

**Дисциплина: Методы
геохимического
опробования и анализа**

**Тема:
СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ.
Спектрофотометрия и
фотоколориметрия
в анализе объектов окружающей
среды**

Природа излучательной энергии

• Частота $[\nu] = \frac{1}{\text{сек}}$

Длина волны $\lambda = \frac{c}{\nu}$; $[\lambda] = \text{нм}$

Волновое число $\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$; $[\tilde{\nu}] = \text{см}^{-1}$

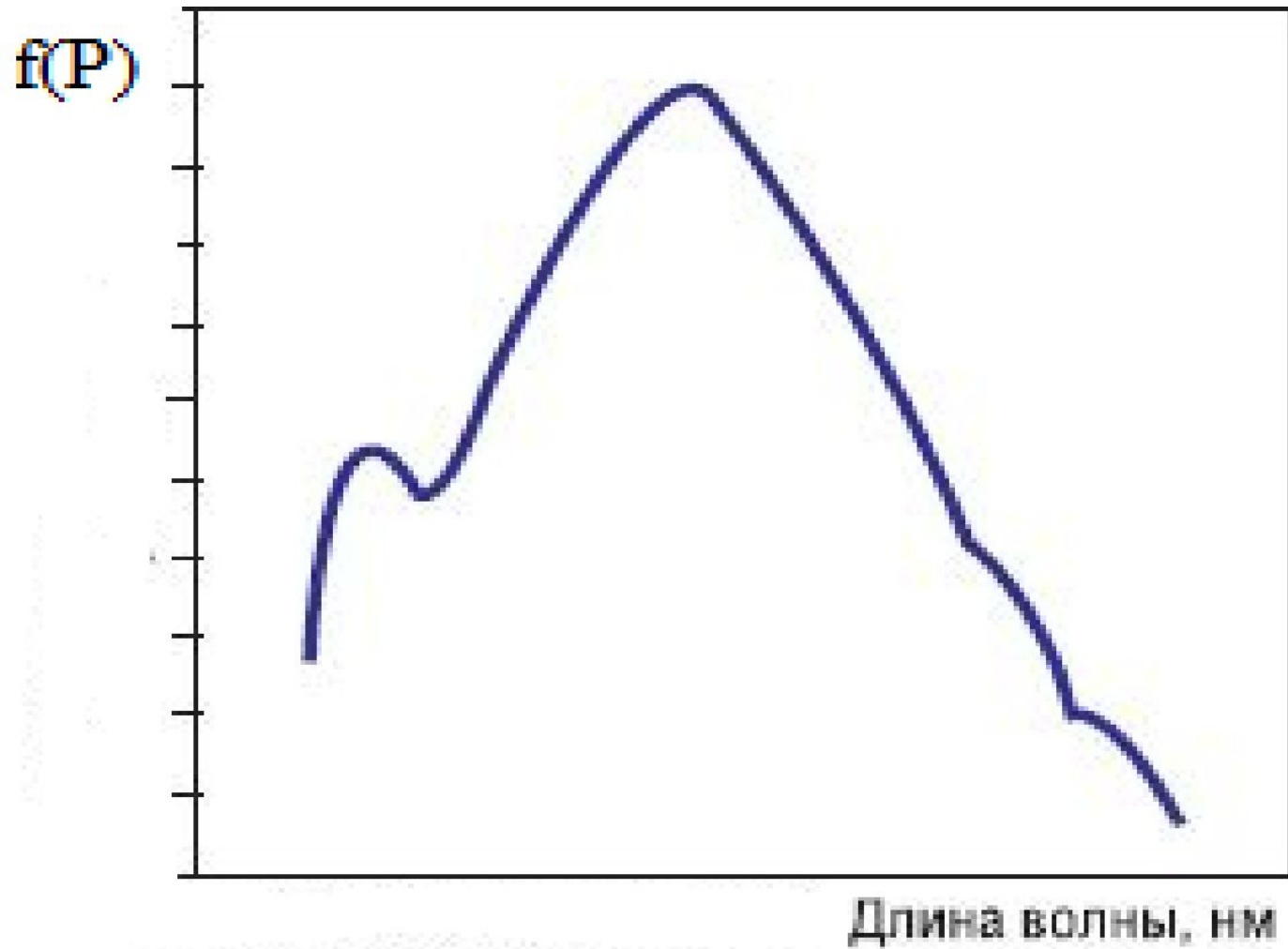
Энергия фотона $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$

