

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

«Утверждаю»

Директор-проректор ФТИ

_____ О.Ю. Долматов

« _____ » _____ 2012 г.

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКИХ И
РАССЕЯННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ И ВИДИМОЙ
ОБЛАСТЯХ СПЕКТРА**

Методические указания к проведению лабораторных работ по курсу «Физико-химические методы анализа» для магистров, обучающихся по программе «Технология материалов современной энергетики» и для студентов, обучающихся по специальности 240601 «Химическая технология материалов современной энергетики»

Томск 2012

УДК 535.15:543.421/424

Методические указания для выполнения лабораторных работ по курсу «Физико-химические методы анализа» для магистров, обучающихся по программе «Технология материалов современной энергетики» и для студентов, обучающихся по специальности 240601 «Химическая технология материалов современной энергетики»

Томск: Изд-во ТПУ, 2012. – 20 с.

Составители: Егоров Н.Б.
Амелина Г.Н.

Рецензент: Шагалов В.В.

Методические указания рассмотрены и рекомендованы к изданию методическим семинаром кафедры ХТРЭ и методической комиссией ФТИ.

Зав. кафедрой ХТРЭ _____ А.Н. Дьяченко

Цель работы. Ознакомление с теоретическими вопросами качественного и количественного спектрофотометрического анализа редких и рассеянных элементов, аппаратурой, методикой получения и расшифровки электронных спектров поглощения и отражения.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время физические методы исследования вещества получили широкое распространение, и любой химик-технолог должен умело использовать их для решения конкретных задач. Для этого необходимо понимать закодированную в спектрах информацию и грамотно ее расшифровывать.

Особое место среди современных физических методов исследования занимает спектроскопия, которая основана на различных формах взаимодействия электромагнитного излучения с веществом и служит для определения структуры соединений, свойств атомов и молекул, для качественного и количественного анализа веществ.

По характеру взаимодействия электромагнитного излучения с исследуемым веществом (по поглощению излучения) и способу его измерения различают: абсорбционную спектроскопию; нефелометрию; турбидиметрию и люминесцентный анализ.

1) абсорбционная спектроскопия, т.е. анализ по поглощению излучения однородными нерассеивающими системами в ультрафиолетовой видимой, и ближней инфракрасной областях спектра:

а) спектрофотометрический анализ – основан на определении спектра поглощения или измерении светопоглощения при строго определенной длине волны (монохроматическом излучении), которая соответствует максимуму кривой поглощения данного вещества;

б) фотоколориметрический анализ – основан на измерении светопоглощения полихроматического (немонохроматического) излучения исследуемым окрашенным раствором.

2) Анализ, основанный на использовании рассеяния излучения взвешенными частицами (нефелометрия) и поглощении излучения взвешенными частицами (турбидиметрия).

3) Люминесцентный анализ, основанный на измерении вторичного излучения, возникающего после взаимодействия электромагнитного излучения с анализируемым веществом.

Наибольший практический интерес находят методы первой группы - абсорбционные методы анализа.

Спектрофотометрия, также как фотоколориметрия используется для количественного определения концентраций веществ в растворах.

Преимущества спектрофотометрического метода анализа по сравнению с фотоколориметрическим методом:

1. Использование монохроматического потока электромагнитного излучения позволяет подробно изучать узкополосные спектры поглощения,

например спектры поглощения аква-комплексов редкоземельных элементов, урана, плутония и др. редких металлов, а также изменения в этих комплексах под влиянием различных факторов (рН, концентрация и т.д.).

2. Определение концентрации соединений может быть выполнено с большей точностью и чувствительностью. Избирательность методов определения повышается.

3. В дифференциальном спектрофотометрическом методе использование монохроматического излучения обеспечивает соблюдение законов поглощения в более широком интервале концентраций, что имеет еще большее значение, чем в обычной спектрофотометрии.

4. Спектрофотометрический метод дает возможность исследовать процессы комплексообразования, изучать состояние веществ в растворе: определять константы диссоциации реагентов, состав комплексных соединений, константы устойчивости комплексных соединений.

1. ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Электромагнитное излучение может быть охарактеризовано следующими параметрами: длиной волны λ , частотой, или волновым числом $\bar{\nu}$, и соответствующей им энергией E излучения.

Длина волны – расстояние между соседними вершинами или впадинами волны. Основными единицами измерения длин волн служат в ультрафиолетовой и видимой областях нанометры ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м} = 10^{-7} \text{ см}$), в ИК – области – микрометры ($1 \text{ мкм} = 10^3 \text{ нм} = 10^{-6} \text{ м}$).

Частота излучения ν - число колебаний в одну секунду. Выражается отношением скорости распространения излучения (скорости света) к длине волны:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

Частота измеряется в обратных секундах (с^{-1}) или герцах (Гц) ($1 \text{ Гц} = 1 \text{ с}^{-1}$).

Волновое число $\bar{\nu}$ показывает, какое число длин волн приходится на 1 см пути излучения в вакууме и определяется соотношением

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}, \quad (2)$$

где λ - длина волны в вакууме. Волновое число измеряется в см^{-1} .

С частотой волновое число связано соотношением

$$\nu = c\bar{\nu}, \quad (3)$$

где c – скорость света в вакууме, равная $\sim 3 \cdot 10^{10} \text{ см/с}$ ($\sim 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$).

Энергия излучения E непосредственно связана с частотой

$$E = h\nu \quad (4)$$

Заменяя частоту в (4) выражением (1) получаем

$$E = \frac{hc}{\lambda}, \quad (5)$$

где h – постоянная Планка ($h = 6,625 \cdot 10^{-34}$ Дж·с).

Для расположения всевозможных энергетических состояний атомов и молекул на шкале энергии используются следующие единицы энергии E : см⁻¹; электрон-вольты (эВ) и килоджоули (кДж).

Например, если $\lambda = 250$ нм, то $\bar{\nu} = 40.000$ см⁻¹, $\nu = 1200 \cdot 10^{12}$ с⁻¹ и $E = 480$ кДж/моль.

Набор длин волн (или частот) представляет собой электромагнитный спектр излучения. Деление электромагнитного спектра на ряд областей не является резким и основано главным образом на способах получения и регистрации излучений различных длин волн (или частот) и связано также с использованием различных оптических материалов.

2. ПОГЛОЩЕНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ОДНОРОДНЫМИ СИСТЕМАМИ

Электромагнитное излучение обладает свойствами как волнового движения, так и потока частиц, т.е. электромагнитные кванты представляют элементарными частицами, не имеющими массы покоя (фотонами), которые обладают импульсом $p = h/\nu$.

Процесс поглощения фотонов какой-либо системой, состоящей из атомов или молекул, может быть представлен следующим образом.

Внутренняя энергия молекул состоит в основном из энергии вращения молекулы как целого, энергии колебания ядер друг относительно друга и энергии движения электронов, находящихся в электростатическом поле атомных ядер. Поэтому общая энергия молекулы, может быть представлена как сумма этих энергий:

$$E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вр} \quad (6)$$

При этом наименьшей оказывается энергия вращения $E_{вр}$ молекул, несколько большей – энергия колебания ядер $E_{кол}$ и наибольшей – энергия электронных переходов $E_{эл}$. Соотношение между этими видами энергии, примерно, следующее: $E_{эл}:E_{кол}:E_{вр} = 1000:100:1$.

Для молекулы, так же как и для атома, строго определены допустимые значения энергии стационарных состояний E_0, E_1, E_2 и т.д. Наиболее низкий уровень энергии отвечает основному состоянию атома или молекулы, остальные возбужденным состояниям.

Если нет воздействия на атомы или молекулы, которое переводит их в возбужденное состояние, то они все оказываются на самом низком, основном уровне (E_0), который и является начальным уровнем всех линий поглощения. Если молекула поглощает излучение, то ее энергия повышается и происходит переход с более низкого энергетического уровня на более высокий.

Для осуществления процесса поглощения необходимо, чтобы энергия излучения была равна разности энергий состояний молекулы

$$\Delta E = E_1 - E_0 \quad (7)$$

Возрастание энергии при этом равно энергии поглощенного фотона

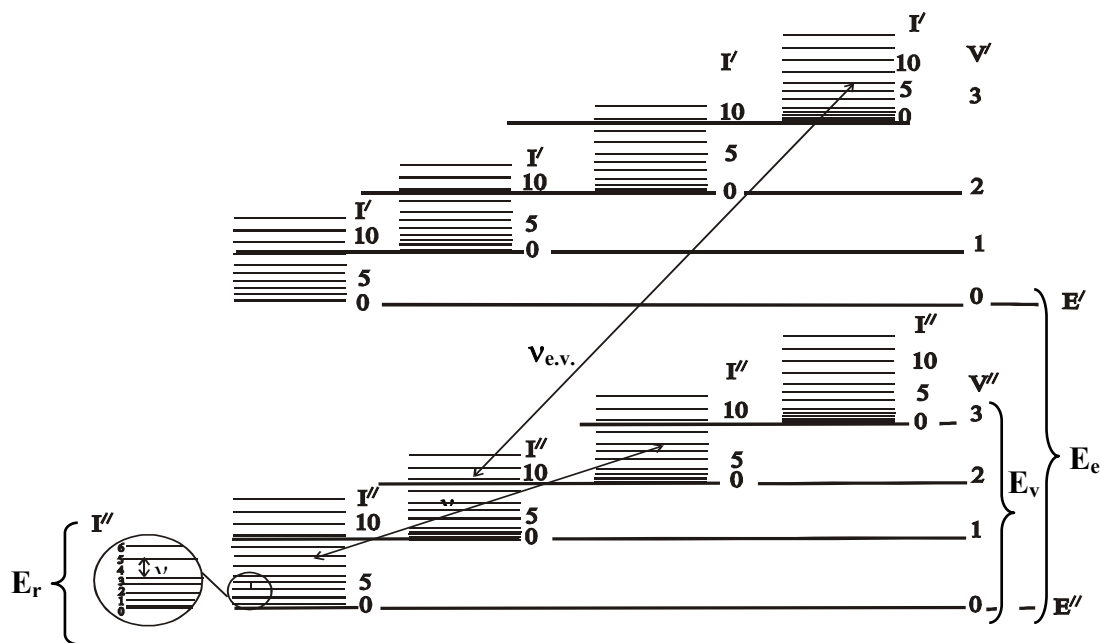


Рис. 1. Схема энергетических состояний двухатомной молекулы: E_e – различные электронные состояния; E_v – различные колебательные состояния; E_r – различные вращательные состояния; $\nu_{e.v.r}$ – переходы, соответствующие электронно-колебательно-вращательному спектру; $\nu_{v.r}$ – переходы, соответствующие колебательно-вращательному спектру; ν_r – переходы, соответствующие вращательному спектру

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (8)$$

где h - постоянная Планка, ν - частота излучения (с^{-1}), λ - длина волны (нм), c - скорость света (м/с).

Схема энергетических уровней и переходов приведена на рис. 1.

При переходе системы из одного стационарного состояния в другое возникают спектры. Спектр – это последовательность квантов энергии электромагнитных колебаний, поглощенных, выделившихся или рассеянных при многочисленных переходах атомов или молекул из одних энергетических состояний в другие.

При сообщении молекуле небольших количеств энергии (энергия квантов около 0,125 – 1,25 кДж/моль) возбуждается лишь ее вращательное состояние. При переходах между разными вращательными состояниями возникает вращательный спектр, состоящий из отдельных линий. Вращательным переходам в молекулах отвечают излучения в дальней инфракрасной области спектра. При возникновении этих спектров ввиду малости энергетических изменений в молекуле не возникает ни колебательных, ни электронных переходов.

При сообщении молекуле больших количеств энергии (энергия квантов 1,25 – 50 кДж/моль) изменяется энергия колебаний атомов в молекуле. Изменение колебательной энергии сопровождается в большинстве случаев и изменением вращательной энергии, при этом возникает колебательно – вращательный спектр, состоящий из отдельных полос. Колебательным

переходам соответствует излучение в средней и ближней инфракрасной области спектра.

При сообщении молекуле еще большей энергии (энергия квантов порядка десятка и сотен кДж/моль) может быть изменена ее электронная конфигурация, т.е. молекула может быть приведена в возбужденное состояние. В возбужденном состоянии молекула также может совершать колебания и вращаться. Все это отражается на спектре, который показывает совокупность всех видов энергетических изменений в молекулах. Такой спектр, состоящий из всех видов энергетических изменений в молекулах называется электронно – колебательно – вращательным или электронным. Для возбуждения электронных уровней необходимы излучения ультрафиолетового и видимого участков электромагнитного спектра.

