

# Фотометрический анализ

## *План лекции*

1. Введение в фотометрические методы анализа.
2. Происхождение и характеристика молекулярных спектров поглощения. Состояние электронов в молекуле.
3. Связывающие и разрыхляющие  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбитали. Энергетические переходы.
4. Примеры соединений, поглощающих электромагнитное излучение.
5. Пропускание и оптическая плотность.

## 1. Введение в фотометрические методы анализа

**Фотометрический** анализ – это группа методов молекулярной абсорбционной спектроскопии, основанных на измерении количества избирательно поглощенной молекулами определяемого компонента (или его соединения с подходящим реагентом) энергии в УФ-, видимой и ИК-областях электромагнитного спектра\*.

Эти три участка спектра объединяют в один диапазон, называемый *оптическим*.

В зависимости от величины длины волны  $\lambda$ , ширины полосы излучения и способа измерения интенсивности светового потока различают следующие *фотометрические методы*:

- визуальная колориметрия,
- фотометрия,
- спектрофотометрия.

---

\* *УФ-диапазон*: дальний УФ 10-200 нм, ближний УФ 200-400 нм.

*Видимый диапазон*: 400-750 нм.

*ИК-диапазон*: ближний 13000-4000 см<sup>-1</sup>, средний 4000-200 см<sup>-1</sup>, дальний 200-10 см<sup>-1</sup>.

## ***Фотометрические методы анализа***

**Визуальная колориметрия** известна с начала XIX в. Это наиболее старый и наименее точный вариант фотометрического анализа, основанный на визуальном сравнении окраски исследуемых окрашенных растворов с заранее приготовленной шкалой эталонных растворов. Погрешность метода варьирует от 10 до 30%, однако ввиду экспрессности и низкой стоимости он применим и в настоящее время в агро- и гидрохимических лабораториях, тест-методах анализа. Приборы – колориметры.

### **Фотометрия**

основана на определении концентрации вещества по поглощению полихроматического\* света в видимой части спектра (в методе используются только окрашенные растворы, поглощение в области 400-750 нм). Приборы – фотоэлектроколориметры.

### **Спектрофотометрия**

основана на определении концентрации вещества по поглощению монохроматического света в ближней УФ, видимой и ближней ИК-областях спектра. Приборы – спектрофотометры.

\*Световой поток может быть *полихроматическим* (поток фотонов с разной частотой) и *монохроматическим* (поток фотонов с одинаковой частотой).

## Особенности фотометрии и спектрофотометрии

Метод	Тип прибора	Рабочая область спектра	Способ монохроматизации	Регистрируемые сигналы
Фотометрия	Фотометр (фотоколориметр)	Видимая (400-750)	Светофильтр	Оптическая плотность (А) и пропускание (Т) в диапазоне длин волн отвечающем полосе пропускания светофильтра
Спектрофотометрия	Спектрофотометр	ближняя УФ-, видимая, ближняя ИК	Монохроматор	Оптическая плотность (А) и пропускание (Т) при фиксированной длине волны, электронные спектры поглощения в форме кривых $A = f(\lambda)$ , $A = f(\nu)$ , или $T = f(\lambda)$ , $T = f(\nu)$ .

**Фотометрические методы анализа** применимы к решению трех типовых задач:

- определению окрашенных веществ по их собственному поглощению (кофеин в чае),
- определению неокрашенных веществ после их перевода с помощью соответствующих бесцветных или слабоокрашенных реагентов в интенсивно окрашенные продукты (определение нитрат-ионов по реакции Грисса),
- определение неокрашенных веществ по измерению ослабления интенсивности окраски избытка окрашенного реактива (определение белков по ослаблению окраски избытка кислотного красителя (косвенный фотометрический анализ)).

