

*Фотометрический  
анализ  
III курс, д/о*

*Преподаватель Ельчищева Юлия  
Борисовна*



## *Оптические методы анализа*

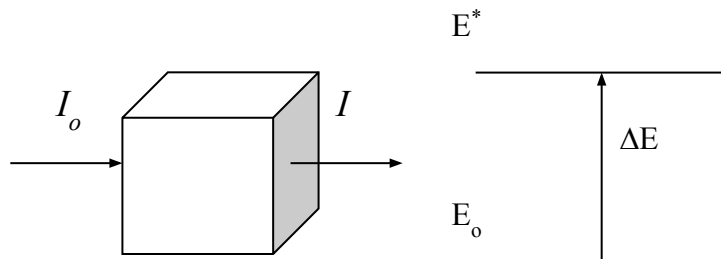
- Атомно-адсорбционный анализ – основанный на поглощении световой энергии атомами анализируемых веществ.*
- Молекулярно-адсорбционный анализ – анализ по поглощению света молекулами анализируемого вещества и сложными ионами (в бл.УФ, видимой, бл.ИК). К нему относим фотоэлектроколориметрию, спектрофотометрию, 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)*

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

## Фотометрические методы анализа

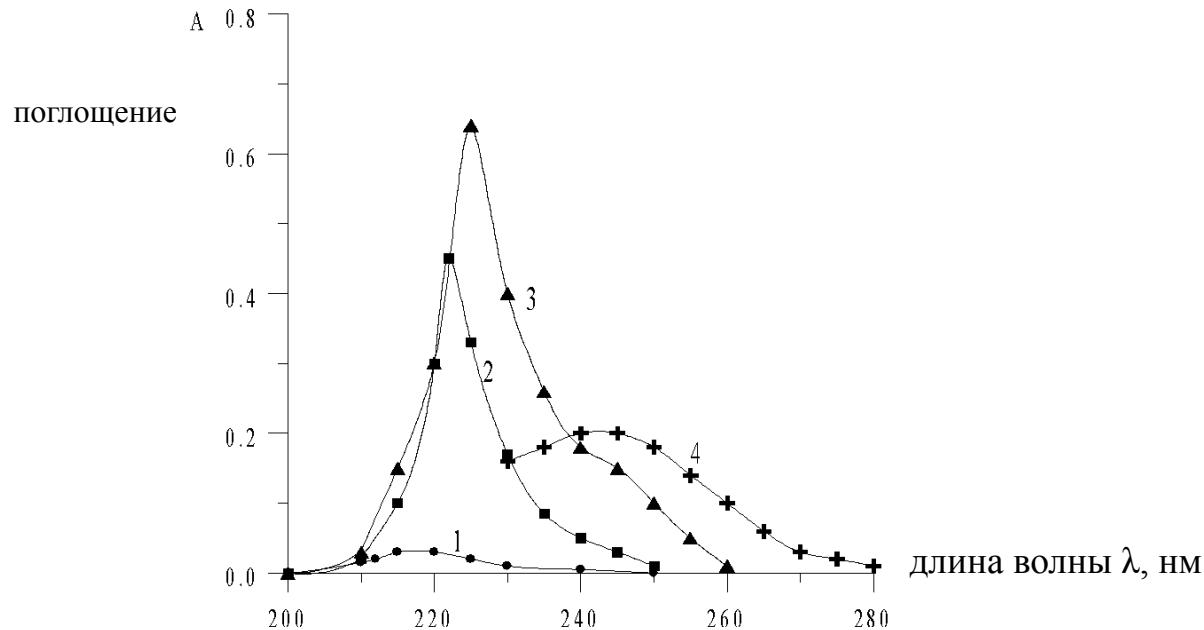
Методы, основанные на измерении избирательного поглощения светового излучения в видимой, бл.УФ, бл.ИК областях спектра истинными растворами исследуемого вещества (т.е. однородными нерассеивающими системами).



