет. Пропускание измеряется в процентах (%) или в долях (от 0 до 1).

$$T = \frac{I_l}{I_o} = 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l} \quad (13)$$

$$A = -\lg T \quad (14)$$

$$A = \lg \frac{1}{T} \cdot 100 = 2 - \lg T \quad (15)$$

$$T = 10^{-A} = e^{-2,3A} \quad (16)$$



Основные фотометрические величины

- III. Молярный коэффициент светопоглощения (погашения) (ϵ) – является основной характеристикой поглощения любой системы при данной длине волны; отражает индивидуальные свойства окрашенных соединений и является их определяющей характеристикой.

Физический смысл: молярный коэффициент светопоглощения представляет собой оптическую плотность раствора с концентрацией 1 моль/л, помещенного в кювету с толщиной поглощающего слоя 1 см; имеет размерность $\text{см}^2/\text{моль}$.

Молярный коэффициент светопоглощения зависит от:

- длины волны падающего света;
- температуры раствора;
- природы растворенного вещества.
- Молярный коэффициент светопоглощения является мерой чувствительности данной фотометрической реакции.

Молярный коэффициент светопоглощения бывает истинным и кажущимся.

Значение ϵ характеризует два существенно важных свойства поглощающей системы:

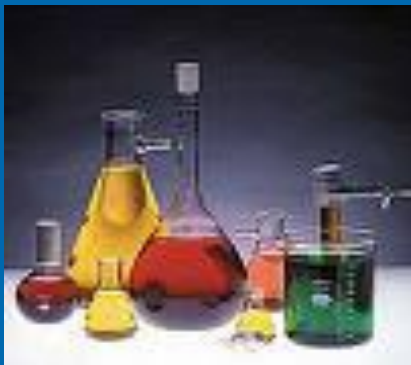
- постоянство значения ϵ говорит о соблюдении основного закона поглощения в определенном интервале концентраций;
- значение ϵ удобно использовать для сравнительной оценки чувствительности фотометрической реакции

Спектр поглощения – графическое изображение распределения поглощаемой веществом энергии по длинам волн. Спектры поглощения имеют одну и ту же форму независимо от толщины слоя раствора или концентрации вещества в растворе и характеризуются сохранением положения максимума при одной и той же длине волны.

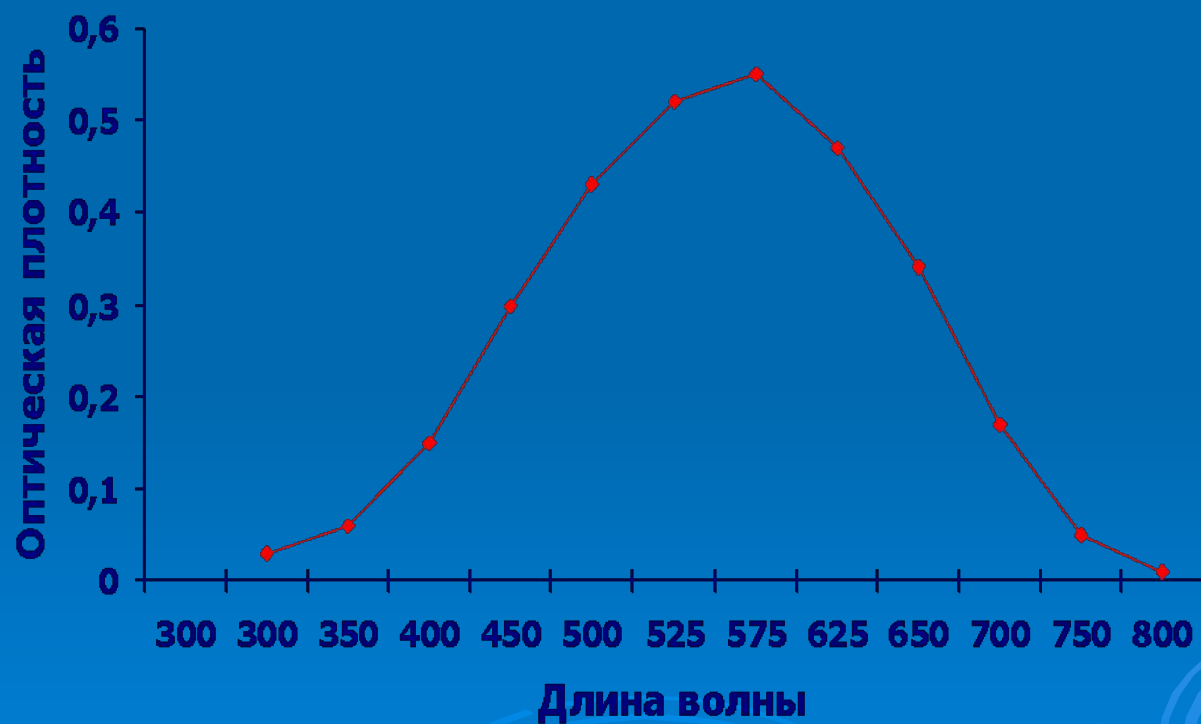
•*Закон аддитивности (правило) – Фирордт (1873)*

Если в растворе содержится n светопоглощающих компонентов, которые не вступают друг с другом в химическое взаимодействие, то при условии соблюдения основного закона светопоглощения оптическая плотность такого раствора будет равна сумме парциальных оптических плотностей всех содержащихся в растворе светопоглощающих компонентов.

$$A = \varepsilon_1 \cdot c_1 \cdot l + \varepsilon_2 \cdot c_2 \cdot l + \dots \varepsilon_n \cdot c_n \cdot l = l \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \cdot c_i \quad (17)$$



Спектр поглощения



Причины отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера

Поведение поглощающих систем подчиняется закону Б-Л-Л при условии:

- монохроматичности светового потока;
- отсутствии химических изменений в поглощающей системе;
- постоянстве коэффициента преломления.

