

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 σ - и π -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 λ , 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⁻¹, средний 4000-200 см⁻¹, дальний 200-10 см⁻¹.

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.

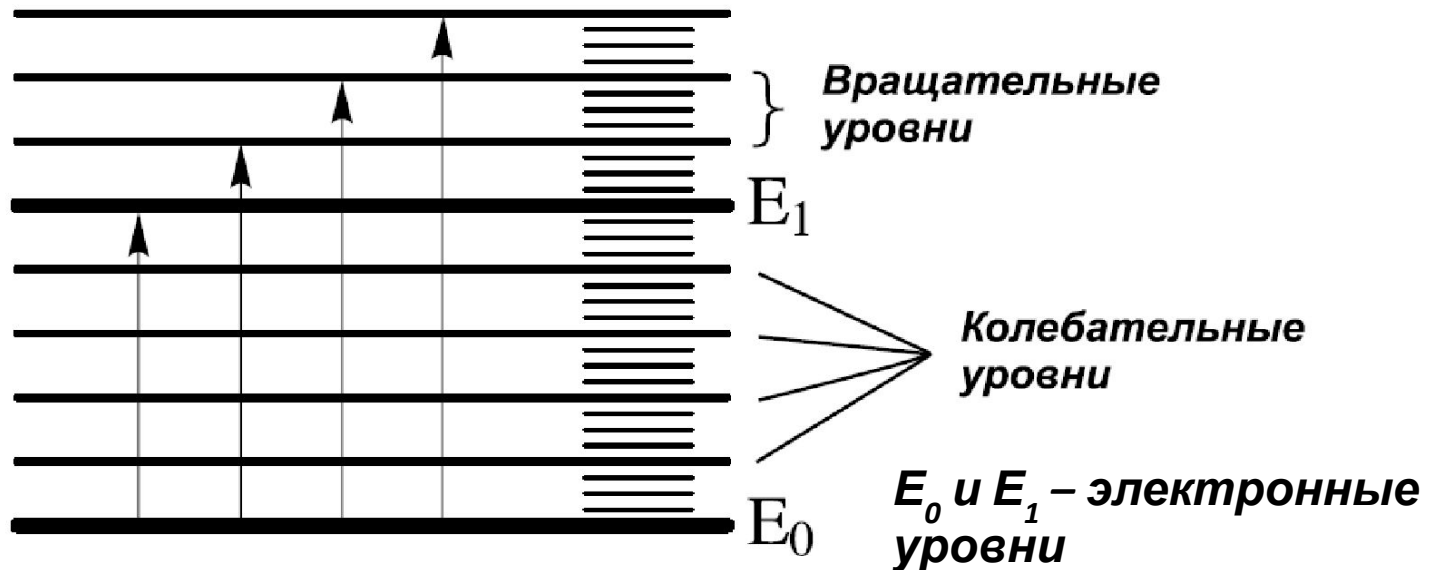
Поглощение молекулами веществ электромагнитного излучения – сложный процесс. При взаимодействии ЭМИ с молекулами веществ наблюдаются не только электронные переходы, но также происходит изменение колебательной и вращательной энергии молекул:

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

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:

