

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

АНАЛИЗА

ЛЕКЦИЯ 6

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

В основе всех методов анализа лежит измерение либо **химического**, либо **физического** свойства вещества, называемого аналитическим сигналом, зависящего от природы вещества и его содержания в пробе.

Все методы анализа принято разделять на

химические,

физические,

физико-химические методы анализа.

В химических методах анализа для получения аналитического сигнала используется ***химическая реакция***. В качестве аналитического сигнала в химических методах выступает либо масса вещества (гравиметрический метод анализа), либо объем реактива – титранта (титриметрические методы).

Физико-химические методы анализа основаны на регистрации аналитического сигнала какого-то физического свойства (потенциала, тока, количества электричества, интенсивности излучения света или его поглощения и т. д.) **при проведении химической реакции.**

Физические методы – методы, при реализации которых регистрируется **аналитический сигнал каких-то физических свойств** (ядерные, спектральные, оптические) **без проведения химической реакции.**

В последнее время в отдельную группу методов анализа выделяют так называемые **биологические методы**, в которых для получения аналитического сигнала используются **реакции, протекающие в живых организмах** или с участием выделенных из них биологических субстратов (ферментов, антител и др.).

Физико-химические методы анализа:

- . спектральные*
- . электрохимические*
- . термические*
- . хроматографические*

СПЕКТРАЛЬНЫЕ

Вид энергии возмущения	Измеряемое свойство	Название метода
Электромагнитное излучение	Длина волны и интенсивность спектральной линии в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой частях спектра	Оптические методы (ИК-спектроскопия, атомно-эмиссионный анализ, атомно-абсорбционный анализ, фотометрия, люминисцентный анализ, турбидиметрия, нефелометрия)
	То же, в рентгеновской области спектра	Рентгеновская фотоэлектронная, оже-спектроскопия
	Времена релаксации и химический сдвиг	Спектроскопия ядерномагнитного (ЯМР) и электронного парамагнитного (ЭПР) резонанса

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ

Вид энергии возмущения	Измеряемое свойство	Название метода
Поток электронов (электрохимические реакции в растворах и на электродах)	Напряжение, потенциал	Потенциометрия
	Ток поляризации электродов	Вольтамперометрия, полярография
	Сила тока	Амперометрия
	Сопротивление, проводимость	Кондуктометрия
	Импеданс (сопротивление переменному току, ёмкость)	Осциллометрия, высокочастотная кондуктометрия
	Количество электричества	Кулонометрия
	Масса продукта электрохимической реакции	Электрогравиметрия
	Диэлектрическая проницаемость	Диэлкометрия

ТЕРМИЧЕСКИЕ

Вид энергии возмущения	Измеряемое свойство	Название метода
Теплота	Температура	Термический анализ
		Термогравиметрия
	Количество теплоты	Калориметрия
	Энтальпия	Термометрический анализ
	Механические свойства	Дилатометрия

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ

Вид энергии возмущения	Измеряемое свойство	Название метода
Энергия химических и физических (Ван-дер-Ваальсовы силы) взаимодействий	Электропроводность Теплопроводность Ток ионизации	Газовая, жидкостная, осадочная, ионообменная, гель-проникающая хроматографии

ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Основаны на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом.

Это взаимодействие сопровождается явлениями, из которых наиболее важны **испускание, поглощение и рассеяние излучения.**

Возникающие при этом сигналы несут **качественную и количественную информацию** о веществе. Частота сигнала отражает специфические свойства вещества, его природу, а интенсивность сигнала связана с количеством анализируемого соединения.

Методы спектроскопии позволяют получать детальную информацию **о составе, строении и количественном содержании** исследуемых веществ.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Электромагнитное излучение имеет двойственную природу:

- **волновую,**
- **корпускулярную.**

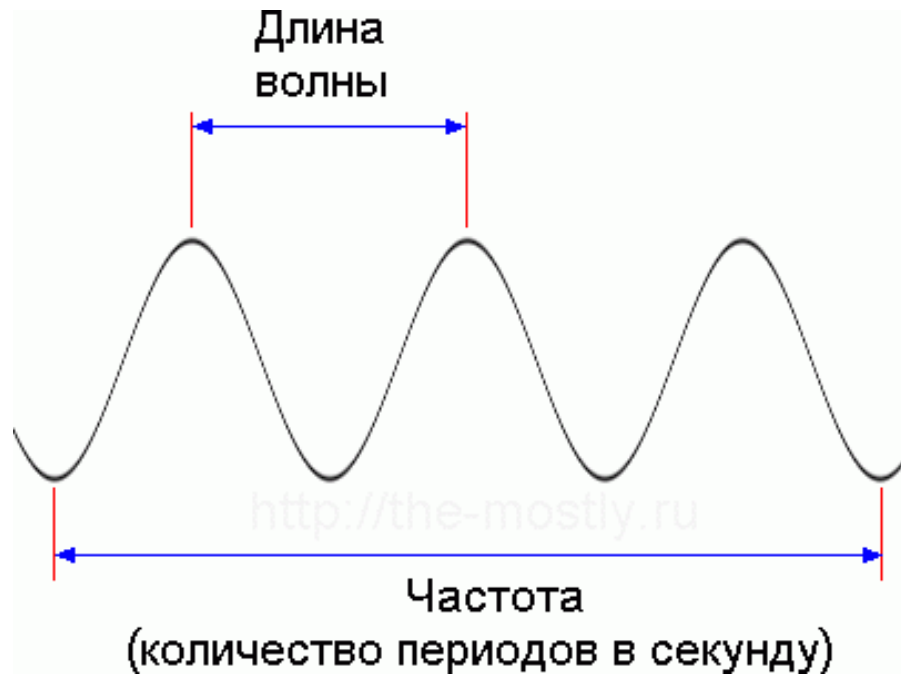
В одних проявлениях ведет себя как физическое поле с непрерывными свойствами (преломление, интерференция, дифракция, отражение, рассеяние), которые описываются на основе волновой природы излучения. В других случаях электромагнитное излучение проявляет себя как поток дискретных частиц (квантов), и такие явления, как испускание и поглощение атомами и молекулами, описываются на основе корпускулярной природы излучения.

Волновые характеристики излучения:

- длина волны λ ,
- частота колебаний ν ,
- волновое число $\bar{\nu}$.

Длина волны λ показывает наименьшее расстояние между точками, колеблющимися в одинаковых фазах. Это линейная величина, в единицах СИ измеряется в метрах (м) и его долях.

Частота ν показывает число колебаний электрического поля в 1 с, измеряется в герцах ($1 \text{ Гц} = 1 \text{ с}^{-1}$). Определяется источником излучения.



Волновое число $\bar{\nu}$ показывает число волн, приходящихся на 1 см. Если длина волны выражена в сантиметрах (см), то

$$\bar{\nu} = 1/\lambda \text{ (см}^{-1}\text{)}.$$

Свет – это поток частиц (фотонов, квантов):

- может рассеиваться, отражаться,
- количество частиц можно посчитать.