### Закон Планка

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

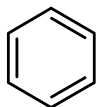
$$E_{\text{кванта}} = E_{\text{возб. электрона}} = \Delta E \quad (2)$$



# Хромофоры и ауксохромы

## Хромофорные группы

- Карбонильная
- Карбоксильная
- Этиленовая
- Азотинная  $\text{>C=N—}$
- Нитрозо-группа  $\text{—N=O}$
- Нитритная группа  $\text{—O—N=O}$
- Нитратная  $\text{—O—NO}_2$
- Бензол



## Ауксохромы

$\text{—NH}_2$ ,  $\text{—N(CH}_3)_2$ ,  $\text{—OH}$ ,  $\text{—OCH}_3$

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

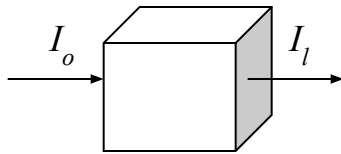
## *Поглощающие системы в фотометрии*

- *Растворы аква-комплексов (ионов), обладающие поглощением в видимой области спектра; их молярный коэффициент поглощения ( $\epsilon$ ) 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».

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

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

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

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»

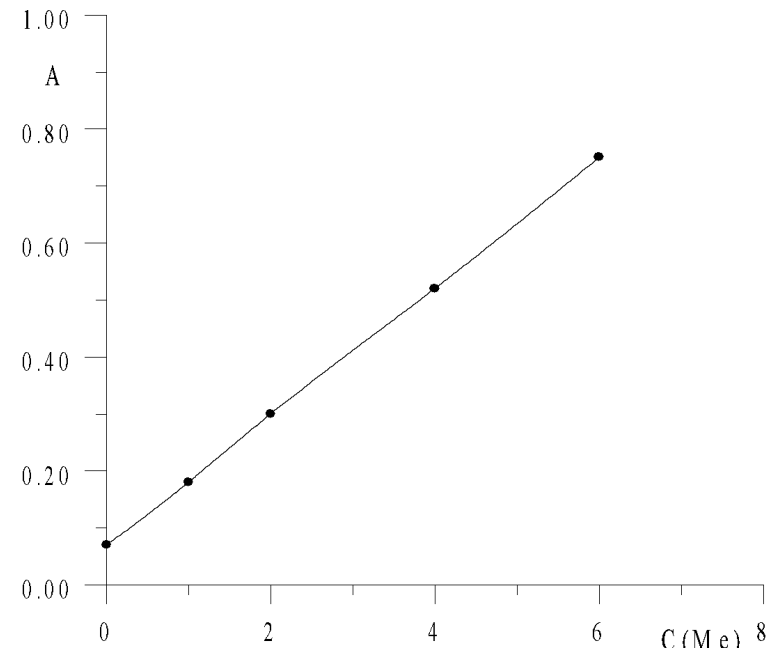
$$\underline{k = \varepsilon \cdot c} \quad (10)$$

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

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

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

$\lg \frac{I_o}{I_l}$  оптическая  
плотность поглощающего  
вещества





## *Основные фотометрические величины*

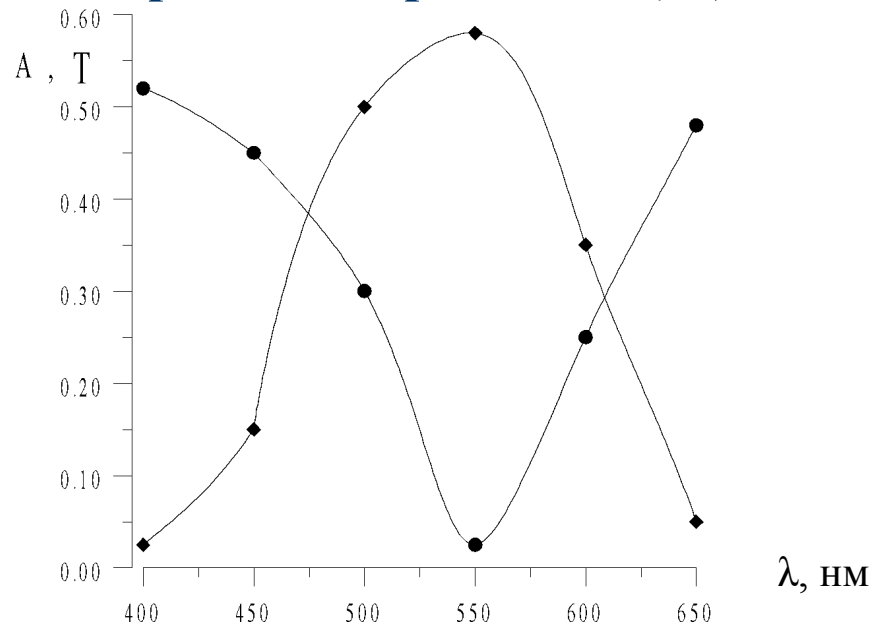
- **I. Оптическая плотность (A) – аналитический сигнал, характеризующий способность раствора поглощать свет; величина безмерная.**
- **II. Прозрачность или пропускание (T) – отношение интенсивности монохроматического потока излучения, прошедшего через исследуемый объект, к интенсивности первоначального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

$$T = \frac{I_l}{I_o} = 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l} \quad (13)$$

