



Физико-химический анализ

Фотометрический анализ

Оптические методы анализа

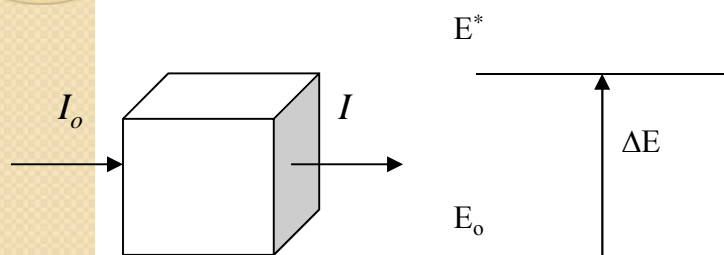
- **Атомно-адсорбционный анализ – основанный на поглощении световой энергии атомами анализируемых веществ.**
- **Молекулярно-адсорбционный анализ – анализ по поглощению света молекулами анализируемого вещества и сложными ионами (в бл.УФ, видимой, бл.ИК). К нему относим фотоэлектроколориметрию, спектрофотометрию,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

Электронный спектр поглощения (излучения)

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

Фотометрические методы анализа

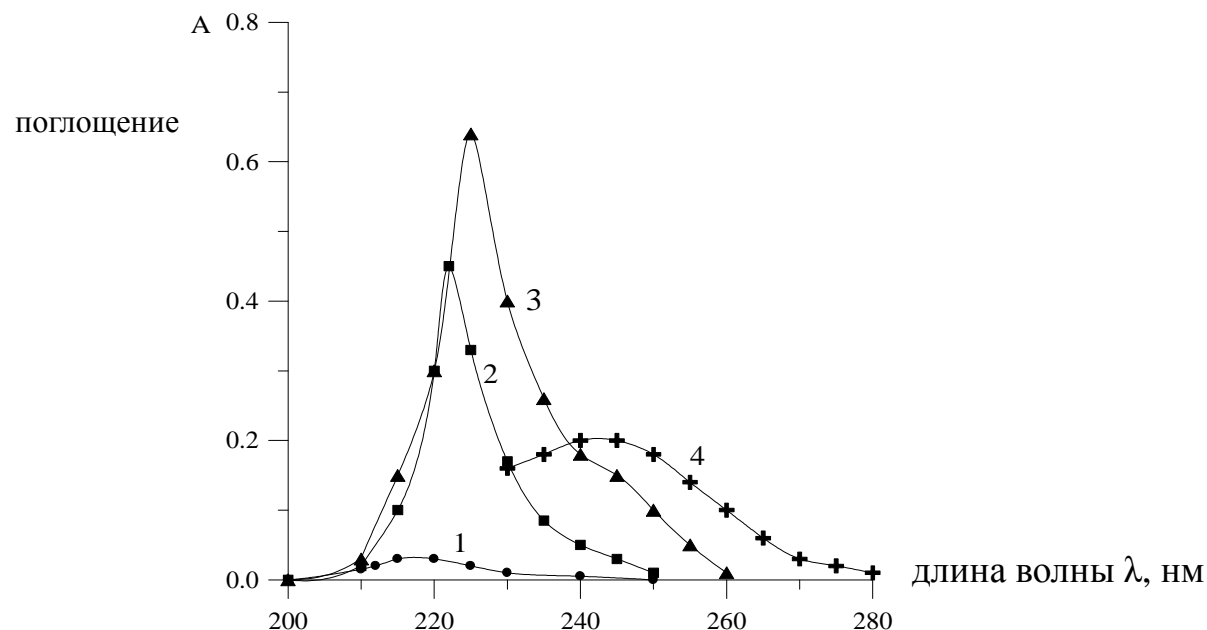
Методы, основанные на измерении избирательного поглощения светового излучения в видимой, УФ, ИК областях спектра истинными растворами исследуемого вещества (т.е. однородными нерассеивающими системами).