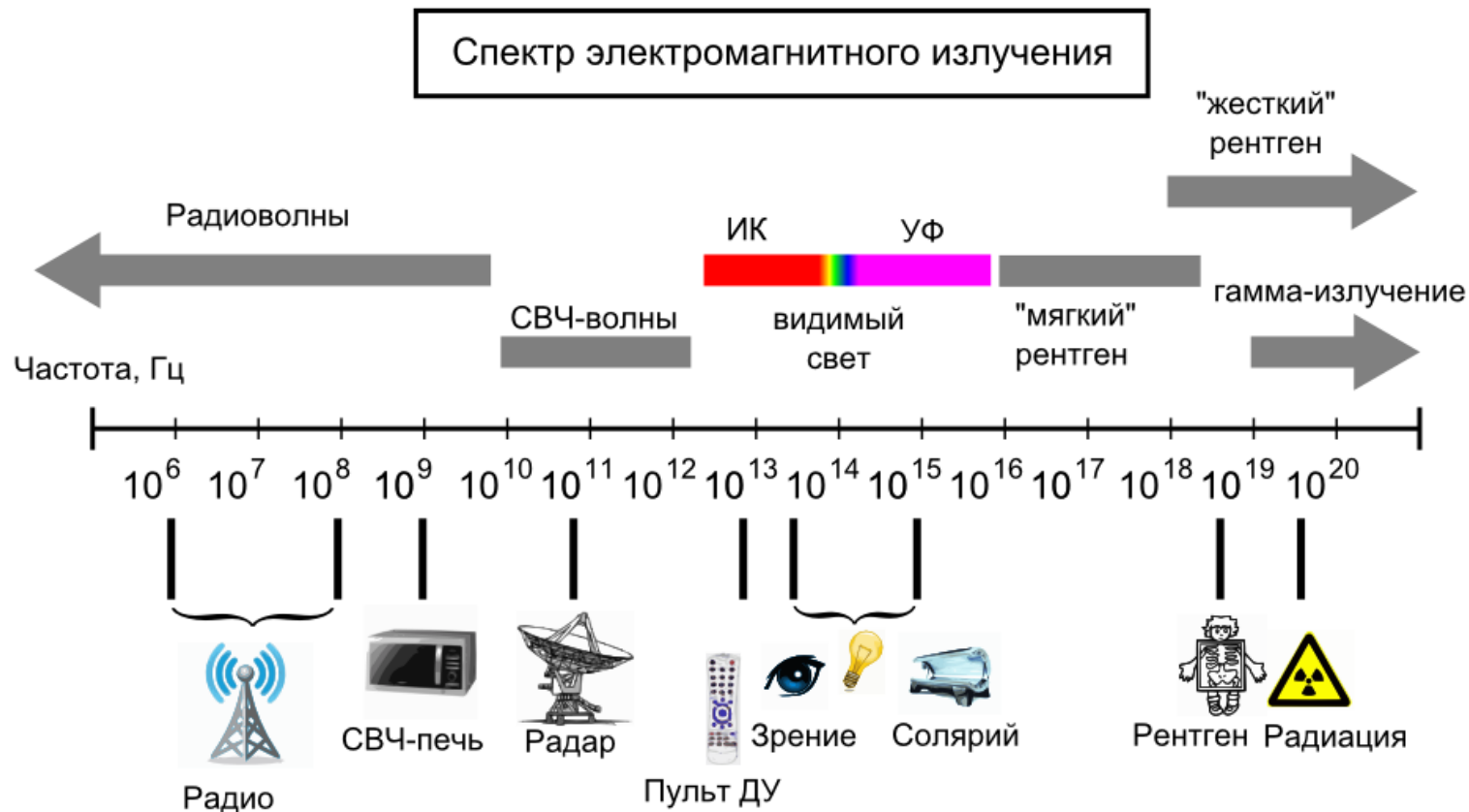
Энергия электромагнитного излучения (фотона) E зависит от частоты излучения и определяется соотношением

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

где h – постоянная Планка, равная $6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с .

Электромагнитный спектр

Совокупность всех частот (длин волн) электромагнитного излучения называют электромагнитным спектром. В зависимости от длины волны в электромагнитном спектре выделяют следующие участки



© picture from
FRED-EXPERT.RU

Области энергий электромагнитного излучения, соответствующие им методы анализа и процессы

Спектроскопические методы	Область, длина волны	Процесс
ядерно-физические	гамма-излучение, $10^{-4} \dots 10^{-1}$ нм	ядерные реакции
рентгеновские	рентгеновская, $10^{-1} \dots 10^1$ нм	изменение состояний внутренних электронов
вакуумная УФ-спектроскопия	вакуумное УФ-излучение 10...180 нм	изменение состояний валентных электронов
оптическая УФ-спектроскопия	УФ-излучение 180...400 нм	изменение состояний валентных электронов
спектроскопия в видимой области	видимая область 400...750 нм	
ИК-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния	инфракрасное излучение $10^3 \dots 10^3$ нм	изменение колебательных состояний молекул
микроволновая спектроскопия	микроволновое излучение $10^{-3} \dots 10^{-1}$ м	изменение вращательных состояний молекул
ядерный магнитный резонанс, электронный парамагнитный резонанс	радиочастотная $10^{-1} \dots 10^1$ м	изменение спинов ядер и электронов в магнитном поле

Протяженность отдельных областей спектра ограничивается либо способом получения излучения, либо возможностями его регистрации. Особо четкие границы можно установить для видимого света. Протяженность ультрафиолетовой (УФ) области в сторону более коротких волн резко ограничена: $\lambda = 200\text{нм}$. Ниже этого значения начинается поглощение УФ-излучения воздухом, поэтому исследования в области $\lambda < 200\text{нм}$ возможны только в вакууме (так называемый вакуумный ультрафиолет). Границы между другими областями спектра менее четкие, и сами эти области частично перекрываются.

Поток фотонов с одинаковой частотой называют **монохроматическим**, с разными частотами — **полихроматическим**. Обычный наблюдаемый поток излучения от раскаленных тел, в частности солнечный свет, является полихроматическим.

Происхождение спектров

При прохождении излучения через прозрачный слой твердого тела, жидкости или газа происходит селективное поглощение излучения с определенными частотами. Электромагнитная энергия в этом случае передается атомам или молекулам вещества и переводит поглощающие частицы из нормального состояния, или основного, в возбужденное.

Энергетическое строение молекулы сложнее, чем у атома. Наряду с движением электронов происходит колебательное движение ядер атомов и вращение молекулы как целого. Поэтому в любом стационарном состоянии энергия молекулы складывается из электронной, колебательной и вращательной энергий:

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

Наибольший вклад в полную энергию вносит энергия электронных переходов, наименьший – энергия вращения молекул:

$$E_{вр} \ll E_{кол} \ll E_{эл} = 1:10^2:10^3 .$$

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ СПЕКТРОСКОПИИ

Спектроскопические методы подразделяют на *атомные и молекулярные* в зависимости от того, какие частицы формируют аналитический сигнал. Методы, основанные на излучении низких энергий (сопоставимых с энергиями химических связей или меньше их), являются методами молекулярного анализа.