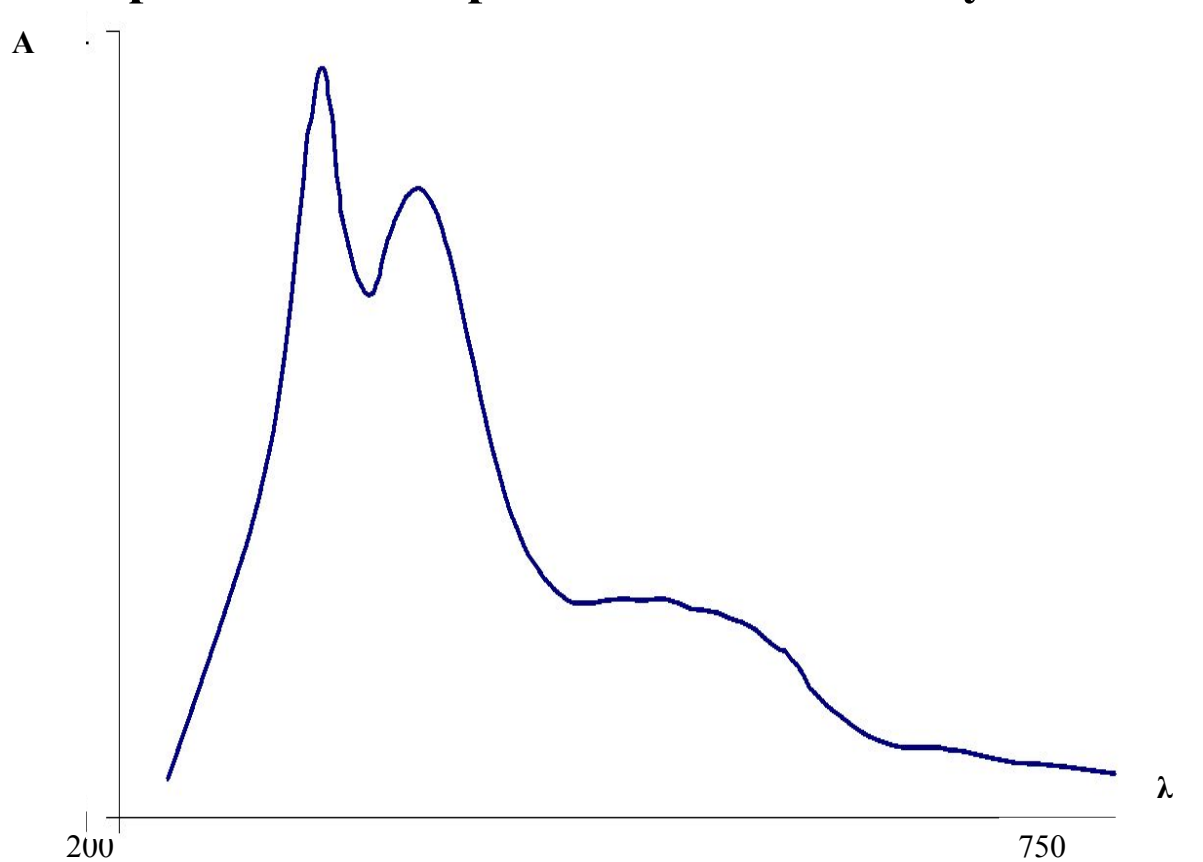
а) **электронную спектроскопию**, связанную с электронными переходами в молекулах (ближняя УФ- (200-400 нм) и видимая (400-750 нм) области ЭМИ), (спектрофотометрия, фотометрия);

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.

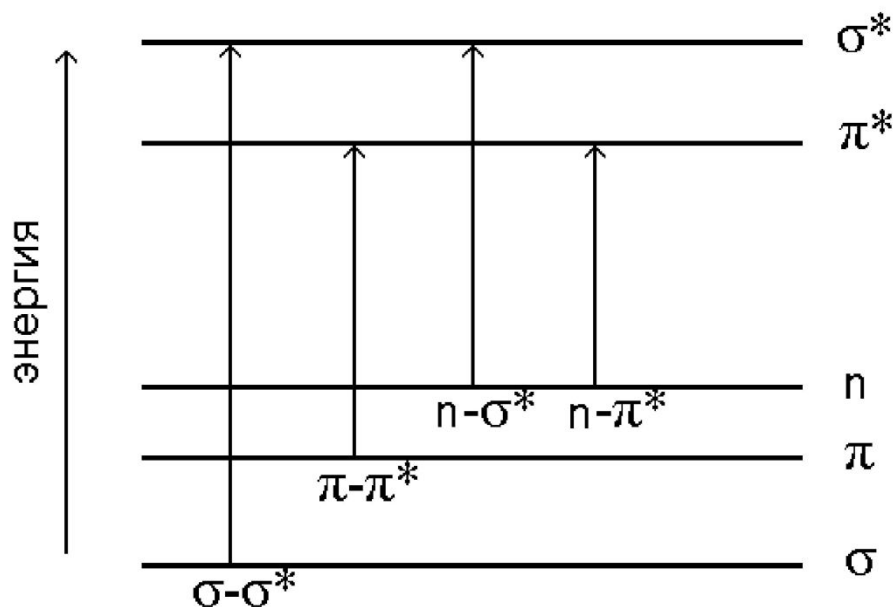
Электронный спектр поглощения молекулы вещества