Закон Планка

$$\Delta E = E^* - E_0 = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

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



Хромофоры и ауксохромы

Хромофорные группы

– Карбонильная

– Карбоксильная

– Этиленовая

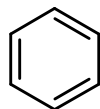
– Азотинная >C=N—

– Нитрозо-группа —N=O

– Нитритная группа —O—N=O

– Нитратная —O—NO_2

– Бензол



Ауксохромы

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

Хромофорная группа	Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$, нм
Карбонильная	Ацетон (спирт)	270,0
	Ацетальдегид (спирт)	293,4
Карбоксильная	Уксусная кислота (H ₂ O)	204

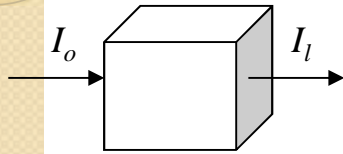
Поглощающие системы в фотометрии

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

Основные законы поглощения

– I. Закон Бугера-Ламберта

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



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

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

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

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

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

Основные законы поглощения

– II. Закон Бера

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

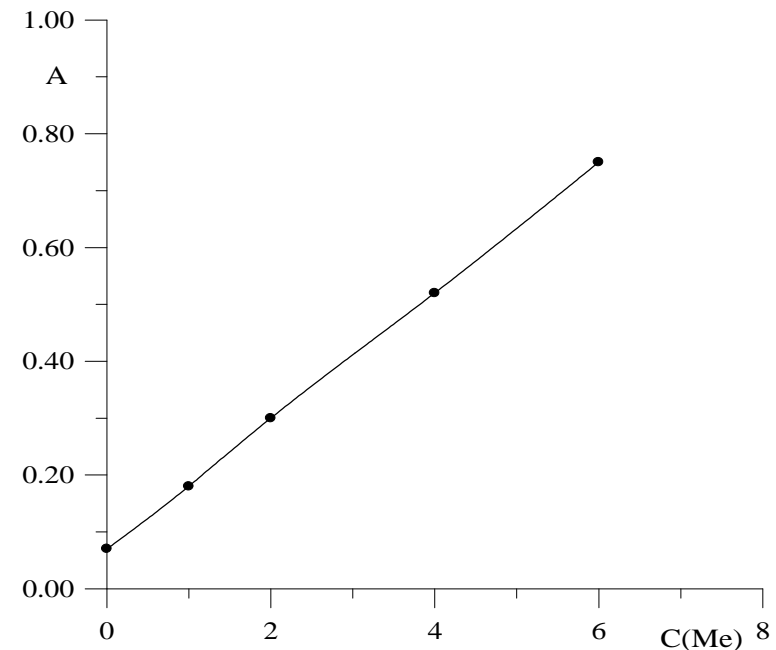
$$\underline{k = \varepsilon \cdot c} \quad (10)$$

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

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

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

$$\lg \frac{I_o}{I_l} \quad \begin{array}{l} \text{оптическая} \\ \text{плотность поглощающего} \\ \text{вещества} \end{array}$$



Основные фотометрические величины

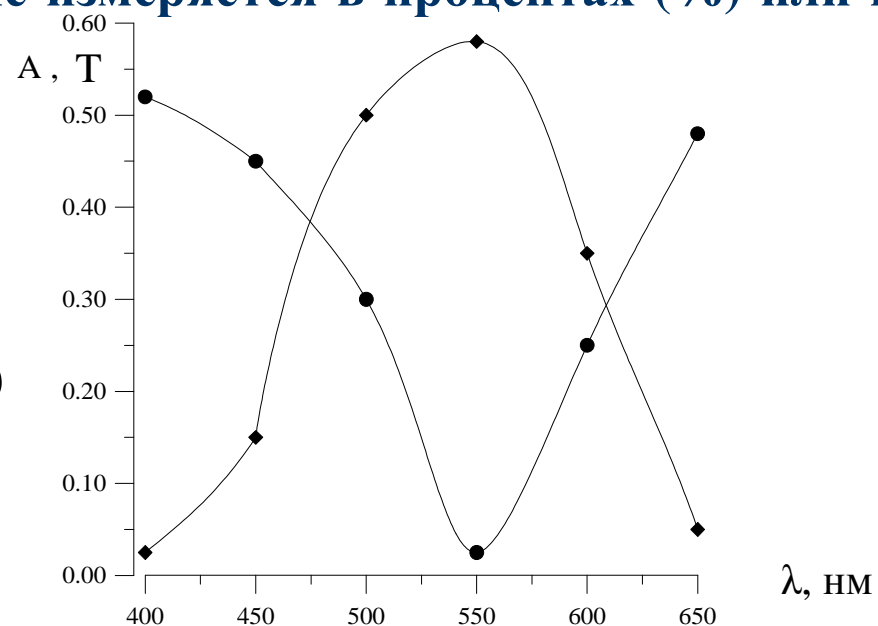
- I. Оптическая плотность (A) – аналитический сигнал, характеризующий способность раствора поглощать свет; величина безмерная.
- II. Прозрачность или пропускание (T) – отношение интенсивности монохроматического потока излучения, прошедшего через исследуемый объект, к интенсивности первоначального потока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