Методы, использующие излучение высоких энергий, относятся к атомным (элементным).

Атомная спектроскопия

Методы анализа, использующие излучение оптического диапазона, относят к оптической спектроскопии. Общим для них является необходимость предварительной атомизации пробы.

1. ***Атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС)*** основана на испускании излучения атомами, возбужденными кинетической энергией плазмы, дугового или искрового разряда.
2. ***Атомно-флуоресцентная спектроскопия (АФС)*** использует испускание излучения атомами, возбужденными электромагнитным излучением от внешнего источника.
3. ***Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС)*** основана на поглощении невозбужденными атомами излучения от внешнего источника.

4. *Рентгеновская спектроскопия* основана на возбуждении внутренних электронов молекул, при этом не требуется предварительной атомизации пробы. Различают *рентгено-эмиссионный спектральный анализ (РЭС)*, *рентгено-флуоресцентный (РФС)* и *рентгено-абсорбционный (РАС)* методы.

5. *Электронная спектроскопия* – *рентгено-фотоэлектронный (РФЭС)* и *оже-электронный (ОЭС)* методы основаны на испускании электронов с поверхности образца под воздействием пучка рентгеновского излучения или электронов.

РФЭС и ОЭС позволяют проводить *неразрушающий качественный и количественный элементный и фазовый анализ* поверхности твердого тела.

Молекулярно-спектроскопические методы

При исследовании энергетического состояния молекул веществ в зависимости от типа поглощающих частиц и способа преобразования избыточной энергии также выделяют методы:

1. **Молекулярная абсорбционная спектроскопия.** Метод основан на поглощении световой энергии молекулами или сложными ионами.
2. **Нефелометрия и турбидиметрия.** Эти методы анализа основаны на измерении, соответственно, рассеянного или поглощенного света взвешенными частицами анализируемого вещества.
3. **Люминесцентный анализ (флуориметрия).** В основе метода – измерение излучения после возбуждения молекул светом.
4. **Магнитная резонансная спектроскопия.** Метод основан на получении сигналов от молекул, помещенных в магнитное поле.
5. **Спектроскопия диффузного отражения.** В основе метода – измерение света, отраженного твердым окрашенным образцом.

Молекулярная абсорбционная спектроскопия

Классифицируют в соответствии с участком электромагнитного спектра, используемого для облучения анализируемого вещества. В этом случае название метода соответствует названию области спектра.

1. **Ультрафиолетовая спектроскопия (УФ-спектроскопия).** Для облучения используется ультрафиолетовое излучение, $\lambda = 180 - 400 \text{ нм}$.
2. **Спектроскопия видимой области.** Используется видимая часть спектра с набором длин волн: $\lambda = 400 - 760 \text{ нм}$.
3. **Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия).** Для облучения анализируемого вещества используется инфракрасная область спектра.

Метод молекулярной абсорбционной спектроскопии в УФ- и видимой областях спектра называют **спектрофотометрией**. В зависимости от типа абсорбционных спектральных приборов различают **фотометрический** и **спектрофотометрический** методы.

Фотометрические методы анализа

Метод	Тип прибора	Рабочая область спектра, нм	Способ монохроматизации	Регистрируемые сигналы
Фотометрия	Фотометр (фотоколориметр)	Видимая 400–750	Светофильтр	Оптическая плотность (A) и пропускание (T) в диапазоне длин волн, отвечающем полосе пропускания светофильтра
Спектрофотометрия	Спектрофотометр	УФ и видимая 100–750	Монохроматор или полихроматор	Оптическая плотность (A) и пропускание (T) при $\lambda = const$; электронные спектры поглощения в виде кривых $A = f(\lambda)$, $A = f(\nu)$, $T = f(\lambda)$, $T = f(\nu)$

Оба метода объединяют в одну группу фотометрических методов анализа. Когда определение проводят в видимой части спектра, часто используют термин **фотоколориметрия** (от лат. *color* – цвет), поскольку имеют дело с окрашенными растворами.

Если фотометрическое исследование проводят в ультрафиолетовой, инфракрасной или другой части спектра, кроме видимой, то термин «колориметрия» неприемлем.

Природа полос поглощения в ультрафиолетовой (185 – 400 нм) и видимой (400 – 800 нм) областях спектра одинакова и связана, главным образом, с числом и расположением электронов в поглощающих молекулах и ионах. В инфракрасной области (0,8 – 1000 мкм) она в большей степени связана с колебаниями атомов в молекулах поглощающего вещества.

В зависимости от используемой аппаратуры В фотометрических методах анализа различают

- **спектрофотометрические методы** – анализ по поглощению монохроматического света;
- **фотоколориметрические** – анализ по поглощению полихроматического света.

Фотоколориметрические методы обеспечивают точность $\pm (1 - 3) \%$ отн.

Наиболее совершенные спектрофотометрические методы анализа характеризуются более высокой точностью $\pm (0,1 - 0,5) \%$ отн.

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Основаны на поглощении света окрашенными растворами.

ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА РАСТВОРАМИ

При прохождении электромагнитного излучения через однородный слой вещества (раствор) часть его отражается, часть поглощается и часть излучения проходит через слой вещества.

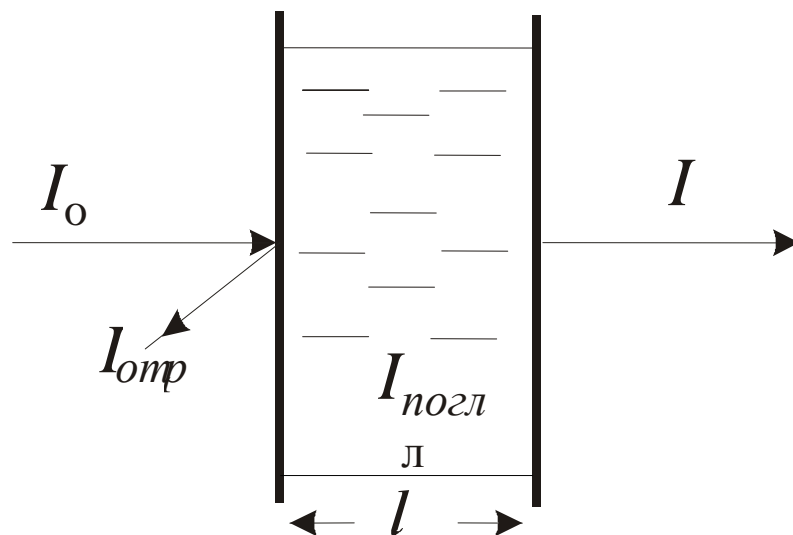


Схема распределения потоков при прохождении света через раствор

I_0 – интенсивность падающего светового потока;

$I_{отр.}$ – интенсивность светового потока, отражённого от границы раздела;

I – интенсивность светового потока, прошедшего через раствор.