***Происхождение и характеристика молекулярных спектров поглощения. Состояние электронов в молекуле.***

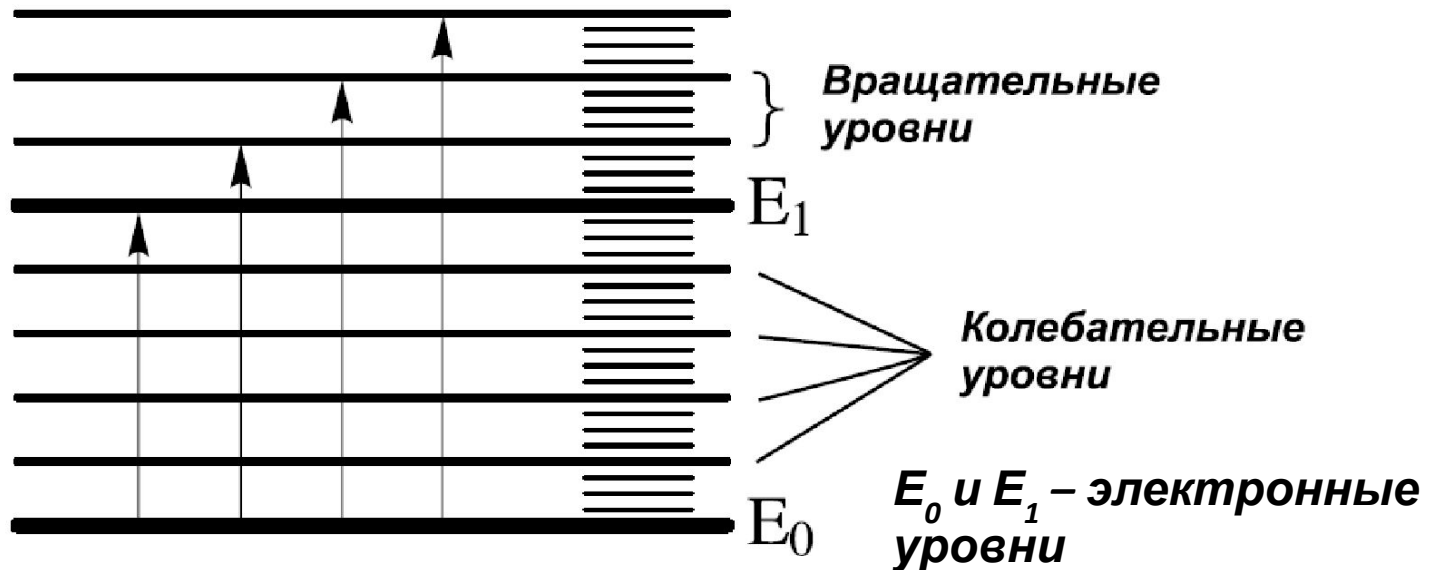
Поглощение молекулами веществ электромагнитного излучения – сложный процесс. При взаимодействии ЭМИ с молекулами веществ наблюдаются не только электронные переходы, но также происходит изменение колебательной и вращательной энергии молекул:

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

где  $E_{\text{кол.}}$  – энергия колебаний ядер вдоль оси связи,

$E_{\text{вращ.}}$  – энергия вращения относительно некоторой точки.

**Строение энергетических уровней молекулы и электронные переходы при поглощении квантов света**



Поэтому различают:

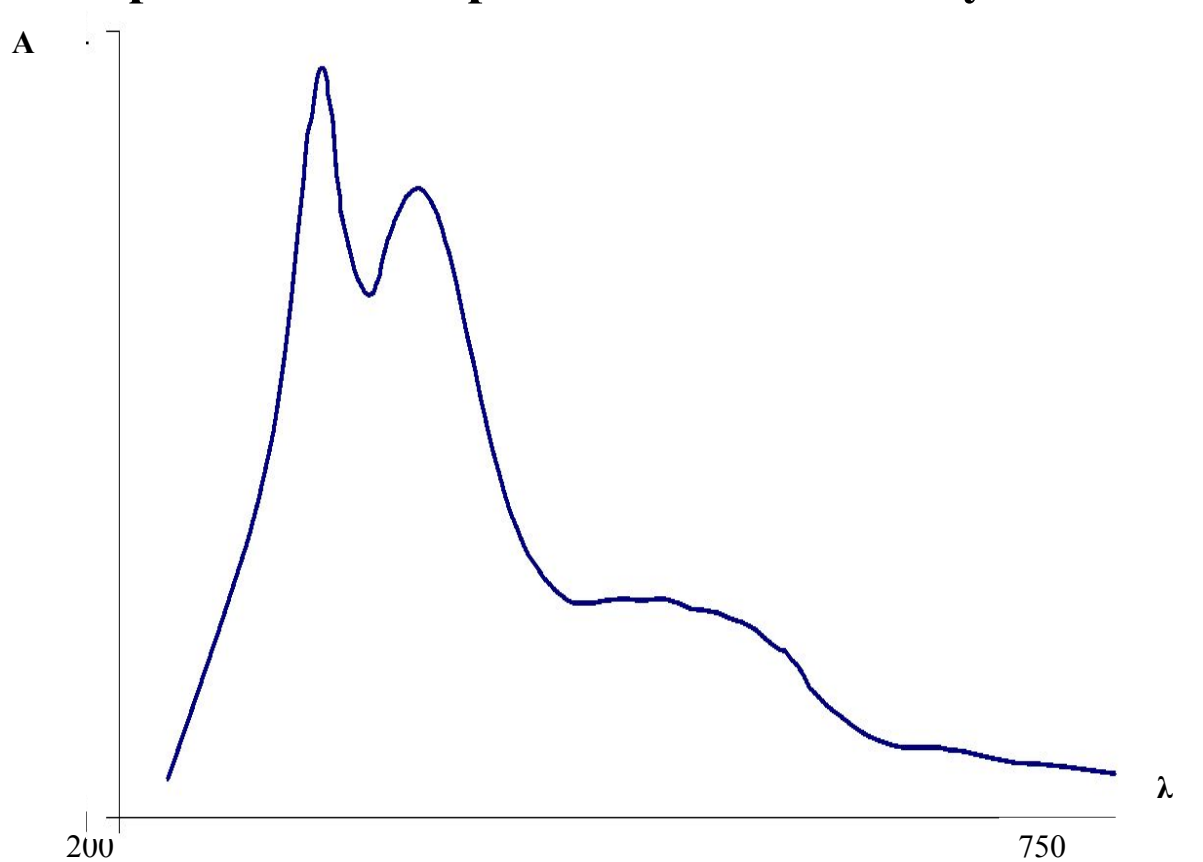
а) **электронную спектроскопию**, связанную с электронными переходами в молекулах (ближняя УФ- (200-400 нм) и видимая (400-750 нм) области ЭМИ), (спектрофотометрия, фотометрия);

б) **ИК-спектроскопию** – раздел молекулярной абсорбционной спектроскопии, изучающий спектры поглощения и отражения ЭМИ в ИК-области (в диапазоне длин волн от  $10^{-6}$  до  $10^{-3}$  м (наблюдают ИК-спектры)

в) **КР-спектроскопию** – наблюдают спектры комбинационного рассеяния (КР-спектры).

В настоящем курсе рассматривается электронная спектроскопия.

