

## ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ № 6

### по дисциплине ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЯДЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

#### СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ

Фотоколориметрический анализ (молекулярная абсорбционная спектроскопия) относится к оптическим методам анализа. Метод основан на способности вещества поглощать электромагнитное излучение оптического диапазона. Оптический спектр включает ультрафиолетовую, видимую и ИК-области. Наибольшее распространение получили фотометрические методы анализа, основанные на поглощении в видимой области спектра, т.е. в интервале длин волн 400 – 780 нм. Излучения видимой области спектра поглощают только окрашенные соединения. Метод имеет низкий предел обнаружения ( $10^{-5} - 10^{-6}$  М), относительная ошибка большинства определений 1 – 2 %.

В основе фотометрического метода анализа лежит избирательное поглощение света частицами (молекулами или ионами) вещества в растворе, при некоторых длинах волн светопоглощение происходит интенсивно, а при некоторых свет не поглощается. Поглощение квантов  $h\nu$  электромагнитного излучения оптического диапазона молекулой или ионом обусловлено переходом электронов на орбитали с более высокой энергией.

Основной закон светопоглощения – закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \varepsilon_{\lambda} l c \quad (1)$$

где  $A = -\lg(I/I_0) = -\lg T$  – оптическая плотность,

$I_0$  – интенсивность первоначального излучения, падающего на объект;

$I$  – интенсивность излучения, прошедшего через объект;

$A_{\lambda}$  – оптическая плотность раствора

$c$  – концентрация, моль/л;

$l$  – толщина поглощающего слоя, см;

$\varepsilon_{\lambda}$  – молярный коэффициент светопоглощения при данной длине волны;

$T$  - коэффициент пропускания..

Молярный коэффициент светопоглощения характеризует чувствительность реакции и является постоянной величиной для данного окрашенного соединения. Для повышения чувствительности определения выбирают реакцию с максимальным значением  $\varepsilon$ . (см. справочник по аналитической химии). Значение  $\varepsilon$  для различных окрашенных соединений различны: для аква- комплексов меди и др.  $\varepsilon$  порядка  $10^4$ , для аммиакатов  $\varepsilon = 10^2 - 10^3$ , для органических соединений –  $10^4 - 10^5$ .

Молярный коэффициент поглощения раствора можно рассчитать, если приготовить серию растворов с известными концентрациями веществ и измерить оптическую плотность раствора. Коэффициент линейной регрессии зависимости  $A = f(C)$  представляет собой молярный коэффициент поглощения.

Закон Бугера – Ламберта - Бера строго справедлив только для разбавленных растворов и в определенных условиях:

- постоянство состава и неизменность поглощающих частиц в растворе;
- исследуемые молекулы должны быть диспергированы до молекулярного, т.е. гомогенного уровня, они не должны рассеивать свет и взаимодействовать друг с другом;
- монохроматичность и параллельность проходящего через раствор лучистого потока небольшой интенсивности;
- постоянство температуры.

*Количественное определение* вещества по светопоглощению основано на применении закона Бугера - Ламберта - Бера. Концентрацию можно определить пользуясь:

- ✓ методом градуировочного графика  $A = f(C)$ ,
- ✓ методом сравнения или
- ✓ методом добавок.

## Основные приемы фотометрического определения.

### 1. Метод градуировочного графика.

Закон Бугера - Ламберта - Бера аналитически выражается уравнением прямой зависимости  $A_\lambda$  от концентрации. Однако в силу химических и инструментальных причин эта линейная зависимость часто не выполняется. В таких случаях необходимо значительно увеличить число точек градуировочного графика зависимости  $A_\lambda$  стандартных растворов от их концентрации. Однако, даже в отсутствие нарушений линейности, нужно иметь не менее 3-4 точек, чтобы быть уверенным в надежности анализов. Недостатки метода: трудности приготовления эталонных растворов и влияние «третьих» компонентов (сами не определяются, но влияют на результаты измерения). Этот метод обладает высокой точностью, потому получил широкое применение.

### 2. Метод определения молярного коэффициента поглощения.

Применим к растворам, обязательно подчиняющимся основному закону фотометрии. Готовят несколько стандартных растворов ( $c_{ст}$ ) и измеряют их  $A_{см}$ .