Мощность потока излучения $P = h\nu\Phi$



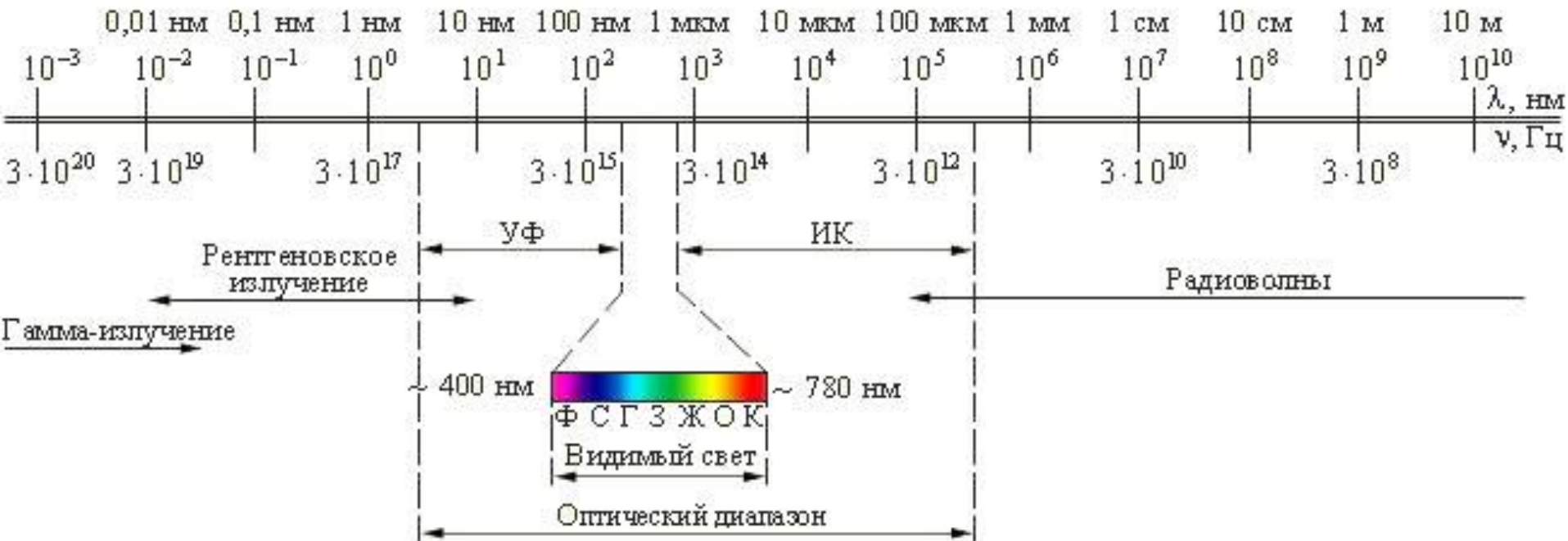
Монохроматичность

Спектр поглощения



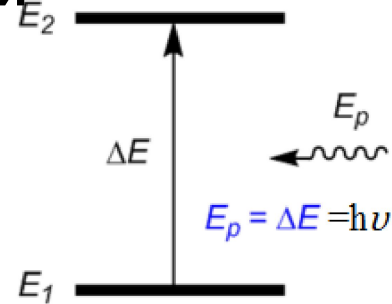
Классификация спектральных методов

Электромагнитный спектр

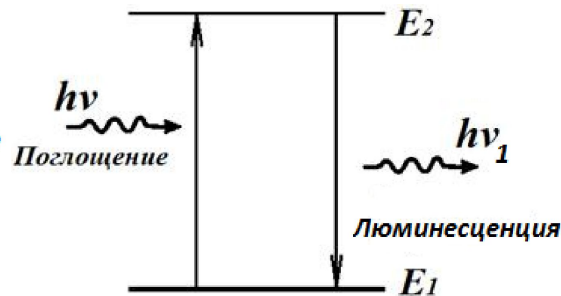
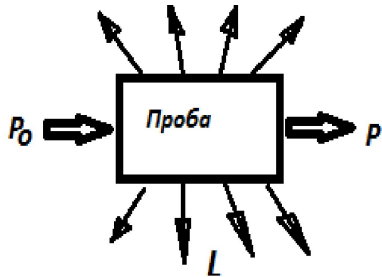