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

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

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



# Основные фотометрические величины

- III. Молярный коэффициент светопоглощения (погашения) ( $\epsilon$ ) – 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  $\epsilon$  характеризует два существенно важных свойства поглощающей системы:

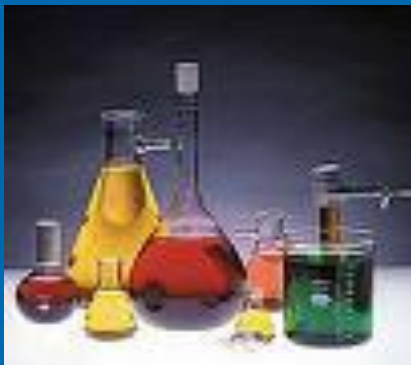
- постоянство значения  $\epsilon$  говорит о соблюдении основного закона поглощения в определенном интервале концентраций;
- значение  $\epsilon$  удобно использовать для сравнительной оценки чувствительности фотометрической реакции

**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.

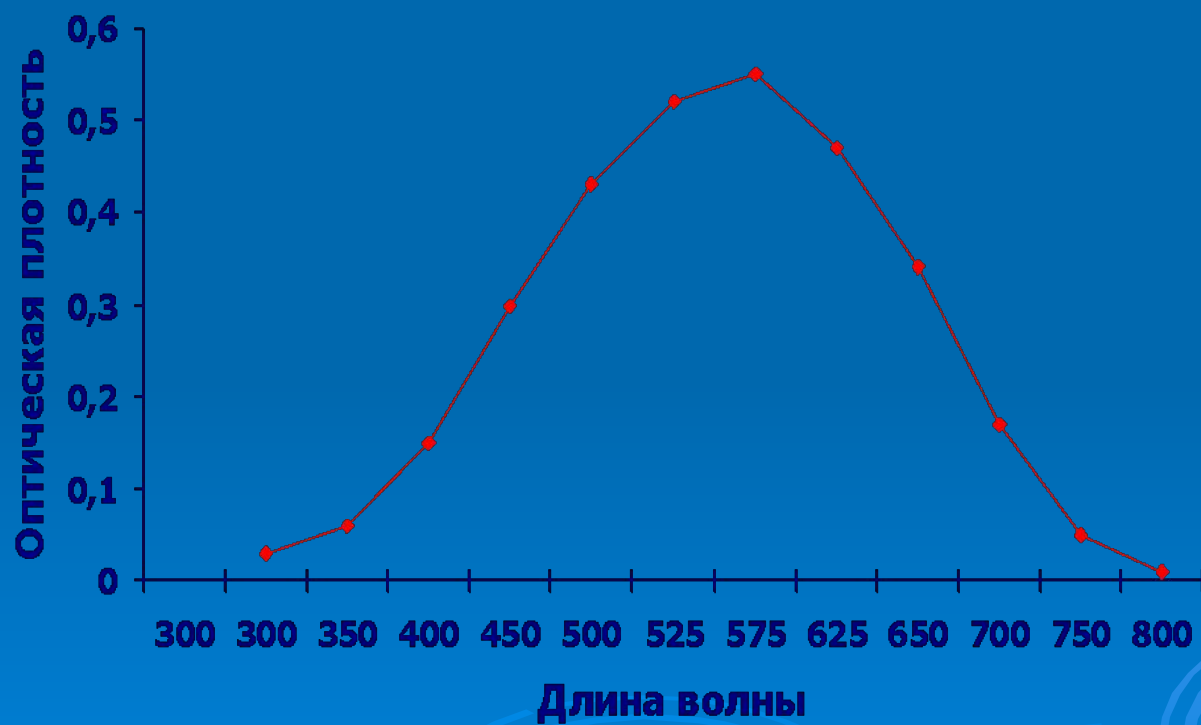
- ***Закон аддитивности (правило) – Фирордт (1873)***