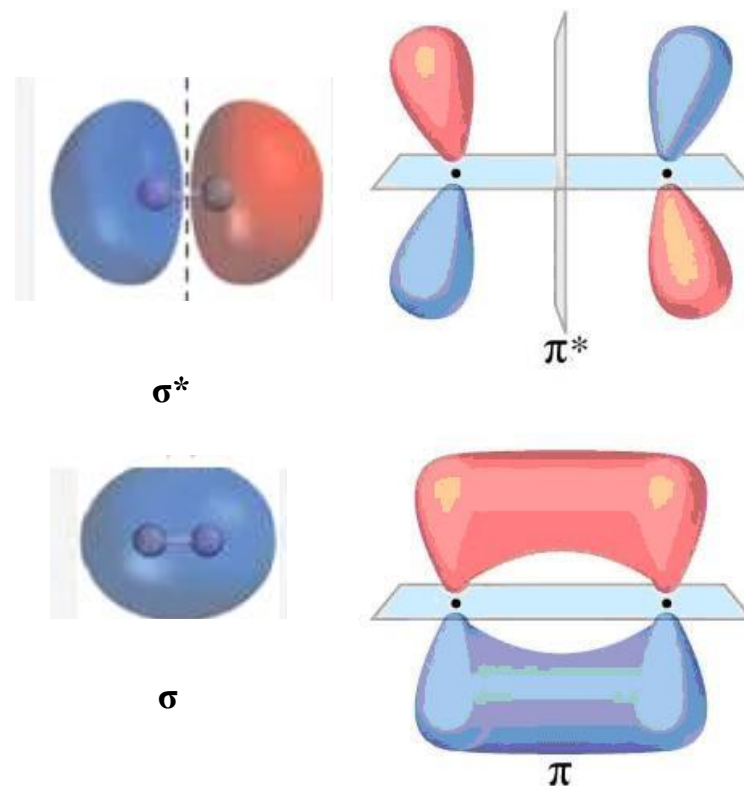
Состояние электронов в молекуле описывается с помощью метода молекулярных орбиталей:

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 σ -связывающей, π -связывающей, несвязывающей (n), σ -разрыхляющей (σ^*) и π -разрыхляющей (π^*) орбиталей и возможные электронные переходы



Пространственное распределение плотности электронного облака.



σ -СВЯЗЬ – ковалентная связь, образованная перекрыванием орбиталей вдоль линии соединения атомов.

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

Значения ΔE для различных переходов располагаются в следующей последовательности



Поскольку,

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

чем больше ΔE , 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 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$).

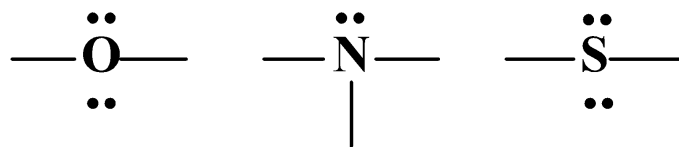
Полосы, вызванные $n \rightarrow \sigma^*$ переходом располагаются в ближней УФ-области 200-300 нм.

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.

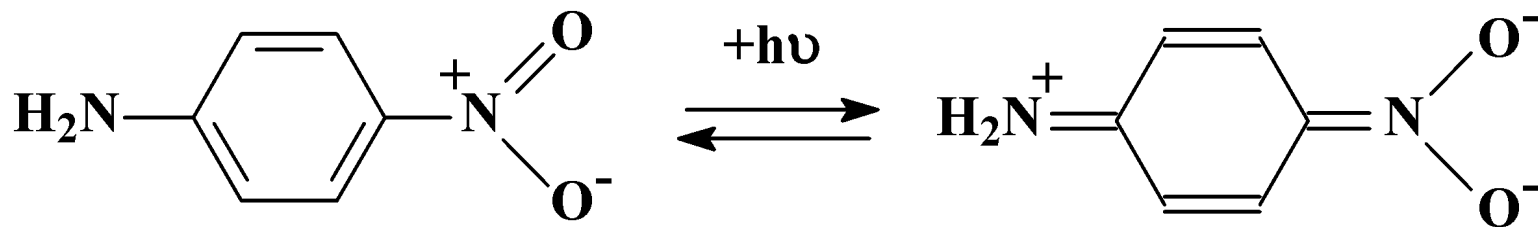
Соединения, поглощающие электромагнитное излучение