Классификация по характеру взаимодействия излучения с веществом

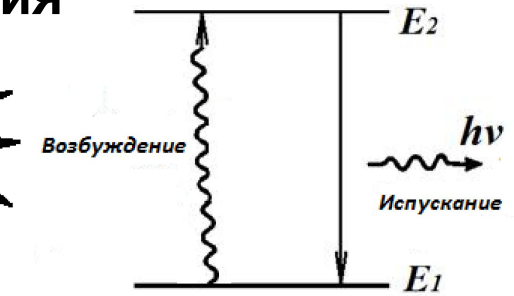
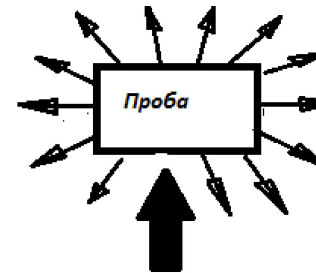
1. Поглощение излучения



2. Люминесценция



3. Испускание излучения



4. Рассеяние не связано с электронными переходами

Молекулярная спектроскопия

- $E^{\text{МОЛ}} = E^{\text{ЭЛ}} + E^{\text{КОЛ}} + E^{\text{ВР}} + E^{\text{ПОСТ}}$ (1)

$$\Delta E^{\text{ВР}} \quad 0,0040-2,5 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta E^{\text{КОЛ}} \quad 0,6-50 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta E^{\text{ЭЛ}} \quad 125 - 10^3-10^6 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta E^{\text{ЭЛ}} > \Delta E^{\text{КОЛ}} > \Delta E^{\text{ВР}}$$

Количественные характеристики мощности потока излучения

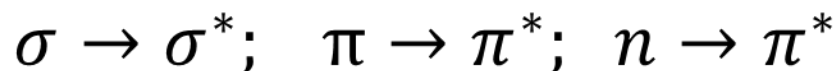
- Процент пропускания $T = \frac{P}{P_0} 100\%$ (2)

- Оптическую плотность $A = \lg \frac{P_0}{P} = \lg \frac{100}{T}$ (3)

фотоколориметрия

λ , нм	Спектральный цвет <i>поглощенный</i>	Дополнительный цвет <i>видимый</i>
400-435	Фиолетовый	Зеленовато-жёлтый
435-480	Синий	Жёлтый
480-490	Зеленовато-синий	Оранжевый
490-500	Синеvато-зелёный	Красный
500-560	Зелёный	Пурпурный
560-580	Желтовато-зелёный	Фиолетовый
580-595	Жёлтый	Синий
595-605	Оранжевый	Зеленовато-синий
605-730	Красный	Синеvато-зелёный
730-760	Пурпурный	Зелёный

Электронные переходы в молекулах обозначают:

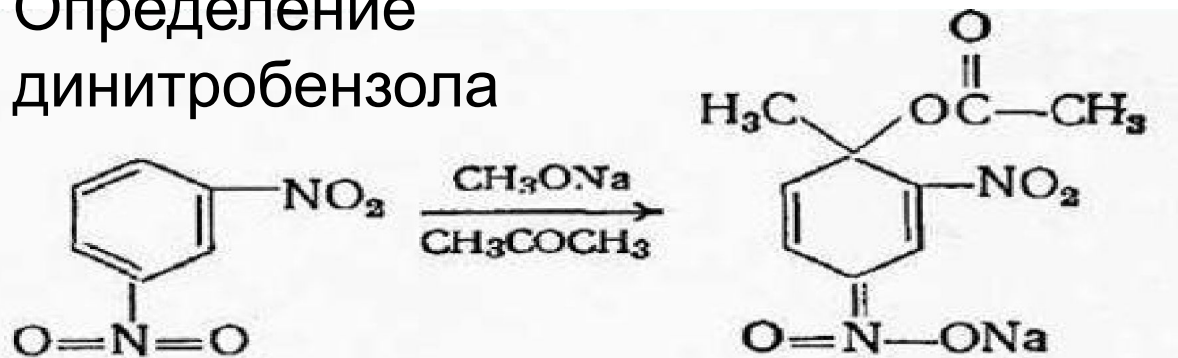


Хромофорные группы

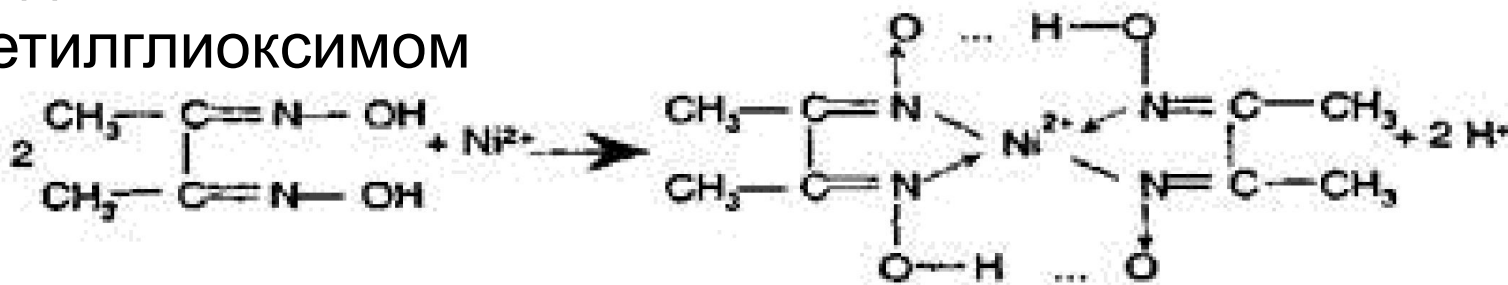
	λ_{max} , нм
• Карбоксильная $-\text{COOH}$	204
• Этиленовая $>\text{C}=\text{C}<$	165, 19
• Азотиновая $>\text{N}=\text{N}-$	338
• Нитрозо-группа $-\text{N}=\text{O}$	300, 665
• Нитритная группа $-\text{O}-\text{N}=\text{O}$	201 и 271
• Нитратная $-\text{O}-\text{NO}_2$	
• Бензол 	255

Примеры химических реакций, используемых в фотоколориметрии

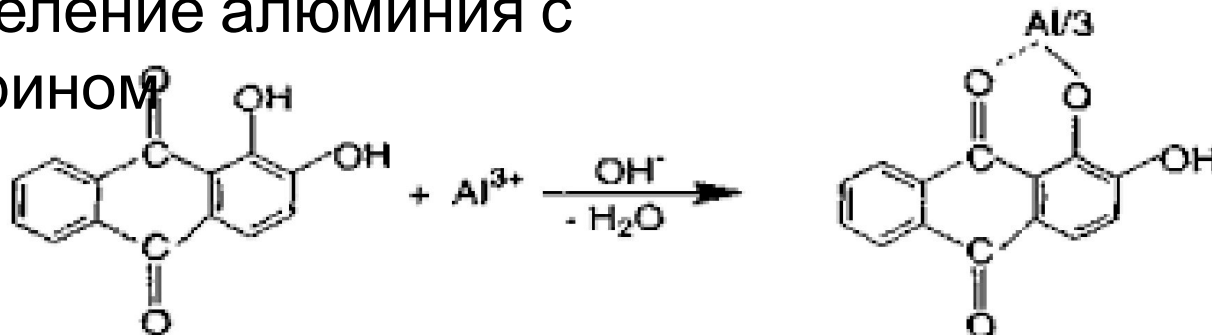
Определение динитробензола



Определение никеля с диметилглиоксимом

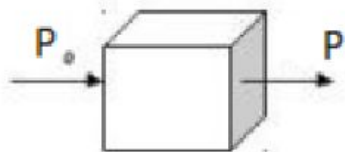


Определение алюминия с ализарином



Количественные законы поглощения

I. Закон Бугера-Ламберта При прохождении через систему потока фотонов степень их поглощения прямо пропорциональна мощности потока фотонов.



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

$$-\frac{dP}{dl} = \kappa' P \quad \text{или} \quad \frac{dP}{P} = -\kappa' dl \quad (4)$$

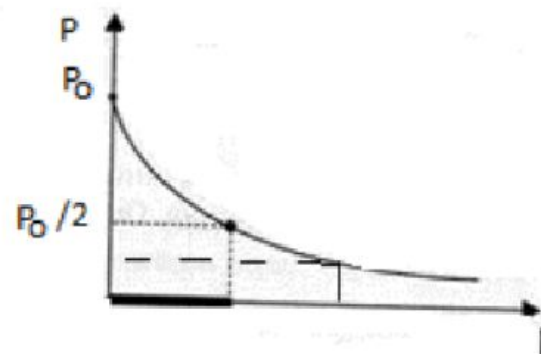
$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = -\kappa' \int_0^l dl \quad (5)$$