$$T = \frac{I_l}{I_o} = 10^{-\epsilon c x} \quad (13)$$

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

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

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



Основные фотометрические величины

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

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

Молярный коэффициент светопоглощения зависит от:

- длины волны падающего света;
- температуры раствора;
- природы растворенного вещества.

–Молярный коэффициент светопоглощения является мерой чувствительности данной фотометрической реакции.

Молярный коэффициент светопоглощения бывает истинным и кажущимся.

Значение ϵ характеризует два существенно важных свойства поглощающей системы:

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

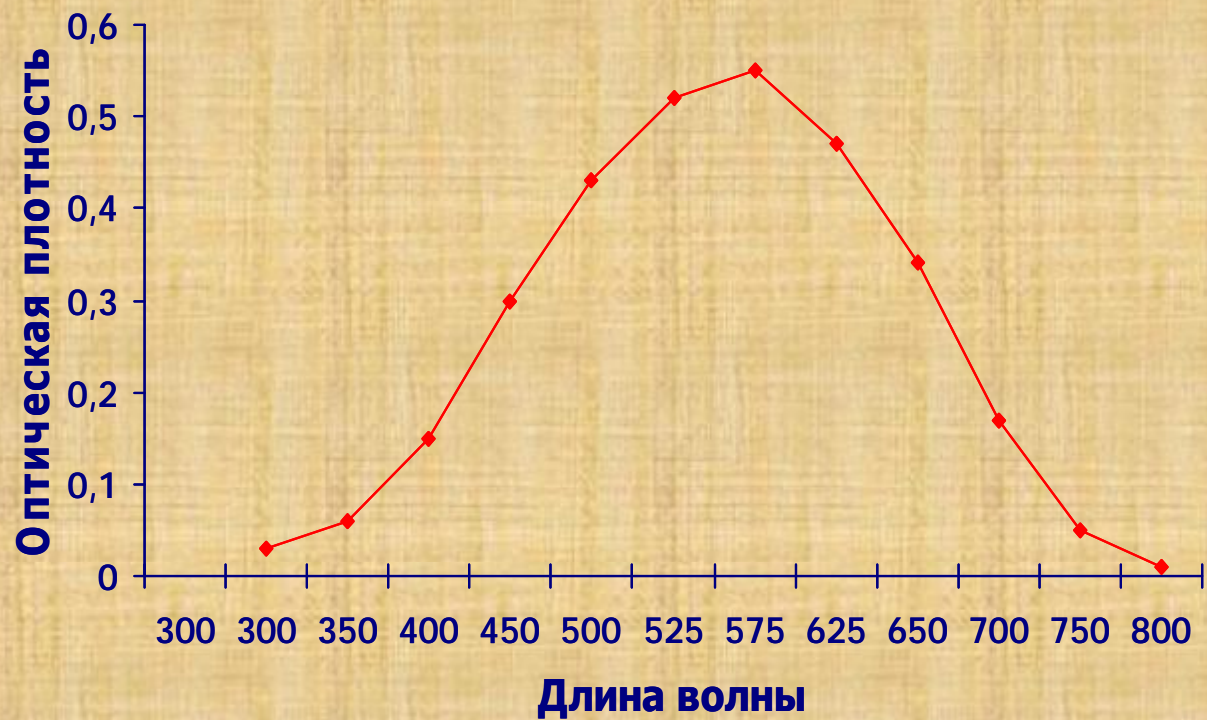
Спектр поглощения – графическое изображение распределения поглощаемой веществом энергии по длинам волн. Спектры поглощения имеют одну и ту же форму независимо от толщины слоя раствора или концентрации вещества в растворе и характеризуются сохранением положения максимума при одной и той же длине волны.