# Электронный спектр поглощения молекулы вещества

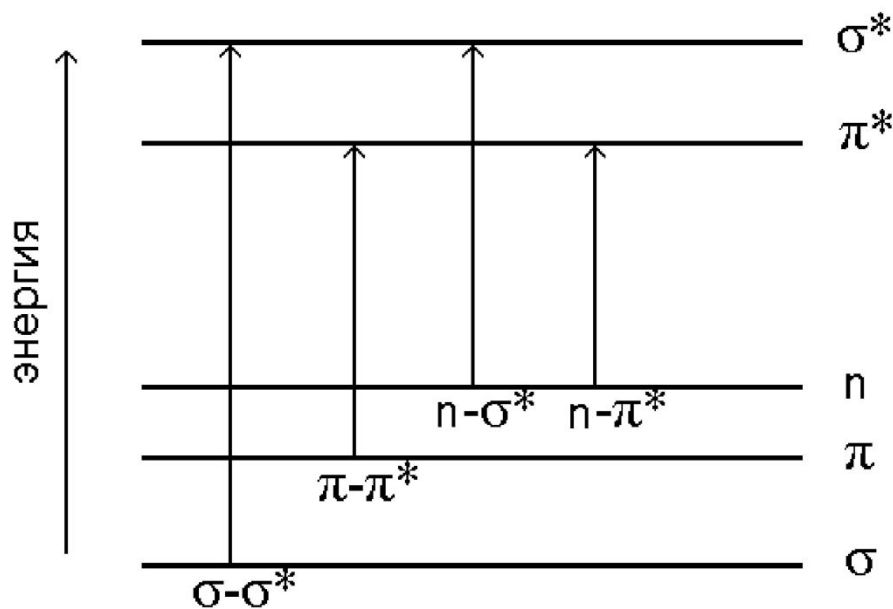


Состояние электронов в молекуле описывается с помощью метода молекулярных орбиталей:

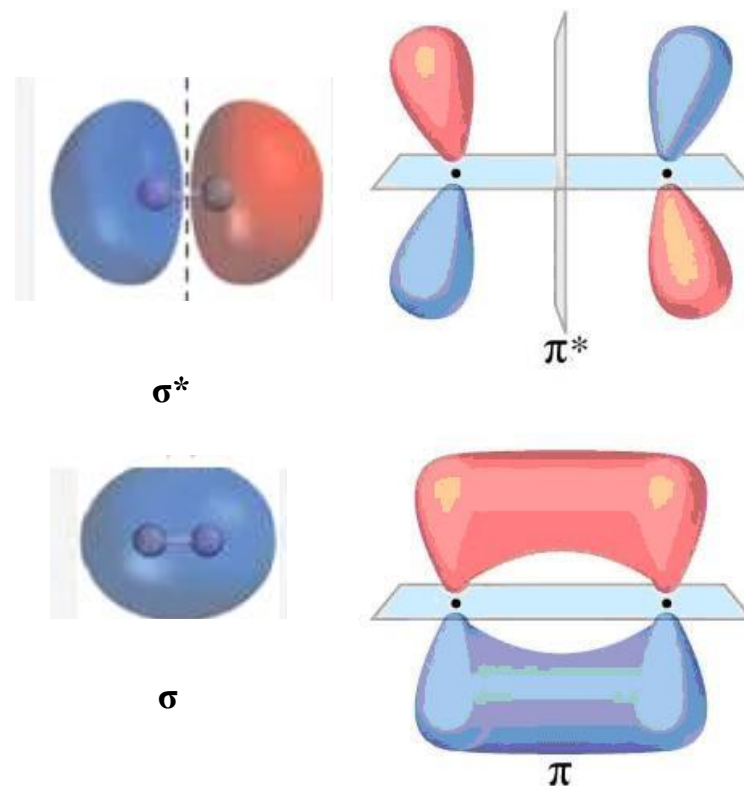
**Комбинация двух атомных орбиталей взаимодействующих атомов ведет к образованию одной связывающей молекулярной орбитали, которой соответствует малая энергия, и одной разрыхляющей молекулярной орбитали с очень высокой энергией.**



Энергетические уровни  $\sigma$ -связывающей,  $\pi$ -связывающей, несвязывающей ( $n$ ),  $\sigma$ -разрыхляющей ( $\sigma^*$ ) и  $\pi$ -разрыхляющей ( $\pi^*$ ) орбиталей и возможные электронные переходы



Пространственное распределение плотности электронного облака.



**$\sigma$ -СВЯЗЬ** – ковалентная связь, образованная перекрыванием орбиталей вдоль линии соединения атомов.

**$\pi$ -СВЯЗЬ** – ковалентная связь, образующаяся перекрыванием атомных [p-орбиталей](#) по обе стороны от линии соединения атомов.

Значения  $\Delta E$  для различных переходов располагаются в следующей последовательности



Поскольку,

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda,$$

чем больше  $\Delta E$ , тем меньше длина волны излучения, необходимого для того чтобы вызвать соответствующий электронный переход.