$$\ln P - \ln P_0 = -\kappa' l \quad (6)$$

$$P = P_0 \cdot e^{-\kappa' l} \quad (7)$$

$$P = P_0 \cdot 10^{-kl} \quad (8)$$

– Закон Бугера-Ламберта



Количественные законы поглощения

- II. Закон Бера

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

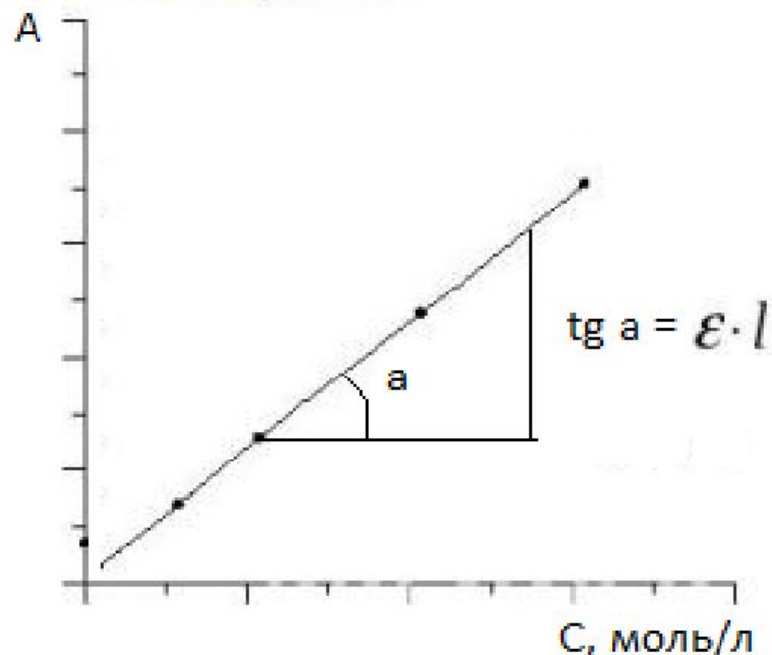
$$k = \varepsilon \cdot c \quad (9)$$

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

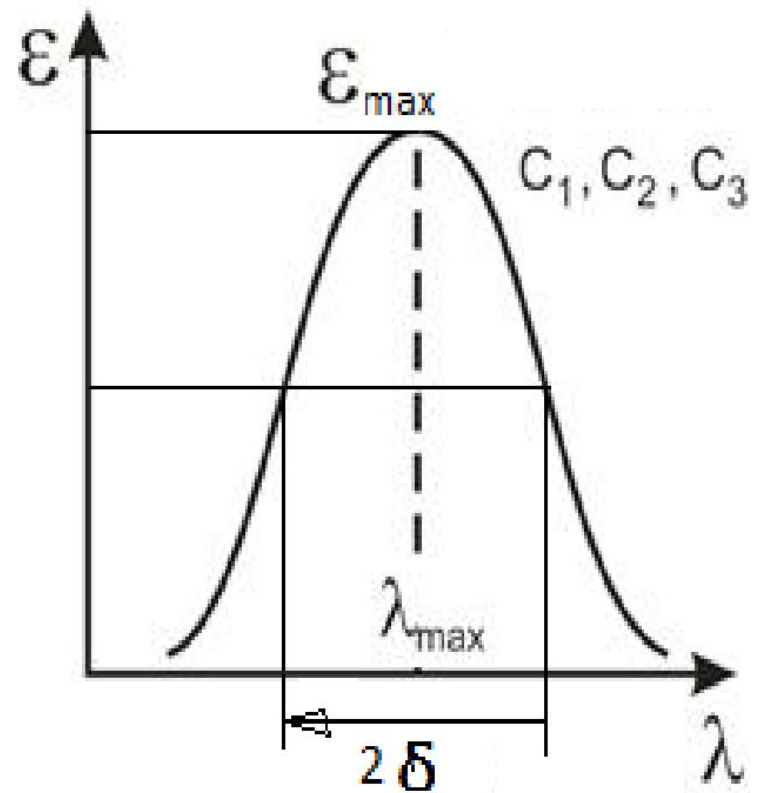
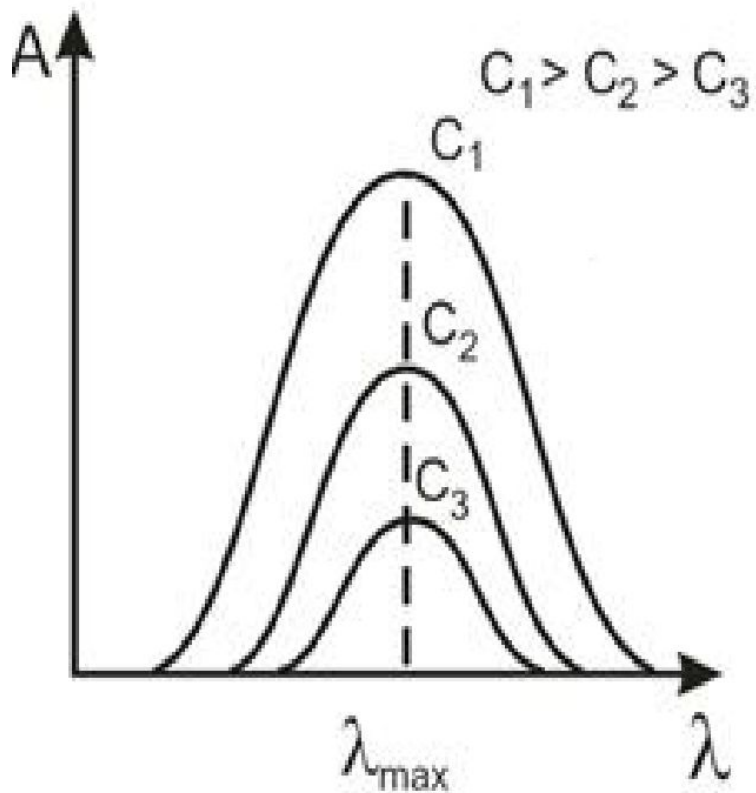
$$P = P_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l} \quad (10) \text{ или}$$