В соответствии с этой схемой падающий поток можно разложить на составляющие:

$$I_0 = I + I_{отр} + I_{погл},$$

где $I_{погл}$ – интенсивность светового потока, поглощённого раствором.

ОСНОВНОЙ ЗАКОН СВЕТОПОГЛОЩЕНИЯ

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

$$I_{пр.} = I_0 \cdot e^{-a\ell},$$

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.

$$a = \varepsilon \cdot c,$$

где ε – молярный коэффициент поглощения (л/моль · см);

c – концентрация поглощающего вещества (моль/л).

Объединенный закон Бугера–Ламберта–Бера выражается уравнением:

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

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 A .

$$A = \lg \frac{I_0}{I_{np}} .$$

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

$$A = \varepsilon c l .$$

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 T :

$$T = \frac{I_{np}}{I_0} = 10^{-\varepsilon c l} .$$

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

$$A = -\lg T \quad \text{или} \quad T = 10^{-A} .$$

Обычно T выражают в процентах

$$A = \lg \frac{1}{T} \cdot 100 .$$

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***.

Исследуемый – любой раствор, содержащий неизвестную концентрацию соединения, поглощение которого измеряют относительно раствора сравнения.

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.

МОЛЯРНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ ПОГЛОЩЕНИЯ

Является основной характеристикой поглощения любой системы при данной длине.

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

$$A = \varepsilon,$$

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:

- природы растворенного вещества,
- длины волны проходящего излучения,
- температуры раствора,

Не зависит от:

- толщины поглощающего слоя,
- концентрации растворенного вещества.

Обычно величина ε относится к максимуму полос поглощения. Для разных веществ эта величина изменяется в широких пределах. Для слабоокрашенных растворов величина его не превышает 400–500, у интенсивно окрашенных веществ, она достигает 85000 – 120000.

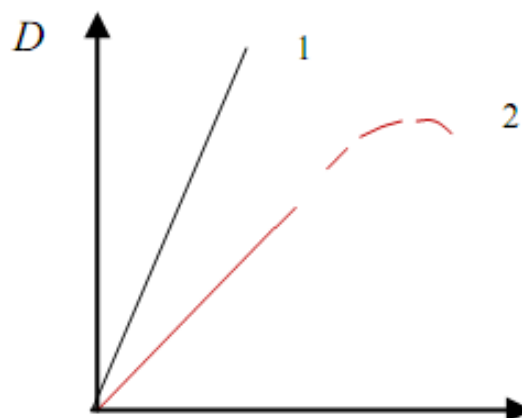
ОТКЛОНЕНИЕ ОТ ОСНОВНОГО ЗАКОНА СВЕТОПОГЛОЩЕНИЯ

Закон Бера справедлив для разбавленных растворов. 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.



Отклонение от закона Бера

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.

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.

Под влиянием посторонних электролитов происходит деформация молекул или частиц поглощающего вещества, что приводит к изменению спектра поглощения этого вещества.

При изменении концентрации раствора меняется сила взаимодействия частиц 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 того на поглощение раствора оказывает влияние гидролиз, комплексообразование, образование промежуточных продуктов, изменение рН и т.д.

ЗАКОН АДДИТИВНОСТИ

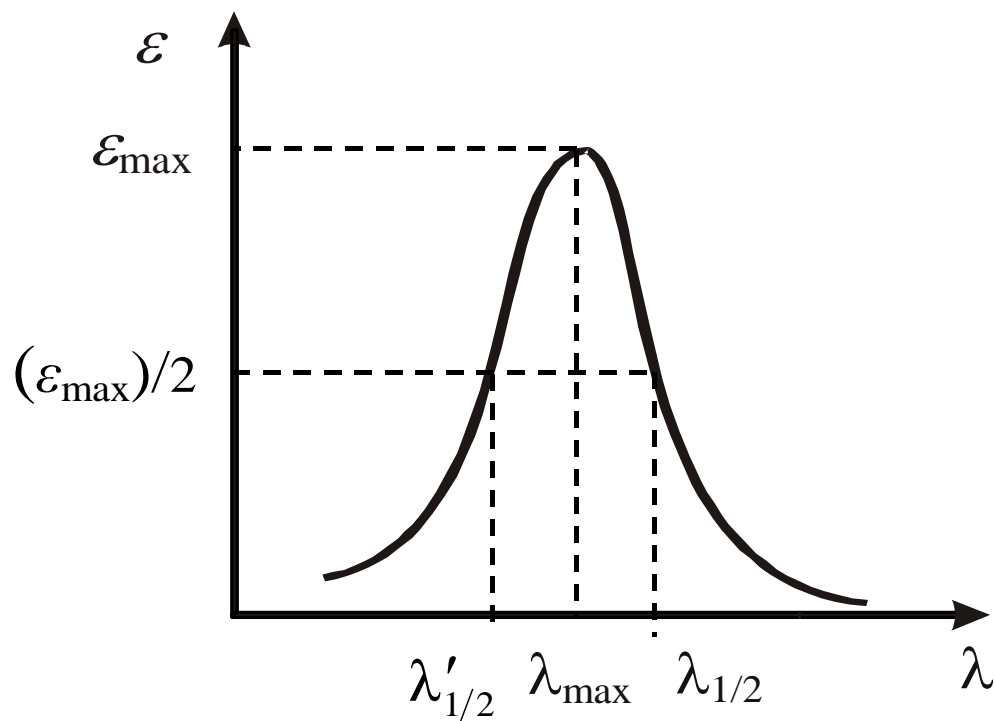
Поглощение индивидуального соединения не зависит от наличия других соединений, обладающих собственным поглощением, или индифферентных к электромагнитному излучению. Таким образом, *при данной длине волны оптическая плотность смеси компонентов, не взаимодействующих между собой, равна сумме оптических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

$$A = \sum \varepsilon_n l c_n .$$

Уравнение аддитивности положено в основу метода анализа многокомпонентных систем.

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ

Для полной характеристики окрашенных растворов пользуются их спектрами поглощения. Спектр поглощения строится в координатах $D = f(\lambda)$ или $\varepsilon = f(\lambda)$.