–Закон аддитивности (правило) – Фирордт (1873)

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

$$A = e_1 \times c_1 \times l + e_2 \times c_2 \times l + \dots + e_n \times c_n \times l = l \sum_{i=1}^N e_i \times c_i$$

Спектр поглощения





Причины отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера

Поведение поглощающих систем подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера при условии:

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

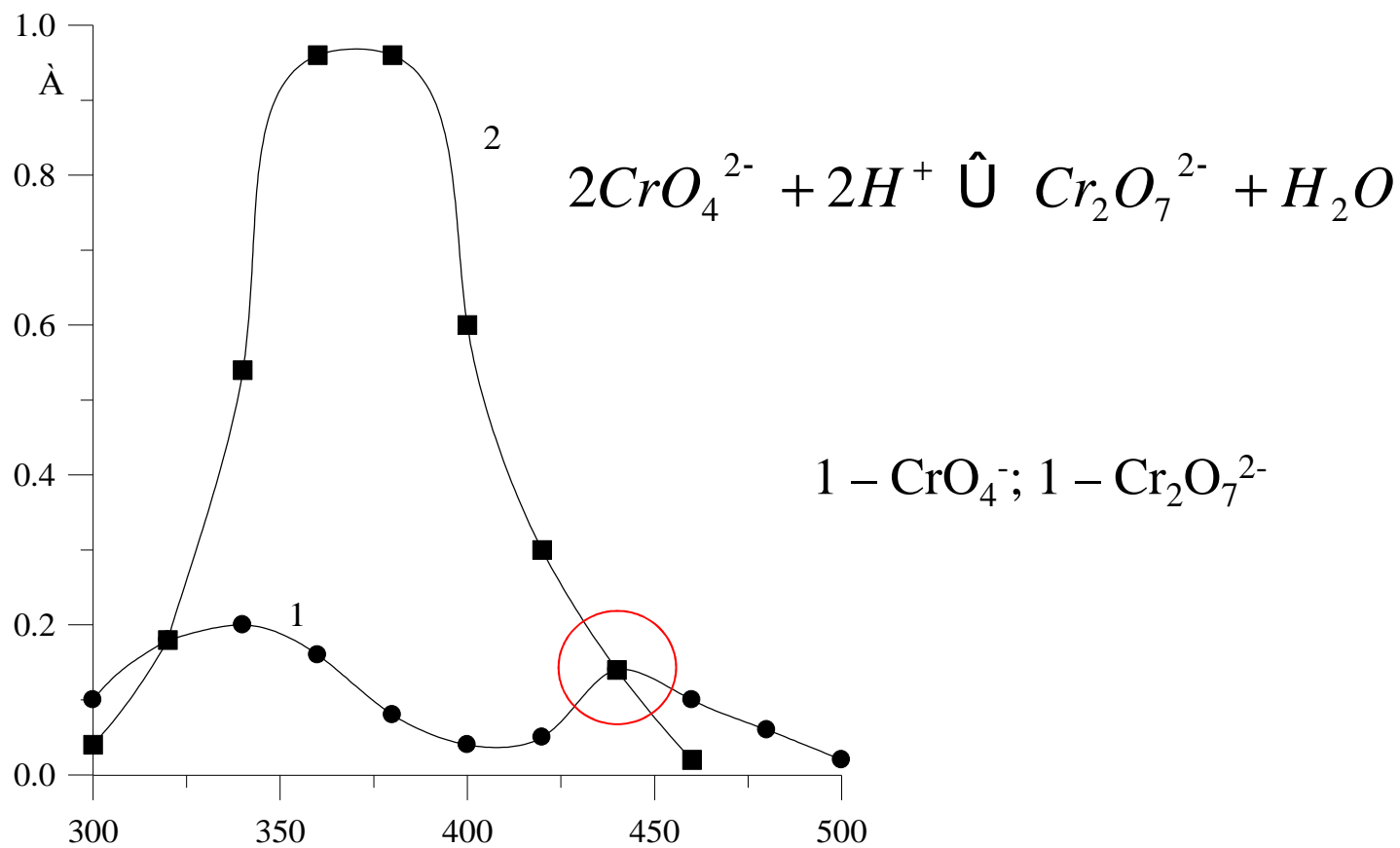
Причины отклонения:

I. кажущиеся:

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

II. истинные – изменение коэффициента преломления.

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



Фотометрическая реакция

К фотометрическим реакциям прибегают в следующих случаях:

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

Требования к фотометрическим реакциям

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