В электронных спектрах поглощения газообразных веществ наблюдаются или отдельные линии, или широкие полосы с тонкой структурой (наличие отдельных пиков на фоне общей полосы), которая соответствует отдельным переходам.

Электронные спектры поглощения веществ в растворах практически полностью теряют тонкую структуру, соответствующую отдельным переходам, и имеют вид широких полос. Это связано с воздействием окружения (молекулярное взаимодействие, взаимодействие с молекулами растворителя) на внешние электроны атомов, которое сказывается на энергетическом состоянии поглощающей системы.

3. ЗАКОНЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

3.1 Поглощение излучения растворами

При прохождении электромагнитного излучения через однородный слой вещества (раствор) часть его отражается, часть поглощается и часть излучения проходит через слой вещества. Интенсивность потока излучения после прохождения через поглощающий слой можно представить как сумму интенсивностей излучений:

$$I_0 = I_{ногл.} + I_{нр.} + I_{отр.} \quad (9)$$

где $I_{нр.}$ – интенсивность излучения, прошедшего через раствор; $I_{ногл.}$ – интенсивность излучения, поглощенного раствором; $I_{отр.}$ – интенсивность излучения, отраженного от границы раздела; I_0 – интенсивность излучения, падающего на раствор.

При сравнительных измерениях поглощения излучения различными растворами пользуются одинаковыми кюветами, для которых интенсивность отраженной части потока излучения постоянна и мала. Потеря излучения за счет рассеяния при работе с истинными растворами также ничтожно мала и ослабление излучения происходит, главным образом, за счет поглощения (абсорбции) электромагнитного излучения $I_{ногл.}$ исследуемым раствором.

3.2 Основной закон светопоглощения

Связь между интенсивностями падающего и прошедшего потоков электромагнитного излучения устанавливается законом Бугера – Ламберта:

$$I_{np.} = I_0 \cdot e^{-a\ell} \quad (10)$$

где a – коэффициент поглощения; ℓ - толщина поглощающего слоя.

Согласно этому закону однородные слои одного и того же вещества одинаковой толщины поглощают одну и ту же долю падающей на них световой энергии (при постоянной концентрации растворенного вещества).

Бер установил, что при постоянной толщине слоя поглощающего вещества коэффициент поглощения a пропорционален концентрации этого вещества, т.е.

$$I_{np.} = I_0 \cdot e^{-acl} \quad (11)$$

В логарифмической форме уравнение 11 будет иметь вид:

$$\lg \frac{I_{np.}}{I_0} = -acl \cdot \lg(e) \quad (12)$$

где c – концентрация поглощающего вещества (моль/л).

С учетом молярного коэффициента поглощения (л/моль·см)

$$\varepsilon = a \cdot 0,4343, \quad (13)$$

получаем объединенный закон Бугера – Ламберта – Бера, который выражается уравнением:

$$I_{np.} = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon c \ell} \quad \text{или} \quad \lg \frac{I_0}{I_{np.}} = \varepsilon c \ell \quad (14)$$

Это соотношение является основным законом светопоглощения и лежит в основе большинства абсорбционных методов анализа.

Величину $\lg \frac{I_0}{I_{np.}}$ называют оптической плотностью поглощающего вещества и обозначают буквой D (в иностранной литературе A (absorption)).

$$D = \lg \frac{I_0}{I_{np.}} \quad (15)$$

Оптическая плотность равна нулю для абсолютно прозрачного раствора и равна бесконечности для абсолютно непрозрачного раствора. Дословно этот термин обозначает «поглощение».

При соблюдении основного закона светопоглощения оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации поглощающего вещества, толщине слоя раствора и молярному коэффициенту поглощения:

$$D = \varepsilon c \ell \quad (16)$$

Эти уравнения выведены для монохроматического излучения.

Отношение интенсивности монохроматического потока излучения, прошедшего через исследуемый раствор, к интенсивности падающего потока излучения называется прозрачностью, или пропусканием раствора, и обозначается буквой T :

$$T = \frac{I_{np.}}{I_0} = 10^{-\varepsilon c \ell} \quad (17)$$

Величина T , отнесенная к толщине слоя 1 см, называется коэффициентом пропускания. Оптическая плотность D и пропускание T связаны уравнением:

$$D = -\lg T$$

или

$$T = 10^{-D} \quad (18)$$

Обычно T выражают в процентах

$$D = \lg \frac{I}{T} \cdot 100 = 2 - \lg T \quad (19)$$

Для оценки степени поглощения *исследуемого раствора*, содержащего какое-либо соединение, проводят сравнение интенсивности потока излучения, проходящего сквозь этот раствор с интенсивностью потока излучения, проходящего сквозь раствор, поглощение которого принимают равным нулю – *раствор сравнения*. Раствор, содержащий неизвестную концентрацию соединения, называют *исследуемым*. Для построения градуировочных графиков или для определения среднего молярного коэффициента поглощения готовят ряд *эталонных растворов*, т.е. растворов, содержащих известное количество определяемого соединения или элемента, в тех же условиях, в которых приготовлен исследуемый раствор. Необходимую концентрацию определяемого элемента в эталонных растворах создают добавлением *стандартного раствора* с точно известной концентрацией этого элемента. Конечные объемы всех эталонных и исследуемого растворов должны быть строго одинаковы, что необходимо для сравнения величин поглощения этих растворов. Растворы готовят в мерных колбах одинаковой емкости. Стандартные растворы готовят растворением соли определяемого элемента точного состава. Концентрацию соли в растворе для надежности определяют гравиметрическим или титрометрическим методом.

Стандартные растворы делят на *исходные* и *рабочие*. Исходные растворы, как правило, готовят в больших объемах и концентрациях с добавлением кислоты для предотвращения гидролиза, чтобы создать условия для их хранения. Рабочие растворы, имеющие более низкие концентрации по сравнению с исходными растворами, готовят соответствующим разбавлением исходных растворов, в день использования.

3.3 Молярный коэффициент поглощения

Основной характеристикой поглощения любой системы при данной длине волны является коэффициент поглощения ε . Т.е. для разных веществ коэффициент поглощения имеет различную величину. Поскольку поглощение при различных длинах волн различно, то ε меняется с изменением длины волны.

Коэффициент поглощения ε называют молярным коэффициентом поглощения, если концентрация вещества выражена 1 моль/л, а толщина слоя – в сантиметрах. При $c = 1$ моль/л, $\ell = 1$ см следует, что $D = \varepsilon$, т.е. молярный коэффициент поглощения показывает, сколько электромагнитного излучения

поглотилось исследуемым раствором с концентрацией 1 моль/л и толщиной слоя 1 см.