Фрагмент спектра поглощения

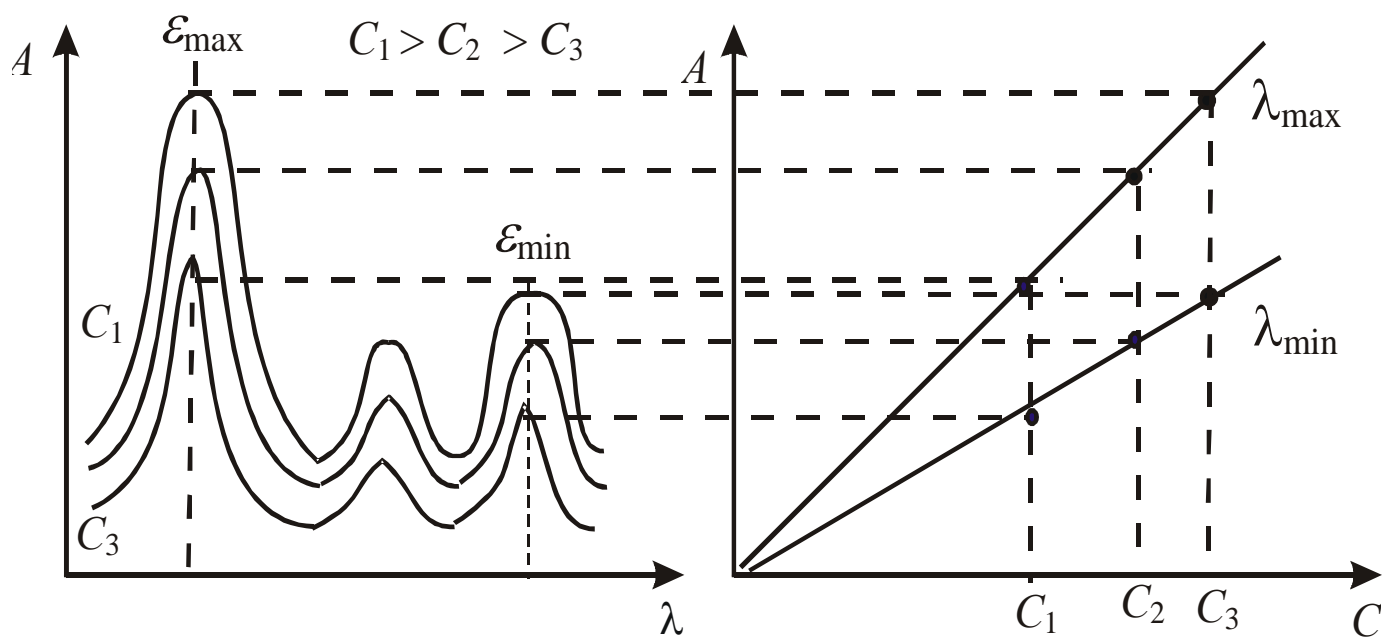
В соответствии с природой светопоглощения и возможностями оптических приборов, кривые светопоглощения обычно снимают с помощью спектрофотометров в видимой, ультрафиолетовой или инфракрасной областях.

У окрашенных веществ максимум поглощения в большинстве случаев находится в видимой области спектра, однако, он может быть и в ультрафиолетовой части спектра и ближней инфракрасной области.

Область максимального поглощения лучей характеризуется также размытостью максимума поглощения – интервалом длин волн ($\lambda'_{1/2} - \lambda_{1/2}$), отвечающим половинным значениям максимального молярного коэффициента поглощения или максимальной оптической плотности раствора. Максимум поглощения света в определённой спектральной области является важной оптической характеристикой вещества, а весь спектр поглощения характеризует его качественную индивидуальность (своего рода

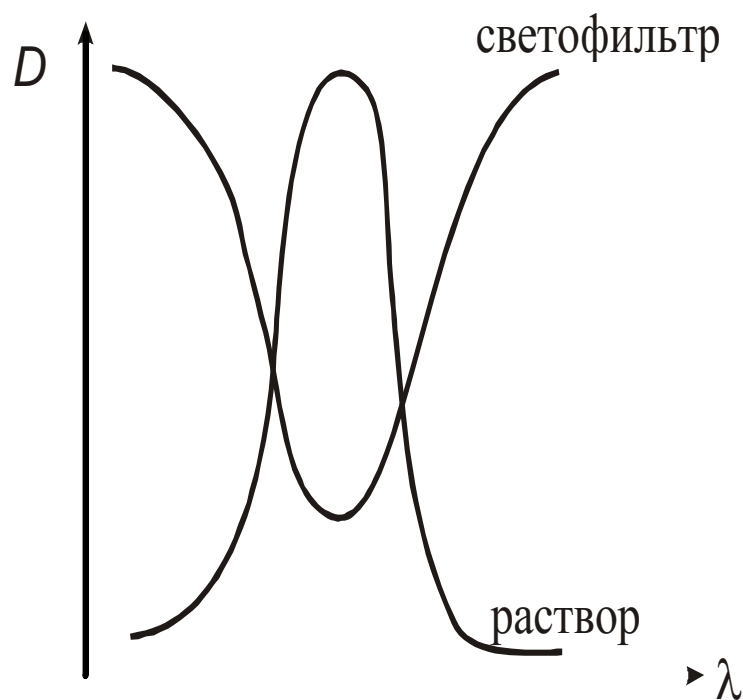
«отпечатки пальцев» вещества), т.е. в природе нет веществ с одинаковыми спектрами.

При работе с окрашенными растворами всегда желательно проводить измерения в области спектра, где достигается максимальное поглощение. В области максимального поглощения всегда достигается максимальная точность и чувствительность фотоколориметрических методов анализа.