*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.*

$$A = \varepsilon_1 \cdot c_1 \cdot l + \varepsilon_2 \cdot c_2 \cdot l + \dots \varepsilon_n \cdot c_n \cdot l = l \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \cdot c_i \quad (17)$$



# Спектр поглощения



## *Причины отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера*

*Поведение поглощающих систем подчиняется закону Б-Л-Л при условии:*

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

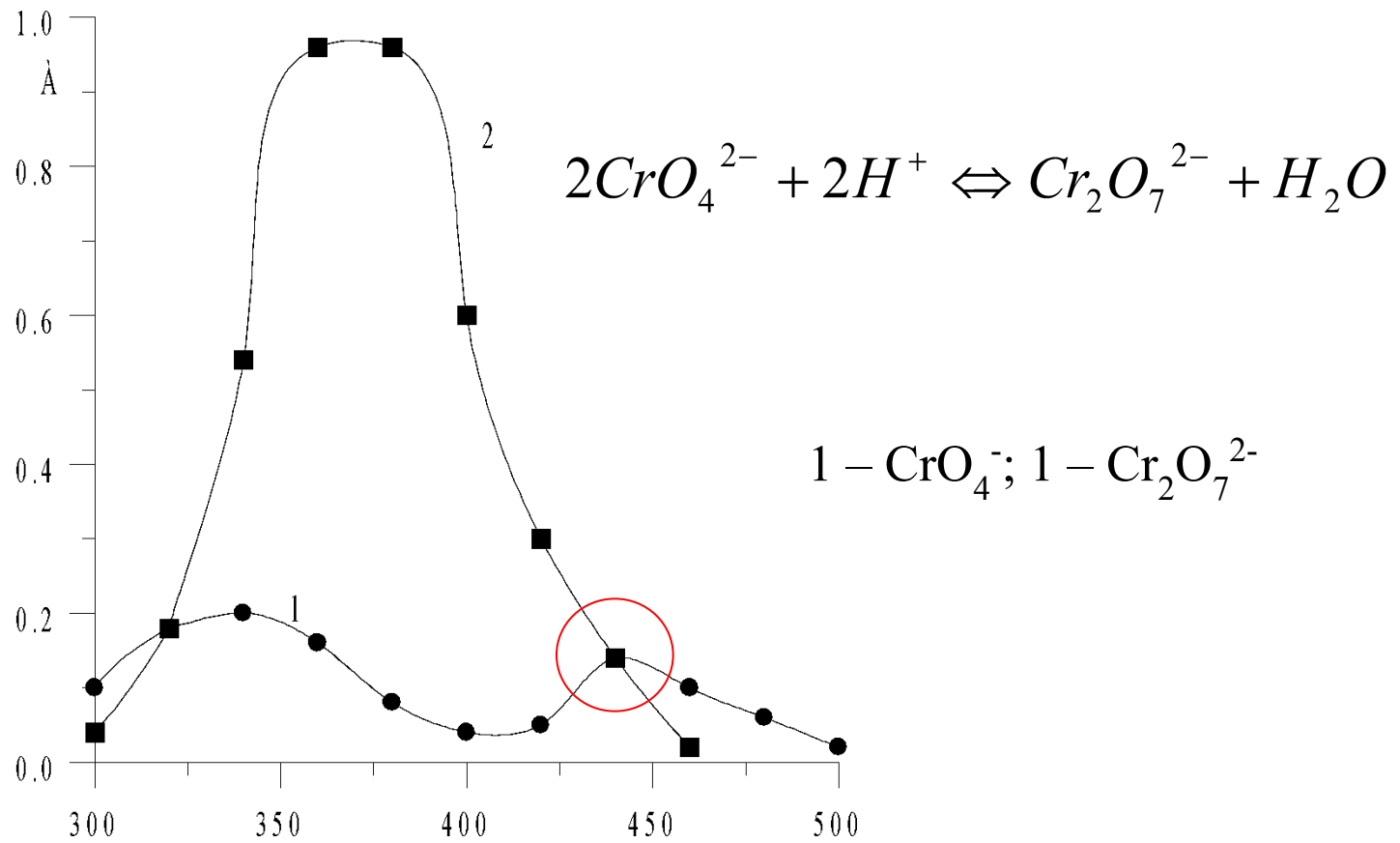
### *Причины отклонения:*

#### *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 поглощения 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  $\varepsilon$  должно быть достаточно большим, т.е. реакция должна быть чувствительной.