$$\lg \frac{P_0}{P} = \varepsilon \cdot c \cdot l = A \quad (11)$$

$\lg \frac{P_0}{P}$ оптическая
плотность поглощающего
вещества



Характеристики спектра поглощения



Экстинкция (молярный коэффициент поглощения) – характеристика поглощающей способности вещества

$$[\epsilon] = \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{см}^{-1}$$

$$\epsilon_{max} = 1 \div 10 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{см}^{-1} \quad \text{для катионов металлов Cu(II), Fe(III), Ni(II)}$$

$$\epsilon_{max} = n \cdot 10^4 \div n \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{см}^{-1} \quad \text{для комплексов Me с орг. лигандами}$$

Чувствительность (на примере определения меди)

$$\text{Аммиакат меди } \epsilon_{max} = 500 \quad A_1 = 500C_1l$$

$$\text{Дитизонат меди } \epsilon_{max} = 50000 \quad A_2 = 50000C_2l$$

$$A_1 = A_2 \quad 500C_1 = 50000C_2 \quad C_1 = 100C_2$$

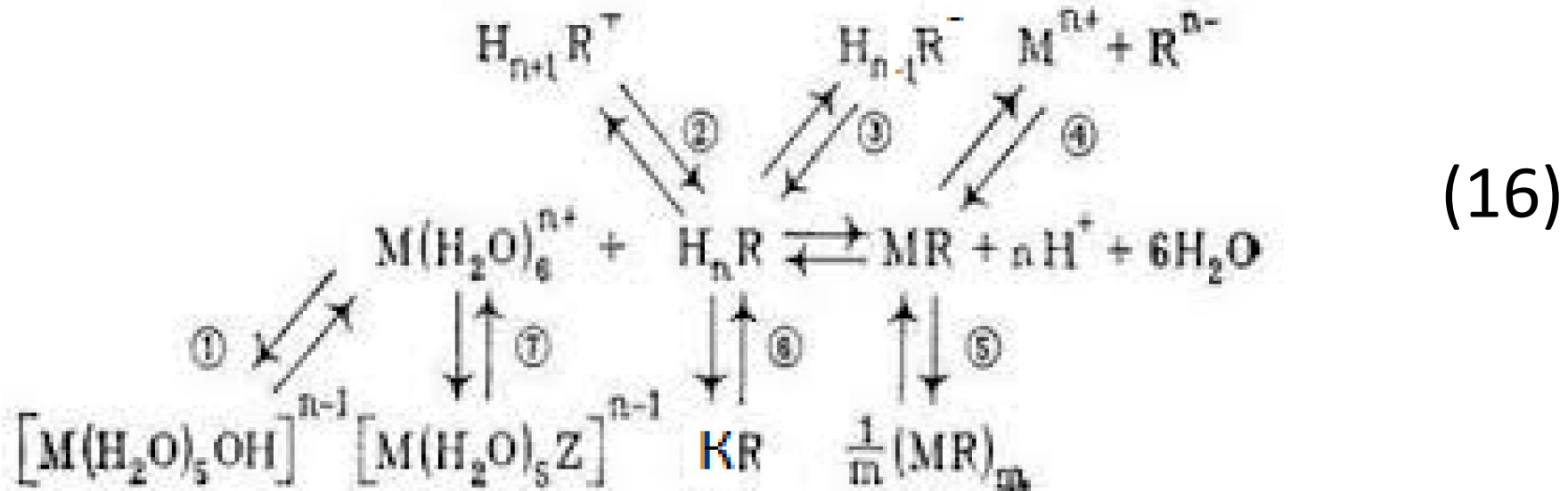
С дитизоном можно определить в 100 раз меньшую концентрацию меди, чем с аммиаком. Чувствительность определения меди с дитизоном в 100 раз выше, чем с аммиаком.