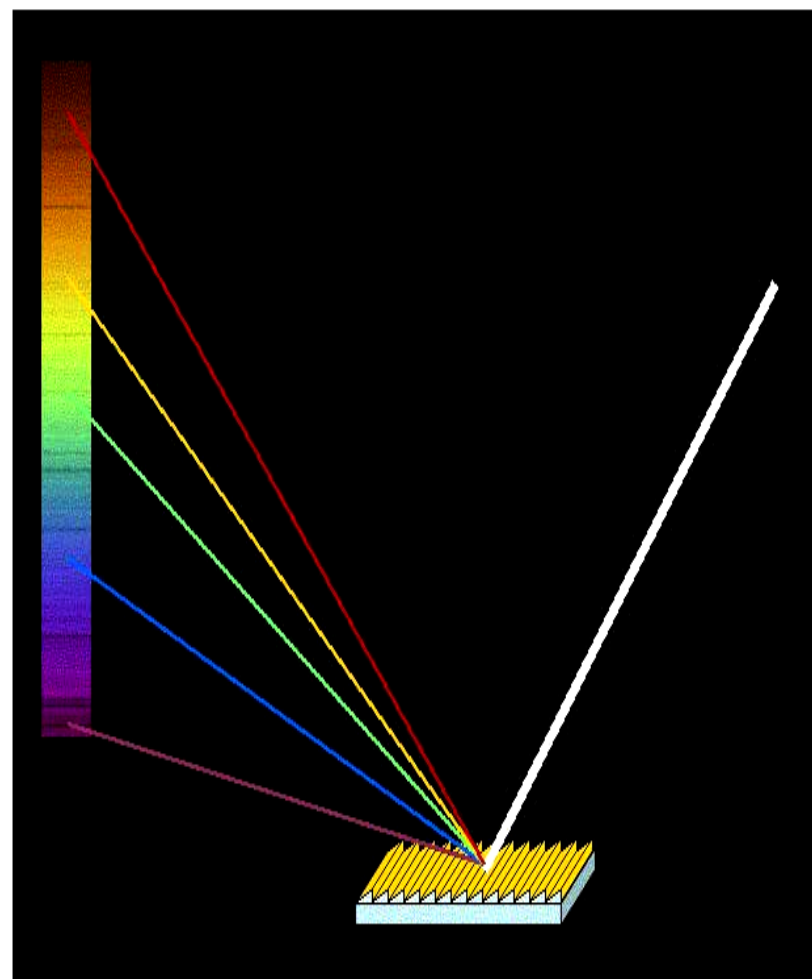
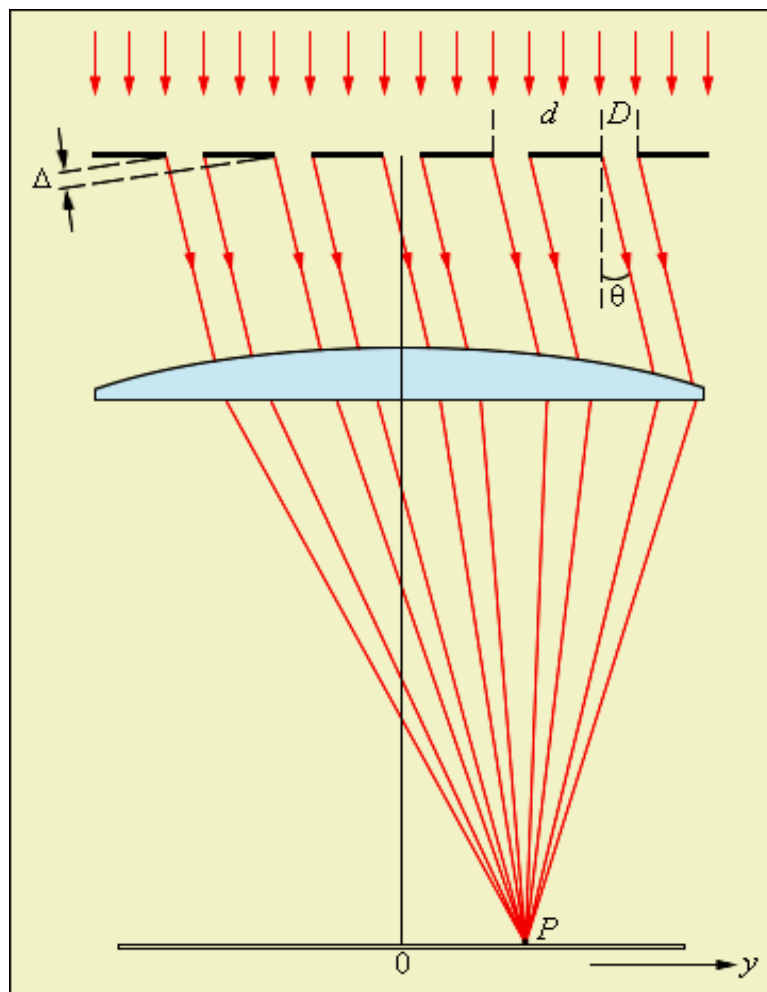
Сравнение погрешности фотометрического определения при различных длинах волн поглощаемого света

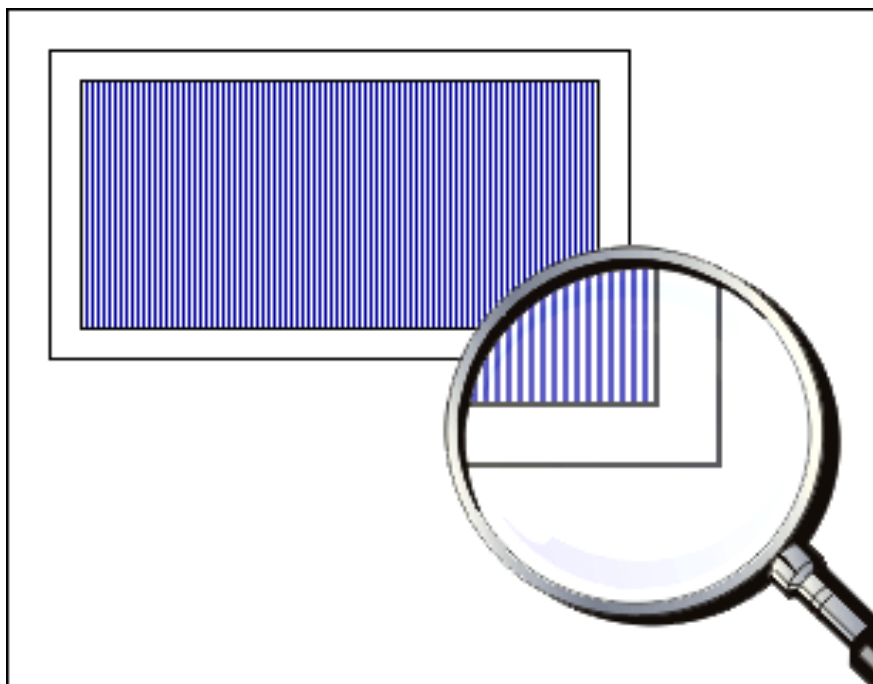
Для выделения области максимального поглощения, пользуются светофильтрами, которые пропускают лишь определенную область спектра (фотоэлектроколориметры). Выбор светофильтра производят таким образом, чтобы максимум поглощения раствора соответствовал максимуму пропускания (минимуму поглощения) светофильтра.



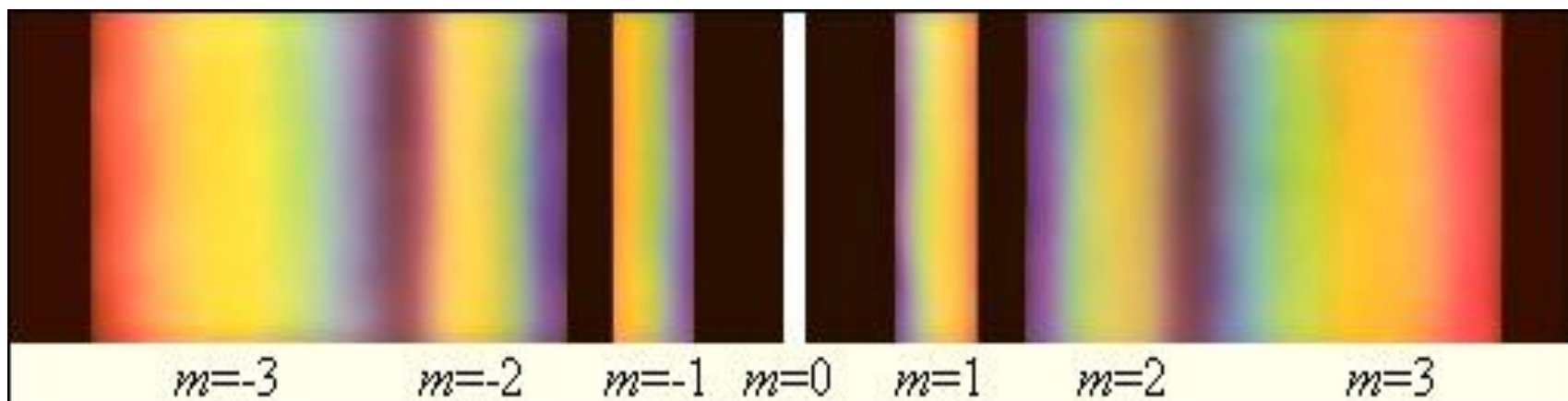
Спектр поглощения раствора и соответствующего ему светофильтра

Для выделения монохромного света в спектрофотометрах используют дифракционные решетки и монохроматоры.