Величина молярного коэффициента поглощения ε зависит от длины волны проходящего излучения, температуры раствора и природы растворенного вещества и не зависит от толщины поглощающего слоя и концентрации растворенного вещества.

Обычно величина ε относится к максимуму полос поглощения. Для разных веществ эта величина изменяется в широких пределах. Высокочувствительные спектрофотометрические методики дают значения молярных коэффициентов поглощения $\varepsilon > 2 \cdot 10^4$. Значения $\varepsilon < 1 \cdot 10^3$ характеризуют методики с низкой чувствительностью.

3.4 Отклонение от основного закона светопоглощения

Объединенный закон Бугера – Ламберта – Бера многократно проверялся на опытах, и его можно считать строго установленным, однако на практике могут наблюдаться отклонения, которые происходят за счет несоблюдения закона Бера. Закон Бера справедлив для весьма разбавленных растворов и поэтому область его применения ограничена.

Отклонения от закона Бера в большинстве случаев объясняются, с одной стороны, недостаточной монохроматичностью потока электромагнитного излучения, с другой – изменением состояния исследуемого вещества в растворе.

Отклонения, вызываемые не строго монохроматичным излучением.

Закон Бугера – Ламберта – Бера точно справедлив только для монохроматического излучения. В спектрофотометрических измерениях применяют монохроматоры, т.е. спектральные устройства, которые снабжены выходной щелью, вырезающей из спектра узкий участок. Но монохроматор может дать строго монохроматическое излучение только в том случае, если он снабжен бесконечно узкой щелью. В действительности реальные устройства снабжены щелью какой – то определенной ширины, что вызывает некоторое отклонение.

Недостаточная монохроматичность поглощаемого потока излучения обычно вызывает отрицательные отклонения как от закона Бугера – Ламберта, так и от закона Бера. Причем, чем шире интервал длин волн поглощаемого излучения, тем уже область определяемых концентраций, где соблюдается закон Бера.

Отклонения, вызываемые состоянием вещества в растворе.

Закон Бугера – Ламберта – Бера применим только для сред, в которых агрегаты молекул, отдельные молекулы или ионы, которые являются поглощающими центрами, остаются неизменными. Если характер поглощающих центров меняется, то наблюдается отклонение от основного закона светопоглощения.

При изменении концентрации раствора меняется сила взаимодействия частиц и в нем могут наблюдаться полимеризация или деполимеризация.

При изменении степени сольватации (гидратации), которая зависит от концентрации раствора, меняется поглощение раствора.

Изменение диссоциации вещества в растворе при разбавлении приводит к изменению величины поглощения.

Кроме выше перечисленного на поглощение раствора оказывает влияние гидролиз, комплексообразование, образование промежуточных продуктов, изменение рН и т.д.

3.5 Закон аддитивности

Поглощение индивидуального соединения не зависит от наличия других соединений, обладающих собственным поглощением, или индифферентных к электромагнитному излучению. Таким образом, при данной длине волны оптическая плотность смеси компонентов, не взаимодействующих между собой, равна сумме компонентов, не взаимодействующих между собой, равна сумме оптических плотностей отдельных компонентов при той же длине волны:

$$D = \sum \varepsilon_n l c_n \quad (20)$$

Уравнение аддитивности положено в основу метода анализа многокомпонентных систем.

3.6 Спектры поглощения

Молярный коэффициент поглощения ε и оптическая плотность раствора D различны для разных длин волн излучения, проходящего через исследуемый раствор. Для полной характеристики растворов различных соединений пользуются их спектрами поглощения (кривыми светопоглощения).

Спектры поглощения представляются как полосы с резко выраженными максимумами, каждый из которых связан с процессом перехода электрона с одной орбитали на другую, либо с переносом электрона от одного атома к другому внутри комплексного иона, либо с переносом электрона от иона растворенного вещества к молекуле растворителя.

Полоса поглощения характеризуется абсциссой максимума поглощения $\lambda_{\text{макс}}$ и его ординатой $D_{\text{макс}}$, $\varepsilon_{\text{макс}}$.

Абсцисса максимума $\lambda_{\text{макс}}$ определяется происходящим при поглощении изменением энергии системы. Чем меньше энергия, требуемая для перехода или переноса электрона, тем ниже частота поглощенного кванта, тем в более длинноволновой области электронного спектра лежит полоса поглощения.

Ордината максимума поглощения $D_{\text{макс}}$ ($\varepsilon_{\text{макс}}$) определяется вероятностью данного электронного перехода, вызвавшего полосу. Чем эта вероятность больше, тем выше коэффициент поглощения. Например, для переноса электрона с орбитали одного атома на орбиталь другого внутри молекулы комплексного соединения эта вероятность высока и $\varepsilon_{\text{макс}} = 100 - 10000$. Переход

электрона внутри атома (возбуждение) менее вероятен, и $\varepsilon_{\text{макс}}$ для этого случая значительно ниже ($\varepsilon_{\text{макс}} = 30 - 300$).

Важные сведения о природе поглощающих излучение веществ может дать форма полос поглощения. Если излучение поглощается частицами строго одинаковой природы и полоса поглощения может быть приписана лишь одному определенному электронному переходу, то эта полоса имеет симметричную форму гауссовой кривой распределения.

Отклонение формы полосы от симметричной кривой Гаусса говорит о наложении разных переходов, осуществляемых в одной и той же молекуле (ионе), либо о наличии смеси поглощающих излучение веществ, либо об идущем в растворе ступенчатом комплексообразовании.

В соответствии с природой поглощения излучения и возможностями оптических приборов спектры поглощения обычно снимают в ультрафиолетовой или видимой областях спектра. В неорганическом анализе обычный рабочий диапазон – УФ- и видимая области спектра, а в органическом – чаще всего УФ-область. У окрашенных веществ максимум поглощения в большинстве случаев находится в видимой области спектра, однако он может быть и в ультрафиолетовой части спектра и в ближней инфракрасной. Кривые светопоглощения растворенных веществ обычно снимают при помощи спектрофотометров.

При работе с исследуемыми растворами всегда желательно производить измерения в области спектра, где достигается максимальное поглощение. В этой области всегда достигается максимальная чувствительность и точность абсорбционных методов анализа.

Способы изображения спектров поглощения.