Предел обнаружения (на примере определения меди с дитизоном)

$$C_{min} = \frac{A_{min}}{\epsilon_{max} l_{max}} = \frac{0,01}{50000 \cdot 10} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л} \cdot 63,5 \text{ г/моль} \cdot 10^6 = 1,27 \text{ мкг/л}$$

Фотометрическое определение

1 этап - химическая реакция



1 – гидролиз OB, 2 – протонизация ФР, 3 – диссоциация ФР, 4 – ионизация комплекса ОС, 5 – полимеризация ОС, 6 – конкуренция с другим металлом К с образованием окрашенного комплекса, 7 – конкурирующее комплексообразование с посторонним лигандом

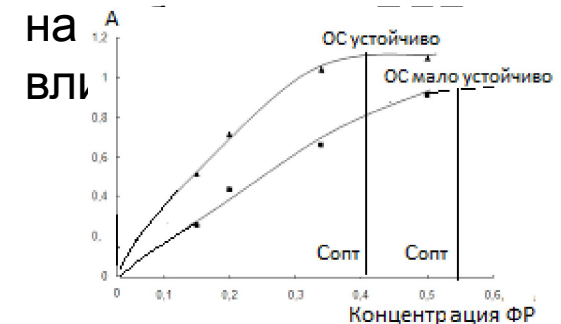
Фотометрическое определение

1 этап - химическая реакция

Влияние разбавления на соблюдение закона БЛБ

	Раствор 1	Раствор 2
Концентрации растворов	C_1	$C_2 = C_1/n$
Толщина кювет	l_1	$l_2 = l_1/n$
Измеренные А	A_1'	A_2'
Расчетные А		