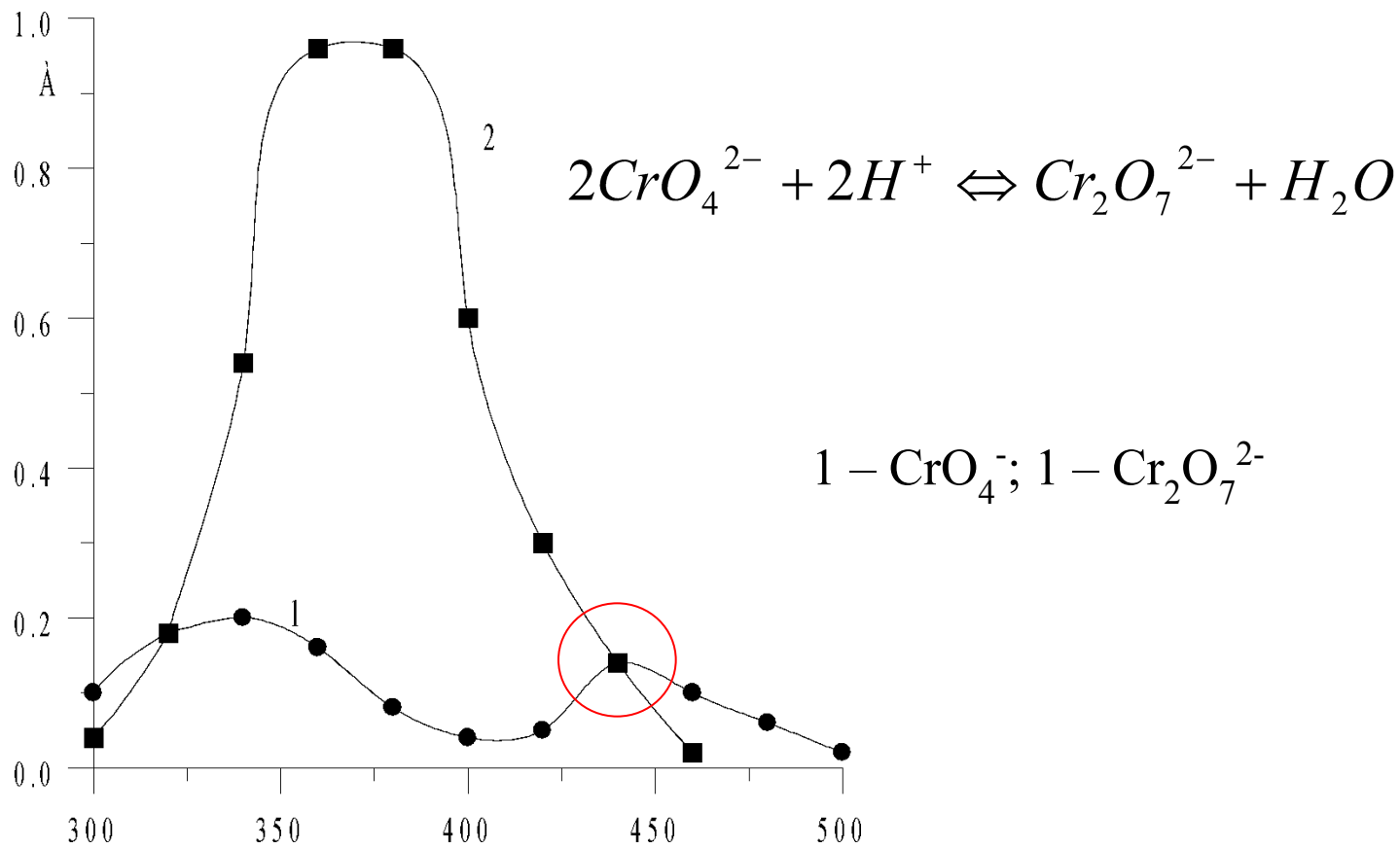
Причины отклонения:

I. кажущиеся:

1. физические (инструментальные) – немонохроматичность светового потока; рассеяние света; случайные излучения.
2. химические:
 - изменение ионной силы раствора;
 - изменение концентрации раствора;
 - изменение степени сольватации (гидратации);
 - изменение концентрации ионов $[H^+]$;
 - изменение степени диссоциации комплексного соединения при разбавлении.

II. истинные – изменение коэффициента преломления.

Влияние концентрации $[H^+]$ на формы существования частиц



Фотометрическая реакция

К фотометрическим реакциям прибегают в следующих случаях:

- определяемый компонент не окрашен или интенсивность его светопоглощения мала;
- полосы поглощения определяемого и посторонних компонентов перекрываются;
- определяемый компонент присутствует в виде множества различных химических форм.

Требования к фотометрическим реакциям

- В результате реакции должно образовываться вещество, поглощающее свет в УФ или видимой области спектра;
- фотометрические реакции, несмотря на различия в их химизме, должны протекать быстро, количественно, избирательно;
- поглощение продуктов фотометрической реакции должно быть хорошо воспроизводимым и постоянным во времени;
- важно, чтобы закон Б-Л-Б выполнялся в широком интервале концентраций определяемого вещества;
- если фотометрический реагент окрашен, то реакция должна обладать высокой контрастностью;
- образующееся комплексное соединение должно быть прочным;
- значение ε должно быть достаточно большим, т.е. реакция должна быть чувствительной.