Электронные спектры поглощения записывают в виде зависимости величины поглощения от длины волны (нм, мкм). Величина поглощения может быть выражена пропусканием T . Пропускание выражается в относительных единицах или процентах. При количественных измерениях интенсивность спектров поглощения лучше представлять через оптическую плотность D . Для изображения спектров поглощения в ультрафиолетовом и видимом диапазонах часто по оси ординат откладывается коэффициент молярного поглощения ε или его логарифм $lg \varepsilon$.

4. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

4.1 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОДНОГО ВЕЩЕСТВА

4.1.1 Метод определения по среднему значению молярного коэффициента светопоглощения

В этом методе нужно непосредственно рассчитывать значение коэффициента поглощения и по его значению находить неизвестную

концентрацию исследуемого окрашенного вещества. Приготавливают исследуемый и стандартные растворы и измеряют значения их оптических плотностей аналогично методу сравнения. По значениям оптической плотности стандартных растворов рассчитывают среднее значение молярного коэффициента светопоглощения:

$$\varepsilon = D_{cn} / (C_{cm} \cdot l_{cm}) \quad (21)$$

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

$$C_x = D_x / (\varepsilon \cdot l_x) \quad (22)$$

Измерения оптической плотности стандартных и исследуемого растворов можно производить как при одинаковой толщине слоя (в одинаковых кюветах), так и при разной его толщине (в разных кюветах). Метод требует обязательного соблюдения основного закона светопоглощения.

4.1.2 Метод градуировочного (калибровочного) графика

Для определения содержания вещества этим методом при выбранных оптимальных условиях готовят серию из 5 – 6 стандартных растворов разных концентраций (не менее 3 параллельных растворов для каждой точки).

При выборе интервала концентраций стандартных растворов руководствуются следующими положениями: 1) интервал концентраций должен охватывать область возможных изменений концентраций исследуемого раствора; желательно, чтобы оптическая плотность исследуемого раствора соответствовала примерно середине градуировочного графика; 2) желательно, чтобы в этом интервале концентрации при выбранных толщине кюветы и аналитической длине волны соблюдался основной закон светопоглощения.

При совокупности этих условий измеряют оптические плотности стандартных растворов относительно растворителя и строят график зависимости оптической плотности от концентрации (градуировочный график). Определив оптическую плотность исследуемого раствора, находят её значение на оси ординат, а затем на оси абсцисс – соответствующее ей значение концентрации.

4.2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Метод основан на решении системы уравнений, число которых должно быть равно или больше числа определяемых компонентов. При соблюдении закона аддитивности для каждой длины волны оптическая плотность раствора, состоящего из n компонентов, равна сумме оптических плотностей всех компонентов:

$$D = D_1^\lambda + D_2^\lambda + \dots D_n^\lambda \quad (23)$$

В зависимости от относительного расположения максимумов полос поглощения компонентов, содержащихся в смеси, могут быть использованы различные варианты определения компонентов.

а) Кривые спектров поглощения компонентов смеси накладываются по всему спектру.

б) Кривые спектров поглощения компонентов смеси накладываются не по всему спектру, т.е. имеется участок спектра (или длины волны), в котором поглощение одного из компонентов велико, а поглощение второго практически отсутствует.

Так, при совместном присутствии U^{4+} и UO_2^{2+} регистрируется суммарный спектр при $\lambda < 520$ нм, а при $\lambda > 520$ нм регистрируется поглощение только U^{4+} , т.к. $\varepsilon_{\lambda > 520}^{UO_2^{2+}} = 0$ в соответствии с правилом аддитивности.

В соответствии с этим правилом определение количественного соотношения валентных состояний проводят следующим образом.

Проводят 2 измерения при соответствующих полосах поглощения каждой из форм:

$$1) D_{изм}^{410} = (E_{U^{4+}}^{410} \cdot C_{U^{4+}} + E_{UO_2^{2+}}^{410} \cdot C_{UO_2^{2+}}) \cdot \ell, \quad (24)$$

$$2) D_{изм}^{670} = (E_{U^{4+}}^{670} \cdot C_{U^{4+}} + E_{UO_2^{2+}}^{670} \cdot C_{UO_2^{2+}}) \cdot \ell, \quad (25)$$

$$\text{но } \varepsilon_{UO_2^{2+}}^{670} = 0, \quad \text{т.е. } D_{изм}^{670} = E_{U^{4+}}^{670} \cdot C_{U^{4+}} \cdot \ell. \quad (26)$$

Т.е. при $\lambda = 670$ нм определяют содержание U^{4+} , а при $\lambda = 410$ нм – общее содержание урана (со степенью окисления 4+ и 6+).

Рассматриваемый метод имеет слабую чувствительность (1 – 10 г/л), поскольку значения молярных коэффициентов светопоглощения невелики $\varepsilon_{max} = (50 - 100)$.

в) Кривые спектров поглощения компонентов смеси, не накладываются ни при каких длинах волн. Концентрация каждого из компонентов может быть вычислена по уравнению (16), если предварительно были определены значения ε_n^λ .

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Для определения отдельных РЗЭ в их смеси можно использовать спектрофотометрические методы, которые можно разделить на две группы:

1. Методы определения суммы редкоземельных элементов. Для этого используют реакции, в которых эти элементы проявляют одни и те же химические свойства. Растворы образующихся соединений имеют одинаковые характеристики спектров поглощения.

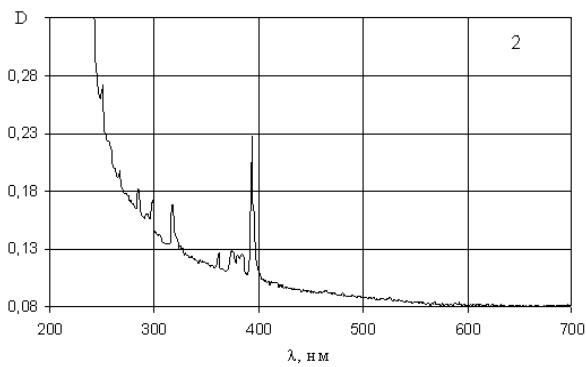
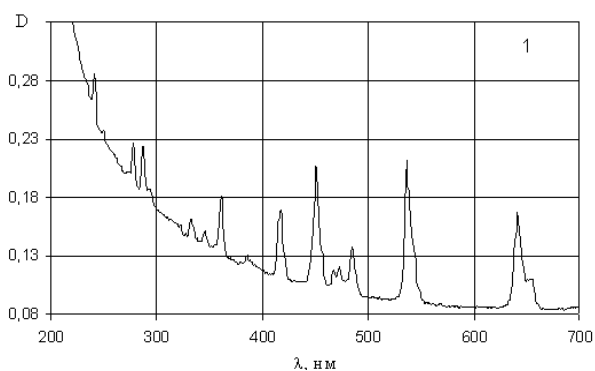
2. Методы определения индивидуальных редкоземельных элементов в смеси. В этих методах используют различия в свойствах следующих соединений:

а) общий вид спектров растворов аква-комплексов различных редкоземельных элементов и расположение в них максимумов поглощения имеют строго индивидуальный характер (рис. 2-5) и узкополосную структуру (они приближаются по своему виду к спектрам поглощения газообразных веществ). По этим спектрам можно провести качественный анализ и количественное определение ряда элементов этой группы, используя максимумы поглощения, свободные от наложения максимумов других редкоземельных элементов. Недостатком метода является его малая чувствительность (ϵ не превышает 10) и отсутствие характерных полос поглощения в УФ, видимой и ближней ИК-областях спектра у некоторых элементов этой группы (La, Lu), в результате чего они не могут быть определены. В присутствии церия, имеющего широкие и интенсивные полосы поглощения в УФ-области, невозможно определить Eu, Gd, Dy, Tb, полосы поглощения которых также лежат в УФ-области, что требует предварительного отделения церия;

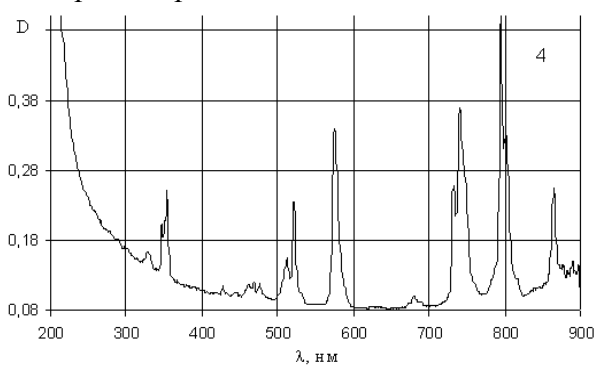
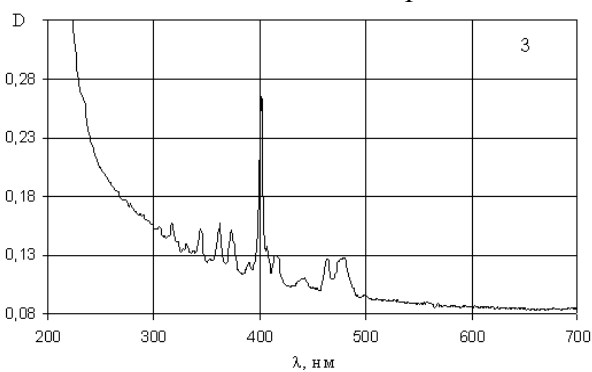
б) если при образовании комплексных соединений с неорганическими и органическими лигандами сохраняется индивидуальность полос поглощения, то в растворах этих комплексных соединений можно определять отдельные редкоземельные элементы. Для определения РЗЭ используют этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА) в воде, теноилтрифторацетон (ТТА) в бензоле, трибутилфосфат (ТБФ) и 5,7-дихлор-8-оксихинолин в хлороформе; 7-дийод-8-оксихинолин-5-сульфо кислоту в водно-спиртовой среде; тайрон в воде;

в) при образовании комплексов редкоземельных элементов с органическими реагентами, обладающими широкими и интенсивными полосами поглощения в той области спектра, где расположены характерные максимумы поглощения аква-ионов редкоземельных элементов, исключается возможность их наблюдения. В результате комплексообразования максимум полосы поглощения такого реагента обычно претерпевает батохромный или гипсохромный сдвиг, и определение проводят по поглощению в этом максимуме; чувствительность определения возрастает в $10-10^3$ раз. Однако изменение в спектре поглощения реагента, которые происходят под влиянием комплексообразования, мало отличимое для различных редкоземельных элементов, поэтому специфичность определения отдельных элементов этой группы часто теряется, так как величины ϵ и положения максимумов у различных элементов этой группы близки.

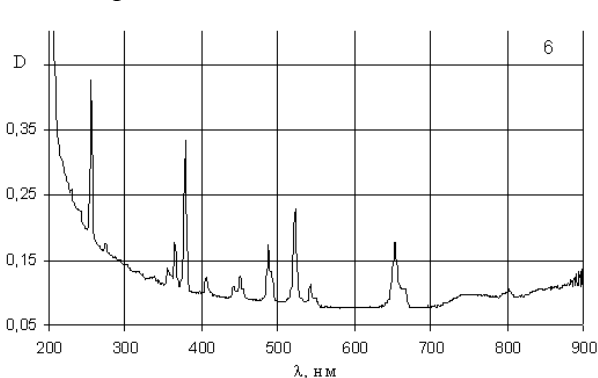
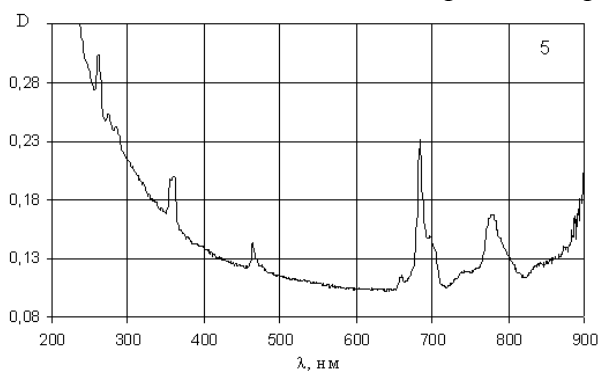
г) ряд редкоземельных элементов склонен проявлять так называемую аномальную степень окисления +2 (европий, самарий, иттербий) и +4 (церий, празеодим, тербий). Более изучены соединения Се (IV), которые устойчивы в растворах. Поэтому Се является наиболее легко определяемым элементом и известно большое число спектрофотометрических методов его определения. Соединения других редкоземельных элементов в аномальных степенях окисления устойчивы лишь в твердом состоянии, поэтому число спектрофотометрических методов их определения весьма ограничено.