Рассчитывают  $\varepsilon_\lambda$  по формуле  $\varepsilon_\lambda = A_{см} / c_{см}$ . Находят среднее арифметическое этих величин. Очень трудно определить истинное значение  $\varepsilon$ , поэтому  $\varepsilon_{ср}$  лучше определить, используя табличные данные. Затем измеряют оптическую плотность исследуемого раствора и рассчитывают концентрацию вещества по формуле:

$$c = A_\lambda / \varepsilon_\lambda l \quad (2)$$

### 3. Метод добавок.

Сначала определяют оптическую плотность анализируемого раствора  $A_x$  с концентрацией  $c_x$ . После этого в исследуемый раствор добавляют известное количество определяемого компонента  $c_{ст}$  и снова фотометрируют, измеряя  $A_{x+ст}$ . Оптические плотности растворов равны:

$$A_x = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot c_x \text{ и } A_{x+ст} = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot (c_x + c_{ст}) \quad (3)$$

Поделим эти выражения и получим:

$$c_x = c_{ст} \cdot A_x / (A_{x+ст} - A_x) \quad (4)$$

Спектры поглощения одного и того же вещества в координатах  $A - \lambda$  имеют одинаковый вид независимо от толщины слоя раствора или концентрации вещества в растворе и характеризуются максимумом при одной и той же длине волны, при которой и проводят все определения.

#### **Анализ однокомпонентных систем.**

Поглощение исследуемого раствора обычно измеряют относительно раствора сравнения, поглощение которого условно принимается равным нулю.

Если раствор сравнения представляет собой чистый растворитель или так называемый «раствор контрольного опыта» (т.е. раствор, подвергнутый той же обработке и содержащий все компоненты измеряемого раствора за исключением исследуемого вещества), то такой метод измерения называют абсолютным.

С целью повышения точности молекулярного абсорбционного анализа и расширения диапазона определяемых концентраций используют дифференциальные методы. Различают метод определения высоких концентраций веществ, метод определения малых концентраций веществ и метод предельной точности. В аналитической практике наибольшее распространение получил метод определения высоких концентраций веществ. В этом методе в качестве раствора сравнения используют стандартный раствор с концентрацией  $c_o$ . Измеряемая этим методом относительная оптическая плотность исследуемого раствора  $A_{отн}$  с концентрацией вещества  $c_x$  равна:

$$A_{отн} = A_x - A_o = \varepsilon(c_x - c_o), \quad (5)$$

где  $A_x$  и  $A_o$  – оптические плотности исследуемого раствора и раствора сравнения, измеренные абсолютным методом.

Выбор раствора сравнения является наиболее ответственной процедурой при выполнении дифференциальных измерений. Для достижения максимальной точности определения концентрации вещества следует использовать раствор сравнения, для которого значение условной оптической плотности  $\varepsilon l c_o$  максимально. Точность дифференциальных определений приближается к точно-

сти классических методов анализа, характеризующихся погрешностями 0.2-0.5%.

### **Анализ многокомпонентных смесей.**

Если полосы поглощения двух или более веществ, находящихся в одном растворе, не перекрываются, то анализ смеси сводится к определению каждого компонента в отдельности. Оптическая плотность смеси веществ  $A_\lambda$  определяется **законом аддитивности** оптических плотностей:

$$A^\lambda = \sum A_i^\lambda = l \sum \varepsilon_i^\lambda c_i, \quad (6)$$

где  $A_i^\lambda$  – парциальная оптическая плотность  $i$ -го вещества.

В случае перекрывания полос (рис.1.1) для анализа смеси используют методы, также основанные на законе аддитивности оптических плотностей. Из них наиболее известен метод **Фирордта**, заключающийся в измерении оптической плотности смеси при нескольких длинах волн и составлении системы уравнений, включающих неизвестные концентрации компонентов смеси. Пусть для смеси двух компонентов с концентрациями  $c_1$  и  $c_2$  измерены оптические плотности  $A_1$  и  $A_2$  при длинах волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , соответственно (рис.1.1).

Тогда

$$A_1 = \varepsilon_{1,\lambda_1} c_1 l + \varepsilon_{2,\lambda_1} c_2 l \quad (7)$$

$$A_2 = \varepsilon_{1,\lambda_2} c_1 l + \varepsilon_{2,\lambda_2} c_2 l \quad (8)$$

система уравнений с двумя неизвестными решается обычными приемами:

$$c_1 = \varepsilon_{2,\lambda_2} A_1 - \varepsilon_{2,\lambda_1} A_2 / (\varepsilon_{1,\lambda_1} \varepsilon_{2,\lambda_2} - \varepsilon_{1,\lambda_2} \varepsilon_{2,\lambda_1}) l \quad (9)$$

$$c_2 = \varepsilon_{1,\lambda_1} A_2 - \varepsilon_{1,\lambda_2} A_1 / (\varepsilon_{1,\lambda_1} \varepsilon_{2,\lambda_2} - \varepsilon_{1,\lambda_2} \varepsilon_{2,\lambda_1}) l \quad (10)$$