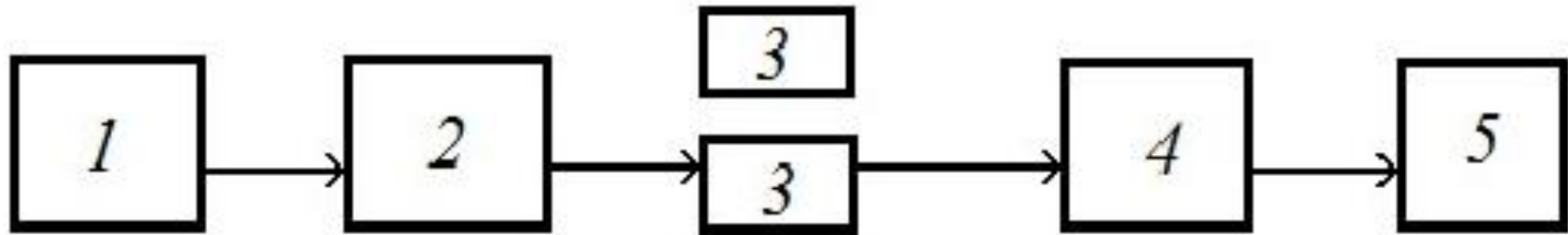


Дифракционная решетка



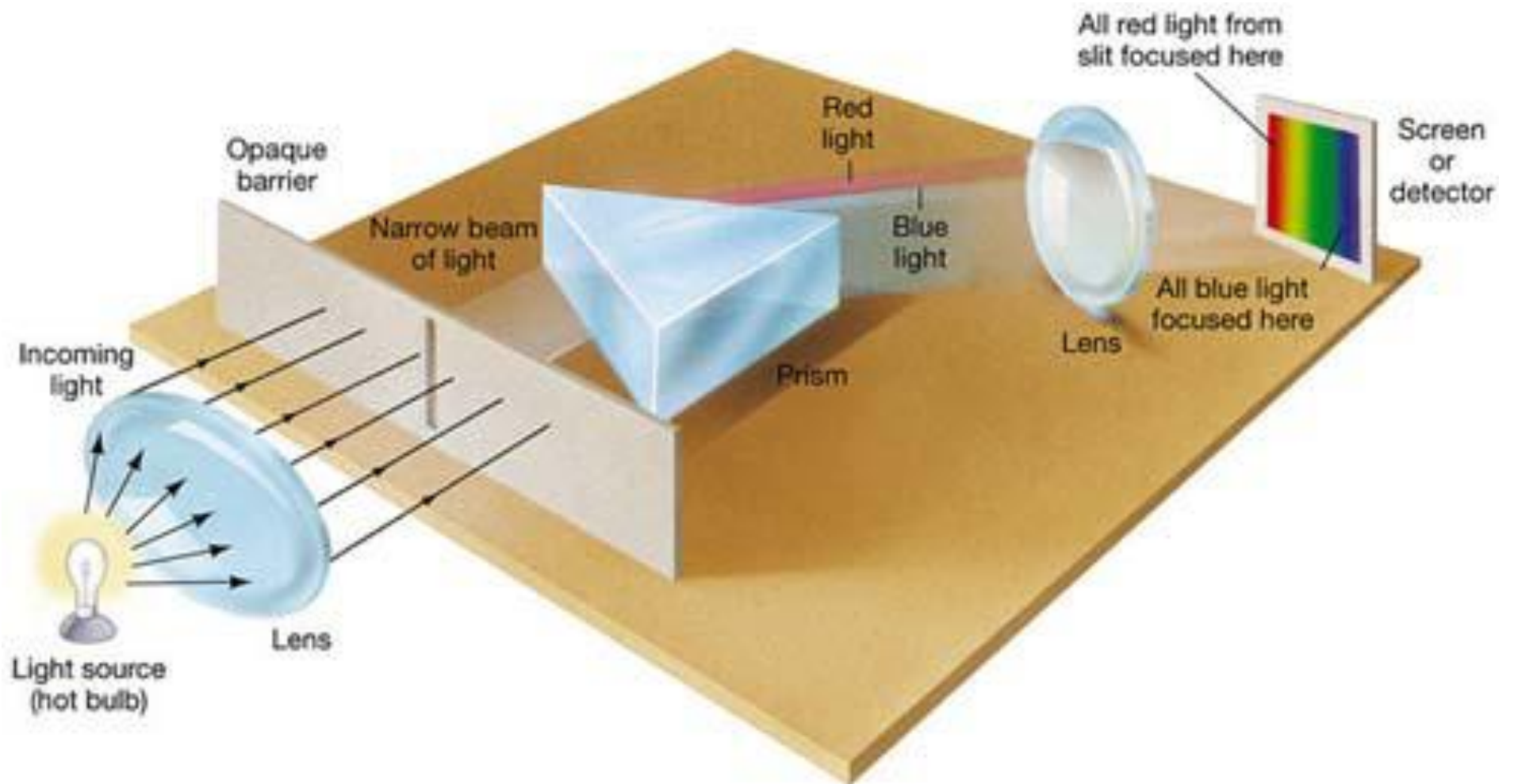
Разложение белого света в спектр при помощи дифракционной решетки

Принципиальная схема спектрофотометра



*1 – источник излучения; 2 – монохроматор;
3 – кюветы с исследуемым раствором и растворителем;
4 – приемник излучения;
5 – измерительное или регистрирующее устройство*

Блок-схема приборов для измерения поглощения излучения





ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Для оценки чувствительности используют максимальные значения молярных коэффициентов светопоглощения ε_{\max} , тогда минимально определяемая концентрация поглощающего вещества составит:

$$c_{\min} = \frac{D_{\min}}{\varepsilon_{\max} \cdot l_{\max}} .$$

Если принять $D_{\min} = 0,001$, $\varepsilon_{\max} = 100000$, то для кюветы толщиной в 1 см $c_{\min} = \frac{1 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^5} = 1 \cdot 10^{-8}$ Г·МОЛЬ·Л⁻¹, а для кюветы в 10 см $c_{\min} = 1 \cdot 10^{-9}$ Г·МОЛЬ·Л⁻¹.