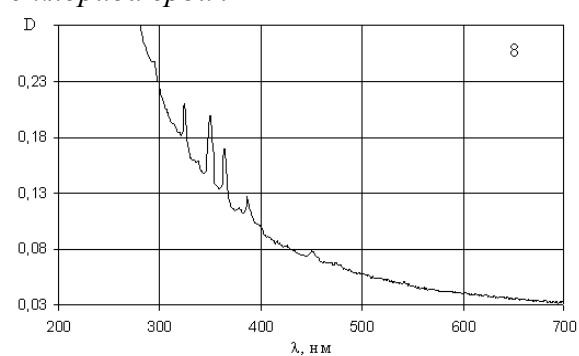
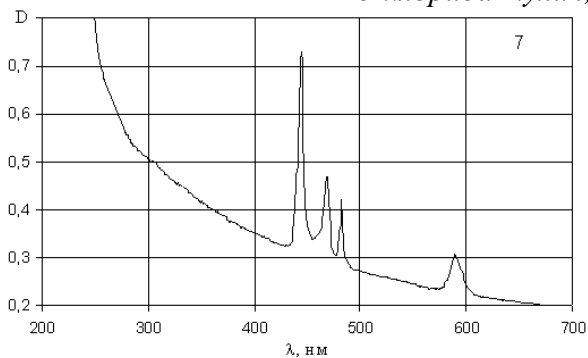
*Рис. 2. Электронные спектры поглощения растворов:
1-хлорида гольмия; 2-хлорида европия*



*Рис. 3. Электронные спектры поглощения растворов:
3-хлорида самария; 4-хлорида неодима*



*Рис. 4. Электронные спектры поглощения растворов:
5-хлорида тулия; 6-хлорида эрбия*



*Рис. 5. Электронные спектры поглощения растворов:
7-хлорида празеодима; 8-хлорида диспрозия*

Спектрофотометрическому анализу (качественному и количественному) смеси редкоземельных элементов обязательно предшествует выделение суммы этих элементов из анализируемого объекта в виде оксидов.

6. ОПТИЧЕСКАЯ СХЕМА СПЕКТРОФОТОМЕТРА EVOLUTION 600 И ЕГО ПРИСТАВКИ ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ

На рис. 6 представлена оптическая схема спектрофотометра Evolution 600. Основными узлами спектрофотометра являются источник излучения, монохроматор, кюветное отделение и детектор с системой измерения и обработки данных.

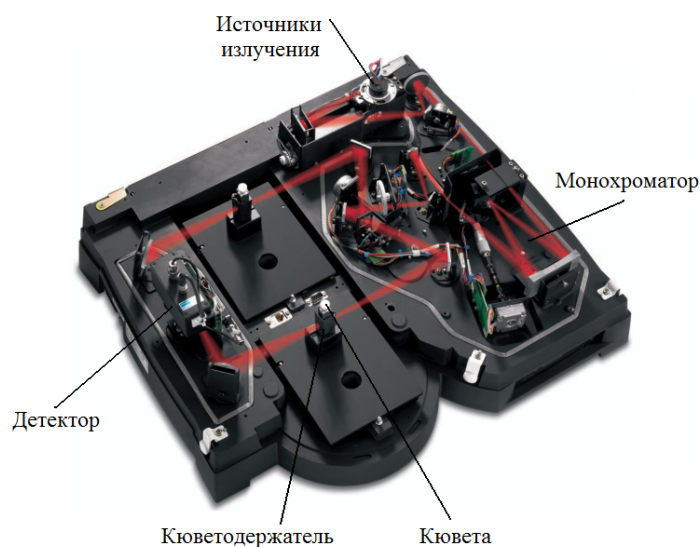


Рис. 6. Оптическая схема спектрофотометра Evolution 600

Основными параметрами, определяющими качество спектрофотометра, являются интенсивность источника излучения, эффективность монохроматизации излучения и чувствительность детектора.

Спектрофотометрический анализ по спектрам отражения применяется для анализа твердых непрозрачных сред. О поглощении излучения частицами судят по диффузному отражению излучения рассеивающими частицами.

Спектральная кривая отражения рассеивающими объектами обычно отождествляется с кривой истинного поглощения анализируемого вещества, и количество вещества в твердой фазе определяют по величине минимума отражения аналогично спектрофотометрическому анализу растворов.

На рис. 7 представлена оптическая схема приставки диффузного отражения для спектрофотометра Evolution 600. Главной частью приставки является «отражательная» сфера, которая используется для измерений общей интегральной отражательной способности различных поверхностей. Принцип действия интегрирующей сферы заключается в том, что свет, входящий в сферу через входной порт, испытывает многократные диффузные отражения и однородно распределяется во внутреннем объеме сферы. Внутренняя поверхность интегрирующей сферы изготовлена из материала,

обеспечивающего высокие характеристики диффузного отражения. Этот материал обеспечивает высокую эффективность диффузного отражения света (> 96 %).

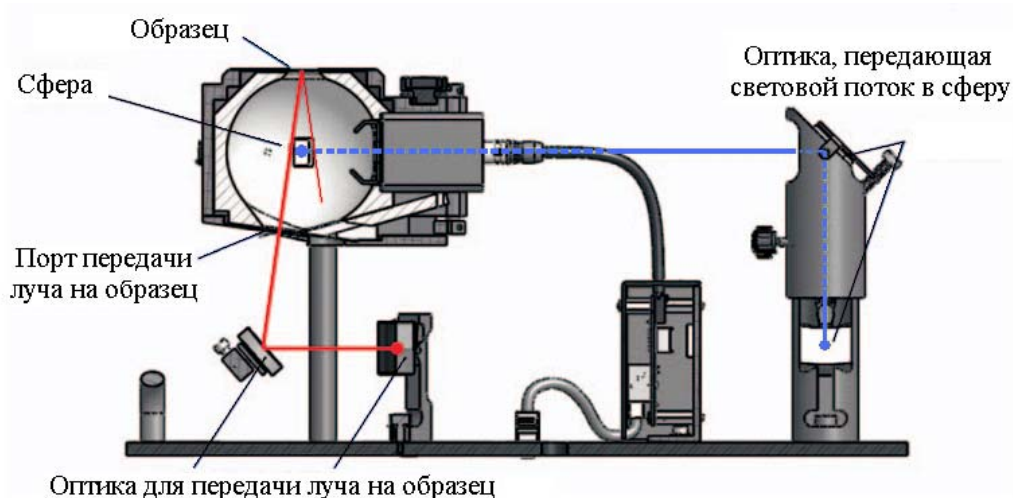


Рис. 7. Оптическая схема приставки диффузного отражения

Количественное определение по спектрам диффузного отражения основано на сравнении степени отражения излучения исследуемой и эталонной рассеивающими средами при длине волны максимального отражения излучения анализируемым веществом.