Ответственным моментом при использовании метода Фирордта является выбор длин волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , называемых аналитическими. В качестве их можно использовать длины волн с максимальными значениями разностей коэффициентов поглощения веществ. Найденные значения  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  могут не совпадать с максимумами поглощения компонентов смеси, лежать в неудобных для измерений областях спектра (крутовосходящие, крутоспадающие участки спектральных кривых) или наблюдаться в таких областях спектра, где значения  $\varepsilon_{1,\lambda}$  или  $\varepsilon_{2,\lambda}$  малы и измеряются с малой точностью. Поэтому при окончатель-

ном выборе аналитических длин волн следует учитывать факторы, обеспечивающие повышение чувствительности и точности анализа двухкомпонентных смесей.

Чтобы относительная погрешность определения концентраций компонентов  $\Delta c/c$  была наименьшей, значения  $A_1$  и  $A_2$  должны лежать в интервале 0.1-1.0.

Метод Фирордта может быть распространен и на многокомпонентные смеси.

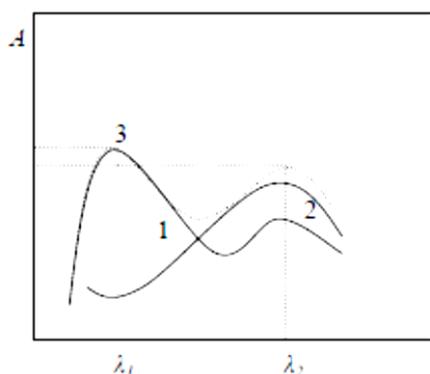


Рис.1.1. Спектр поглощения двухкомпонентной смеси:

1 – спектр компонента А; 2 – спектр компонента Б; 3 – суммарный спектр

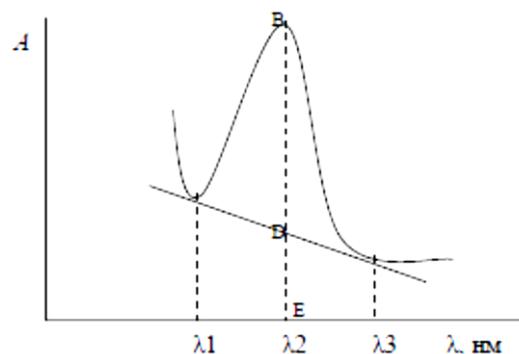


Рис.1.2. Иллюстрация метода базовой линии

Нередко в аналитической практике возникает необходимость определения одного вещества в сложной смеси, не прибегая к его выделению. Все остальные компоненты системы называют примесями, составляющими фон. В этом случае можно провести спектрофотометрический анализ без отделения примесей, используя различные методы.

1. Когда содержание определяемого вещества в смеси велико, а поглощением посторонних компонентов можно пренебречь, то содержание определяемого вещества можно рассчитать по уравнению основного закона светопоглощения:

$$C = A_{\lambda} / \epsilon_{\lambda} l, \quad (11)$$

2. Если вблизи максимума поглощения определяемого вещества поглощение посторонних компонентов смеси аппроксимируется линейной зависимостью от длины волны  $A = a_0 + a_1\lambda$ , концентрацию определяемого вещества можно рассчитать, используя метод базовой линии. Для этого на кривой светопоглощения анализируемого раствора между двумя минимумами по обеим сторонам от полосы поглощения определяемого вещества проводят прямую линию (рис.1.2) и считают, что отрезок  $BD$  в выбранном масштабе равен оптической плотности определяемого вещества, а отрезок  $DE$  – оптической плотности посторонних компонентов смеси. Концентрацию определяемого вещества рассчитывают по формуле:

$$c = BD / \epsilon l \quad (12)$$

3. При линейном характере поглощения посторонних компонентов от длины волны концентрацию определяемого вещества в сложной смеси можно определить методом Брайса - Швайна. Для этого измеряют оптическую плотность анализируемого раствора при трех равноотстоящих длинах волн в области максимума поглощения определяемого вещества (рис.1.2). Концентрацию определяемого вещества рассчитывают по формуле:

$$c = 2 A_{\lambda_2} - A_{\lambda_1} - A_{\lambda_3} / (2\epsilon_{\lambda_2} - \epsilon_{\lambda_1} - \epsilon_{\lambda_3})l \quad (13)$$

## РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

**Пример 1.** Светопропускание исследуемого раствора равно 80%. Вычислить оптическую плотность этого раствора.

*Решение.* Вычисление проводится по формуле:

$$A = -\lg T = -\lg 0.8 = 0.097$$

**Пример 2.** Коэффициент молярного поглощения  $\text{KMnO}_4$  при длине волны 546 нм равен 2420. Оптическая плотность исследуемого раствора в кювете толщиной слоя 2 см равна 0.80. Чему равен  $T(\text{KMnO}_4/\text{Mn})$ , г/см<sup>3</sup>?