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:



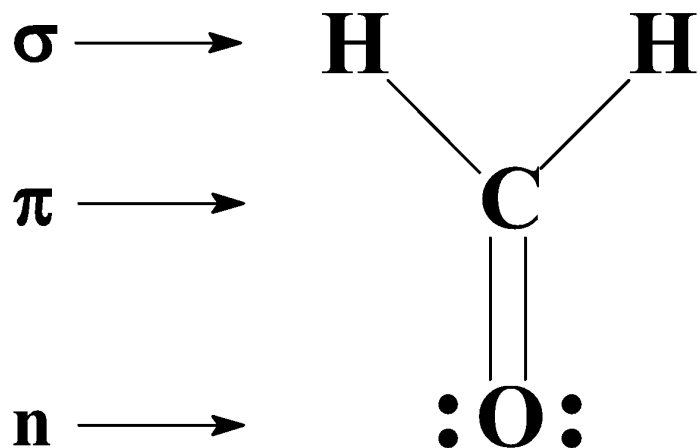
Неорганические соединения:

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

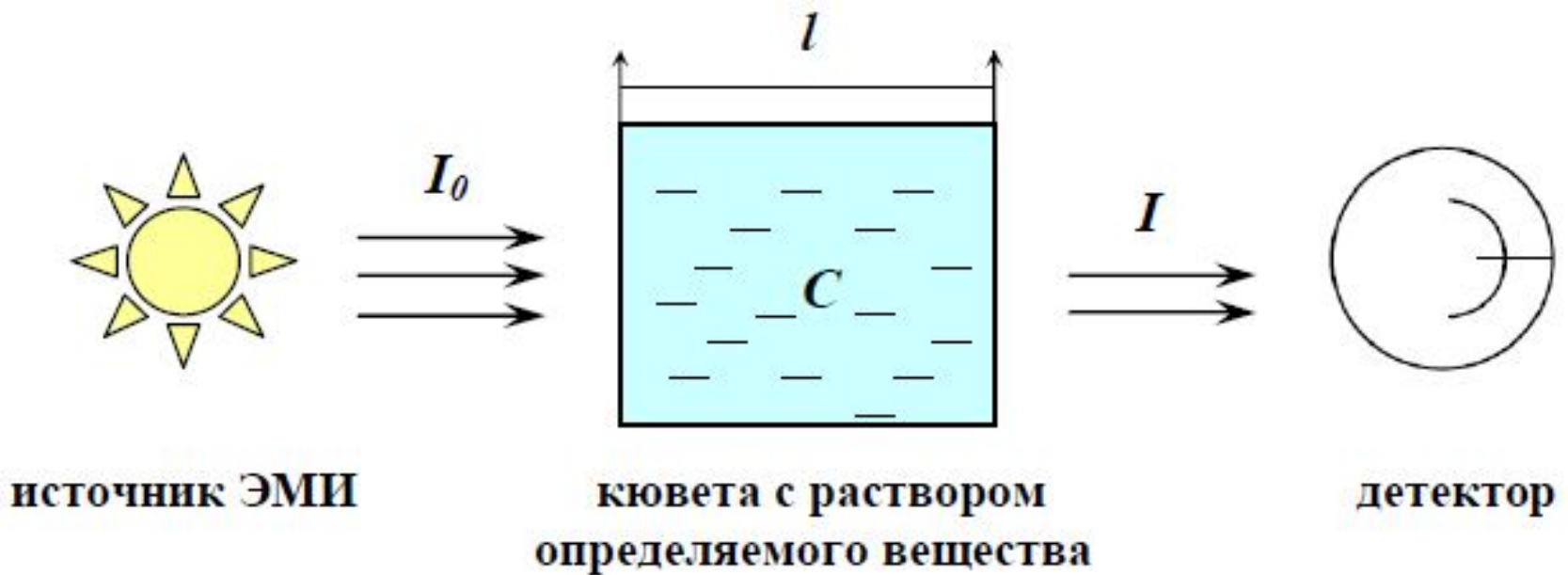
ПЗ (перенос заряда) – электрон переходит с орбитали центрального атома на орбиталь лиганда или наоборот.

Объясняет окраску комплексов Vil_4^- , анионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 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 $I=0$, $A=\infty$,
 $T=0$.