Спектры отражения исследуемого образца и эталона снимают при одинаковых условиях (однородность, дисперсность, толщина слоя) относительно той же рассеивающей среды, но не содержащей определяемого вещества. Анализ по спектрам отражения проводят при количественных определениях адсорбированных веществ, а также, веществ, полученных после хроматографического разделения на бумаге.

Лабораторная работа № 1
КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ СМЕСИ РЗЭ
В РАСТВОРАХ ИХ АКВА-КОМПЛЕКСОВ
Реактивы: Смесь оксидов РЗЭ, Соляная кислота (1:1).

Ход работы: Навеску концентрата, содержащего оксиды РЗЭ, помещают в стакан емкостью 100 мл, смачивают небольшим количеством воды, прибавляют рассчитанное с 30 % - ным избытком по отношению к навеске количество соляной кислоты (1:1) нагревают и упаривают на водяной бане до образования влажных солей. Остаток после выпаривания растворяют в воде при слабом нагревании, отфильтровывают нерастворимый осадок. Осадок промывают 3 раза по 2 мл дистиллированной водой, переносят раствор в мерную колбу емкостью 50 мл и доводят объем раствора до метки водой. Снимают спектр поглощения этого раствора по отношению к дистиллированной воде в интервале длин волн от 200 до 900 нм.

Используя стандартные растворы хлоридов редкоземельных элементов, выданных преподавателем, снимают спектры поглощения их аква-комплексов на спектрофотометре Evolution 600 и устанавливают присутствие отдельных элементов в смеси.

Используя значения молярных коэффициентов поглощения водных растворов хлоридов редкоземельных элементов из таблицы находят содержание каждого редкоземельного элемента в выданной пробе.

Таблица

Молярные коэффициенты поглощения водных растворов хлоридов редкоземельных элементов

Соединение	λ_{\max} , нм	ϵ , л/моль·см	Минимальная концентрация, г/л	Мешающие элементы
PrCl ₃	444,0	10,50	0,78	-
NdCl ₃	575,2	7,11	0,78	Pr
NdCl ₃	521,9	4,51	1,56	-
SmCl ₃	401,6	3,49	1,56	Er
EuCl ₃	394,3	2,7	1,56	Sm
GdCl ₃	272,9	3,53	2,9	Sm, Dy, Ho, Er
DyCl ₃	907,5	2,15	3,13	Ho, Er, Yb
DyCl ₃	350,0	2,44	6,25	Ho
HoCl ₃	536,8	4,26	0,78	-
HoCl ₃	640,7	2,81	3,13	Er
ErCl ₃	523,0	3,04	3,13	Ho
ErCl ₃	487,1	1,92	3,13	Ho
TmCl ₃	682,5	2,52	2,70	Er
TmCl ₃	777,5	1,07	2,70	-
YbCl ₃	972,5	1,90	1,56	Er

Лабораторная работа № 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛАНТАНА ПО СПЕКТРАМ ОТРАЖЕНИЯ

Реактивы

Метилловый тимоловый синий, 0,001 М водно-спиртовой раствор (1:1).

Буферный раствор уротропина (рН = 5).

Стандартный раствор нитрата лантана, содержащий 0,5 мг La в 1 мл.

Ход работы. На полоску фильтровальной или хроматографической бумаги наносят микропипеткой 0,05 мл раствора нитрата лантана, имеющего рН~5, и высушивают на воздухе. Затем бумагу погружают на 5 сек в 0,001 М водно-спиртовой раствор реактива метилового тимолового синего, высушивают на воздухе в течение 30 мин и снимают спектр отражения.

Для построения калибровочного графика на полоски бумаги наносят микропипеткой по 0,05 мл растворов нитрата лантана, содержащих 60, 90, 120,

150 и 180 *мкг* лантана и имеющих $pH \sim 5$. Бумагу высушивают на воздухе и затем каждую полоску в отдельности погружают на 5 *сек* в 0,001 М водно-спиртовой раствор метилового тимолового синего. После высушивания на воздухе в течение 30 *мин* определяют коэффициенты отражения окрашенных зон при $\lambda = 600 \text{ нм}$ и строят калибровочный график «коэффициент отражения - концентрация лантана».

Эталоном сравнения служит фильтровальная или хроматографическая бумага, погруженная на 5 *сек* в раствор метилового тимолового синего той же концентрации и высушенная в течение 30 *мин* на воздухе.

Определив коэффициент отражения исследуемой хроматограммы при 600 *нм*, при помощи калибровочного графика находят неизвестное содержание лантана в исследуемой пробе.

Контрольные вопросы.

1. Какие методы анализа относятся к абсорбционным методам?
2. Какие преимущества имеет спектрофотометрический метод анализа по сравнению с фотоколориметрическим методом?
3. Чем обусловлено избирательное поглощение излучения молекулами?
4. Назовите единицы измерения длины волны.
5. Дайте определение следующих понятий: оптическая плотность, молярный коэффициент светопоглощения, пропускание.
6. Сформулируйте законы: закон Бера, закон Бугера-Ламберта, закон Бугера-Ламберта-Бера.
7. Что такое спектр поглощения вещества.
8. Какие методы определения концентрации вещества вы знаете.
9. В чем заключается принципиальное отличие спектрофотометров от фотоколориметров?
10. Расскажите об устройстве и принципе действия спектрофотометра Evolution 600 и его приставки отражения.

Список литературы

1. Коренман Я.П. Задачник по аналитической химии. Физико-химические методы анализа/Я.И. Коренман, П.Т. Суханов.- Воронеж: ВГТА, 2004.- 360 с.
2. Основы аналитической химии: В 2 кн./ Под ред. Ю.А. Золотова.- М: Высш. шк., 1999. – 503 с.
3. Пентин Ю. А., Курамшина Г. М. Основы молекулярной спектроскопии. – М.: Мир, 2008. – 398 с.
4. Лебедева М.И. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Тамбов: Издательство ТГТУ, 2005. – 160 с.
5. Иванова М.А., Белоглазкина М.В., Богомолова И.В., Федоренко Е.В. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: Учебное пособие. – РИОР, 2006 – 291 с.