*Решение.* Можно вычислить молярную концентрацию из уравнения:

$$c(\text{KMnO}_4) = 0,8 / (2420 \cdot 2) = 1,65 \cdot 10^{-4}$$

$$T(\text{KMnO}_4) = c(\text{KMnO}_4) \cdot M(\text{Mn}) / 100 = 1,65 \cdot 10^{-4} \cdot 55 / 1000 = 9,08 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^3.$$

где  $c(\text{KMnO}_4)$  – молярная концентрация раствора,  $M(\text{Mn})$  – молярная масса марганца.

*Ответ:*  $9,08 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^3$ .

**Пример 3.** При фотоколориметрическом определении урана с пероксидом водорода кислотой из стандартного раствора с содержанием урана  $10 \text{ мг/см}^3$  приготовили ряд разведений в мерных колбах вместимостью  $100 \text{ см}^3$ , измерили оптическое поглощение и получили следующие данные:

$V_{\text{ст}}, \text{ см}^3$	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0
$A$	0,12	0,25	0,37	0,50	0,62	0,75

Определите концентрацию  $\text{UO}_2^{2+}$  в анализируемых растворах, если их оптическое поглощение равно 0,30 и 0,50.

*Решение.* Строим калибровочный график для стандартного раствора и находим концентрацию при оптическом поглощении 0,30 и 0,50. Она равна 24 и  $40 \text{ мг/100 см}^3$  соответственно.

*Ответ:* 24,0 и 40,0 мг/100 см<sup>3</sup>.

**Пример 4.** После растворения 0,2500 г стали раствор разбавили до 100,0 мл. В три колбы вместимостью 50,0 мл поместили по 25,00 мл этого раствора и добавили: в первую колбу стандартный раствор, содержащий 0,50 мг Ti, растворы  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , во вторую – растворы  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , в третью – раствор  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (нулевой раствор). Растворы разбавили до метки и фотометрировали два первых раствора относительно третьего. Получили значения оптической плотности:  $A_{\text{х+ст}} = 0,650$ ,  $A_{\text{х}} = 0,250$ .

Рассчитать массовую долю (%) титана в стали.

*Решение.* Определяем концентрацию титана, добавленного со стандартным раствором:

$$c_{\text{ст}} = 0,50 / 50,00 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ мг/мл},$$

где 0,50 мг – масса добавленного титана; 50,00 мл – объем раствора.

Вычисляем концентрацию титана по формуле

$$c_x = c_{\text{ст}} A_x / (A_{x+\text{ст}} - A_x); c_x = 1,00 \cdot 10^{-2} \cdot 0,250 / (0,650 - 0,250) = 6,25 \cdot 10^{-3} \text{ мг/мл}.$$

Определяем массу титана во взятой навеске:

$$m = (6,25 \cdot 10^{-3} \cdot 50,00 \cdot 100,0) / 25,00 = 1,25 \text{ мг} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ г}.$$

и рассчитываем его массовую долю (%):

$$w_{\text{Ti}} = (1,25 \cdot 10^{-3} \cdot 100) / 0,2500 = 0,50\%.$$

*Ответ:* Массовая доля титана в стали 0,50%.

**Пример 5.** Для определения никеля навеску, равную 0,2150 г, растворили, довели до метки в мерной колбе вместимостью 200,0 см<sup>3</sup>. К 10,0 см<sup>3</sup> этого раствора добавили тартрата калия-натрия, аммиак, персульфат аммония, диметилглиоксим, подогрели в течение 5 минут, охладили. По градуировочному графику определили, что в анализируемом растворе содержится 2.1000 мг никеля. Определить массовую долю никеля в пробе.

*Решение.* По результатам измерений найдено, что в 1/20 части пробы содержится 2.1000 мг никеля. Следовательно, во всей пробе содержание никеля равно

$$m_{\text{Ni}} = 20 \times 2.1 = 42 \text{ мг}$$

Массовую долю никеля можно определить из пропорции:

$$215 \text{ мг} - 100\%$$

$$42 \text{ мг} - W_n$$

$$\text{Отсюда } W_n = (42 \times 100) / 215 = 19.53\%$$