Если же окрашенное вещество представляет собой электролит, имеющий заметную константу диссоциации, то чувствительность реакции будет определяться не только минимально наблюдаемой концентрацией продукта реакции, но и концентрацией определяемых ионов, остающихся несвязанными в окрашенное состояние.

$$C'_{\min} = \frac{D_{\min}}{\varepsilon_{\max} \cdot l} \cdot \frac{[R^-] + K_d}{[R^-]} .$$

ВЫБОР РЕАКТИВА ДЛЯ АНАЛИЗА

Реактив для фотометрического определения выбирается, исходя из специфического взаимодействия анализируемого вещества с определённым аналитическим реагентом. Лучшим реактивом при прочих равных условиях считают такой, который при образовании окрашенного соединения обеспечивает:

1. Наибольшее смещение максимума поглощения окрашенного соединения и реагента:

$$\Delta\lambda = \lambda_{\text{соед.}} - \lambda_{\text{реаг.}}$$

2. Наибольшее абсолютное и относительное изменение величины молярного коэффициента светопоглощения:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\text{соед.}} - \varepsilon_{\text{реаг.}} \quad \text{И} \quad \Delta = \frac{\varepsilon_{\text{соед.}}}{\varepsilon_{\text{реаг.}}}$$

3. Наибольшую разницу в значениях рН при образовании окрашенного соединения и реагента.

4. Наибольший интервал значений рН, в котором соблюдается постоянство оптической плотности раствора.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОДНОГО ВЕЩЕСТВА

Метод определения по среднему значению молярного коэффициента светопоглощения

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

$$\varepsilon = A_{cm} / (C_{cm} \cdot l_{cm}).$$

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

$$C_x = A_x / (\varepsilon \cdot l_x).$$

Измерения оптической плотности стандартного 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 и применяется сравнительно редко.

Метод сравнения оптических плотностей

Берут аликвотную часть исследуемого раствора, приготавливают из неё окрашенный раствор для фотометрирования и измеряют его плотность. Затем аналогично исследуемому раствору приготавливают 2 – 3 стандартных окрашенных раствора определяемого вещества известной концентрации и измеряют их оптические плотности при той же толщине слоя (в тех же кюветах). Сравнивая значения оптических плотностей исследуемого и стандартного растворов, находят неизвестную концентрацию определяемого вещества.

Значения оптических плотностей сравниваемых растворов (для исследуемого и стандартного соответственно) будут равны:

$$A_x = \varepsilon \cdot c_x \cdot l_x ;$$

$$A_{ст} = \varepsilon \cdot c_{ст} \cdot l_{ст} .$$

Разделив одно выражение на другое, получим:

$$\frac{A_x}{A_{ст}} = \frac{\varepsilon \cdot c_x \cdot l_x}{\varepsilon \cdot c_{ст} \cdot l_{ст}} .$$

$$C_x = C_{ст} \frac{A_x}{A_{ст}} .$$

Метод сравнения применяется при однократных анализах и требует обязательного соблюдения основного закона светопоглощения.

Метод уравнивания

Выполняют уравнивание оптических плотностей исследуемого и стандартного растворов одного и того же вещества за счет изменения толщины поглощающего слоя. При этом получается система уравнений:

$$A_{ct} = \varepsilon \cdot C_{ct} \cdot l_{ct} ,$$

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

$$A_{ct} = A_x .$$

т.е. отношение первых двух уравнений даёт искомую величину:

$$C_x = C_{ct} \frac{l_{ct}}{l_x} .$$

Метод измерения м. б. реализован в погружных колориметрах. Подобно двум предыдущим этот способ пригоден лишь для систем, подчиняющихся закону Бера.

Метод градуировочного (калибровочного) графика

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.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

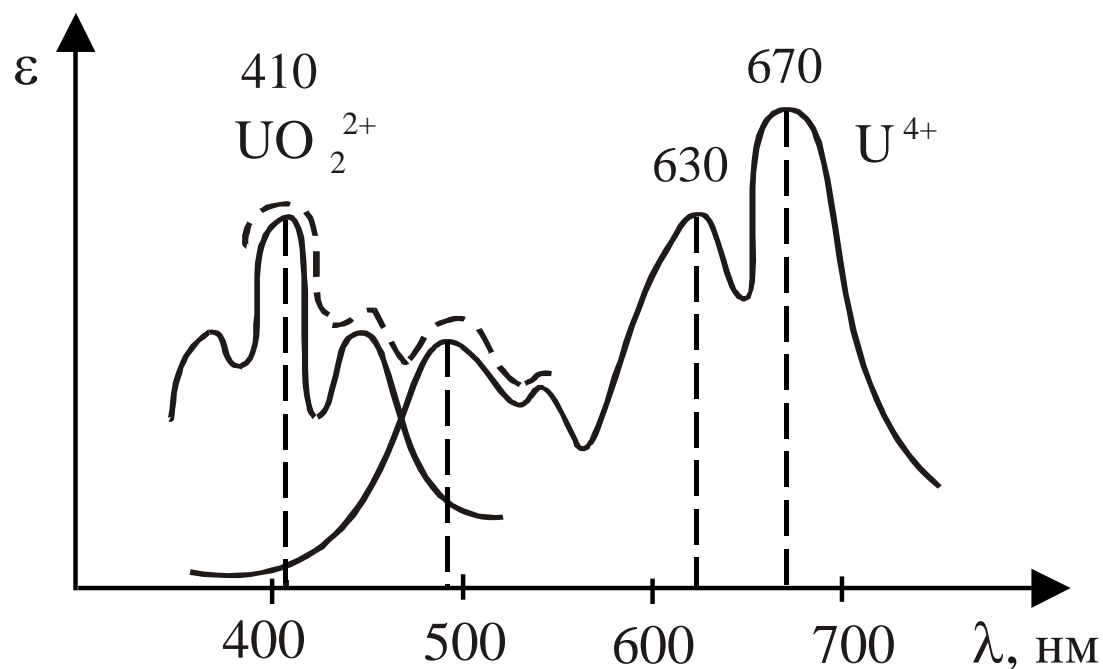
Метод основан на решении системы уравнений, число которых должно быть равно или больше числа определяемых компонентов. При соблюдении закона аддитивности для каждой длины волны оптическая плотность раствора, состоящего из n компонентов, равна сумме оптических плотностей всех компонентов:

$$A = A_1^\lambda + A_2^\lambda + \dots A_n^\lambda$$

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

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

2) 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.



Спектры поглощения урана ($4+$) и иона уранила в среде ортофосфорной кислоты

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:

$$1) A_{изм}^{410мм} = \left(E_{U^{4+}}^{410} \cdot C_{U^{4+}} + E_{UO_2^{2+}}^{410} \cdot C_{UO_2^{2+}} \right) \cdot \ell,$$

$$2) A_{изм}^{670} = \left(E_{U^{4+}}^{670} \cdot C_{U^{4+}} + E_{UO_2^{2+}}^{670} \cdot C_{UO_2^{2+}} \right) \cdot \ell,$$

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

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

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

3) Кривые спектров поглощения компонентов смеси не накладываются ни при каких длинах волн. Концентрация каждого из компонентов может быть вычислена, если предварительно были

определены значения ϵ_n^λ .

~