Наибольшей энергии требует  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  переход, связанный с возбуждением внутренних электронов. Он соответствует поглощению в далекой УФ-области  $\lambda \leq 20$  нм,  $E > 600$  кДж/моль (насыщенные углеводороды  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ).

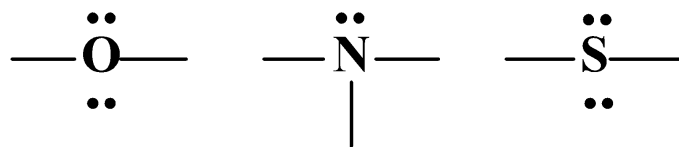
Полосы, вызванные  $n \rightarrow \sigma^*$  переходом располагаются в ближней УФ-области 200-300 нм.

Еще меньше энергии требуется для осуществления  $n \rightarrow \pi^*$  и  $\pi \rightarrow \pi^*$  переходов (соединения с сопряженными связями, ароматические соединения), соответствующие полосы располагаются в видимой области.

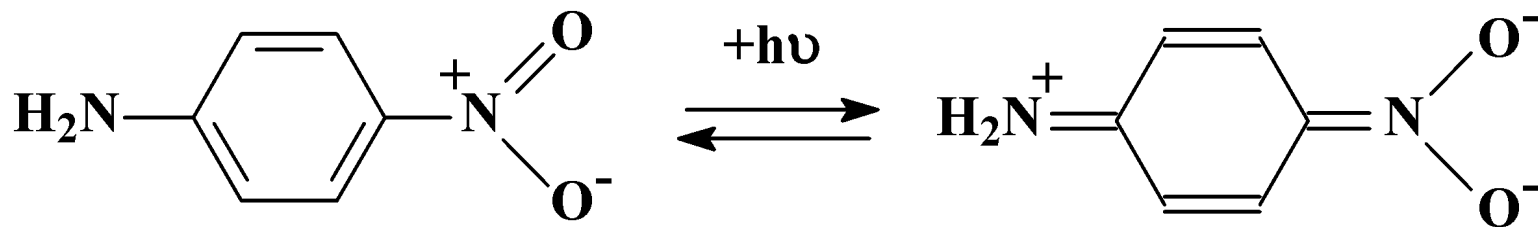
## Соединения, поглощающие электромагнитное излучение

**Органические соединения**, поглощающие электромагнитное излучение:

$n \rightarrow \pi^*$  250-300 нм – соединения с несопряженными связями и гетероатомами:



$\pi \rightarrow \pi^*$  300-800 нм – азосоединения, азометины, хинонимины, **ППЗ** (полоса с переносом заряда) – в молекуле присутствуют одновременно доноры и акцепторы электронных пар, например:



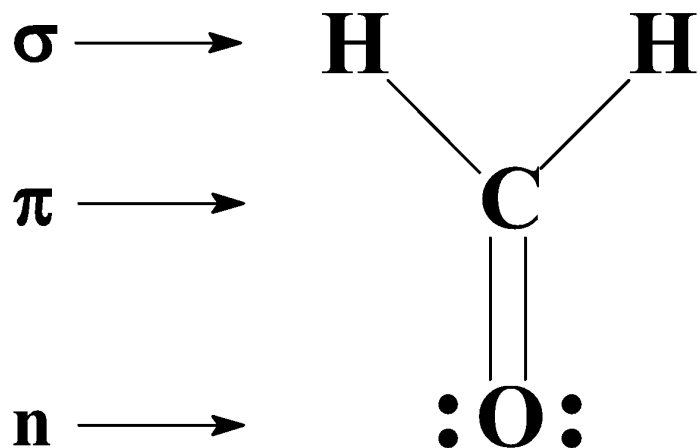
## **Неорганические соединения:**

**d** → **d\*** – аква-ионы и комплексы d-элементов,

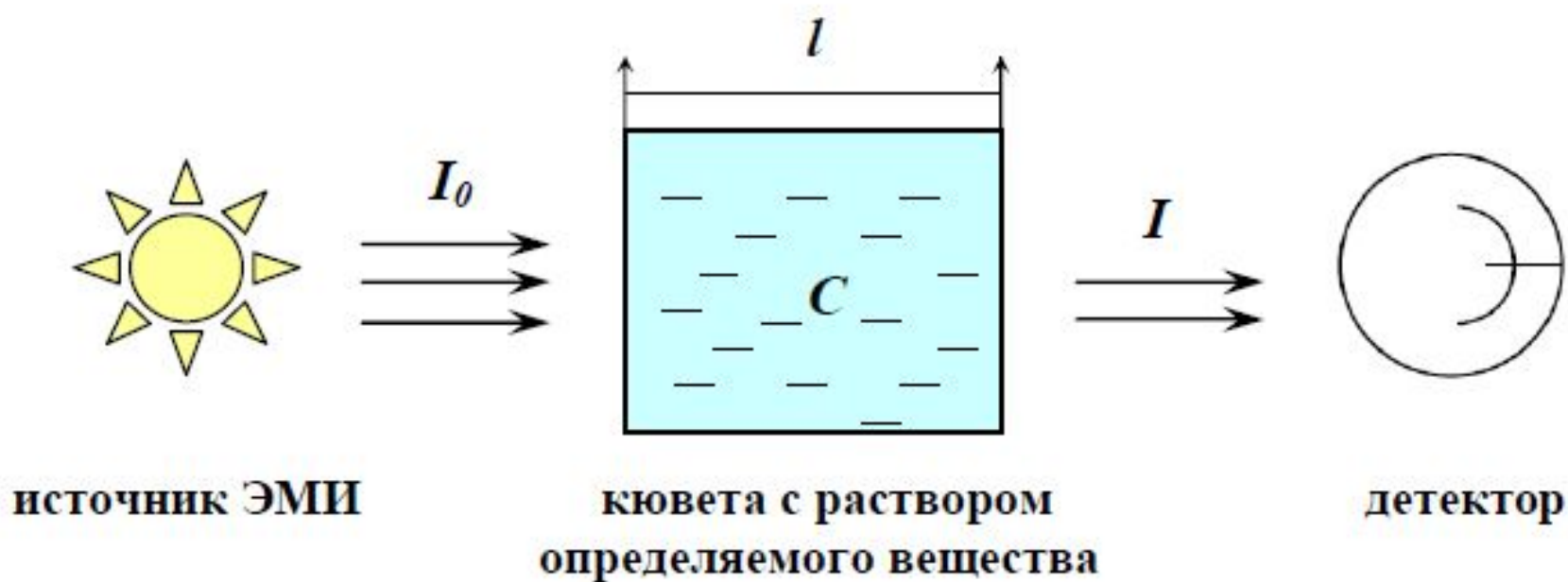
**ПЗ** (перенос заряда) – электрон переходит с орбитали центрального атома на орбиталь лиганда или наоборот.

Объясняет окраску комплексов  $\text{Vil}_4^-$ , анионов  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$  и др.,

**π** → **π\*** – в лигандах комплексов металлов с окрашенными лигандами (арсеназо, хромазурол и др.).



## Принципиальная схема фотометрических измерений



Отношение интенсивностей прошедшего и падающего света называется **пропусканием  $T$** :

$$T = I/I_0$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего света,

$I$  – интенсивность прошедшего через раствор света.

Пропускание раствора иногда выражается в %:

$$T = 100 \cdot I/I_0$$

Чаще всего используют, однако, десятичный логарифм величины, обратной пропусканию – *оптическую плотность A (абсорбция, светопоглощение)*:

$$A = -\lg T = \lg(1/T) = \lg(I_0/I)$$

Если раствор не поглощает  $I=I_0$ ,  $A=0$ ,  $T=100\%$ ,  
Раствор полностью поглощает весь свет  $I=0$ ,  $A=\infty$ ,  
 $T=0$ .