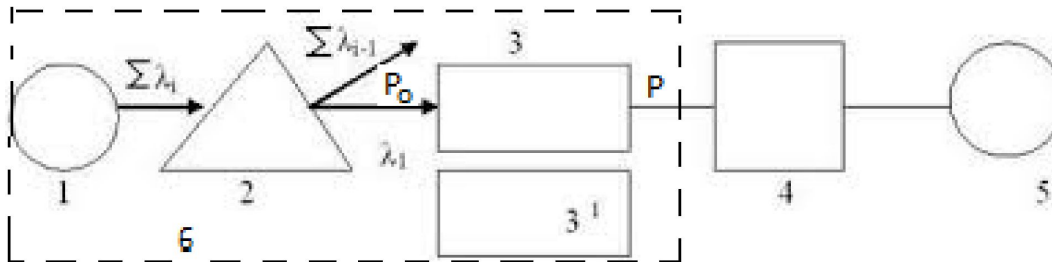
Если $A_1' = A_2'$, то разбавление



- в кислых средах

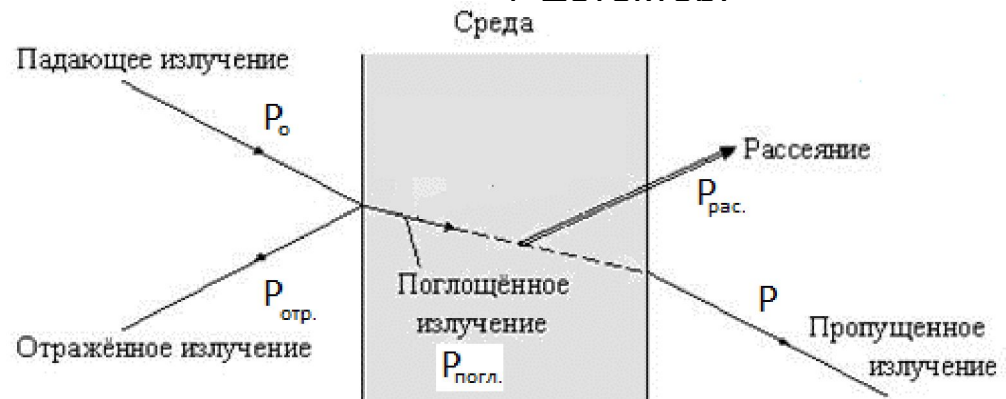
- Определение Me с анионами слабых кислот - при высоких pH. При этом возможные погрешности связаны с гидролизом Me и ступенчатым комплексообразованием $[FeSCN]^{2+}$, $[Fe(SCN)_2]^+$, $[Fe(SCN)_3]^0$, $[Fe(SCN)_4]^-$
- Учитывать индикаторные свойства ФР (ализарин при $pH < 5,5$ – желтый, а при $pH > 5,5$ – красно-фиолетовый. Al с ализарином дает красный комплекс при $pH > 4,5$. След-но измерения надо проводить при $4,5 < pH < 5,0$)

2 этап - спектрофотометрическое (фотоколориметрическое) измерение



6 – преобразователь,
 1- источник излучения,
 2- монохроматор (светофильтр),
 3,3' – кюветы с пробой и кювета сравнения,
 4- детектор.

$$A = \lg \frac{P_0}{P} \quad (3)$$



$$P_0 = P_{отр} + P_{рас} + P_{погл} + P \quad (17)$$

Мощность потока излучения, прошедшего через кювету 3' примем за P_0 , тогда мощность потока излучения, прошедшего через кювету 3 будет равна $P = P_0 -$

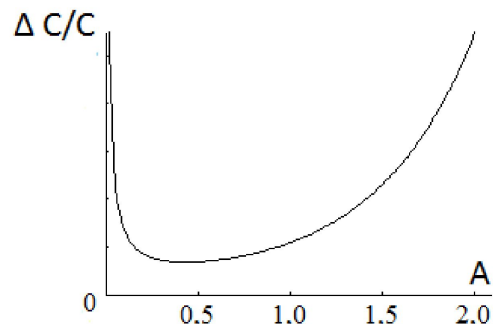
$P_{погл}$

Оптимизация спектрофотометрических (фотоколориметрических) измерений

1. Оптимальный интервал оптических плотностей A

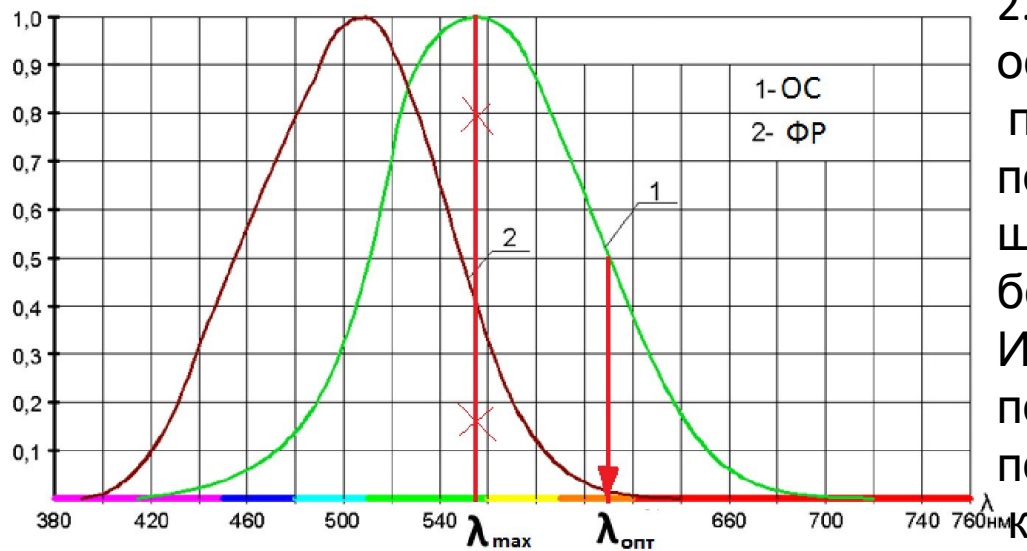
$\delta \leq \mp 5\%$ если A в интервале 0,1 - 1,2

$\delta \leq \mp 2,3\%$ если A в интервале 0,3 - 0,7

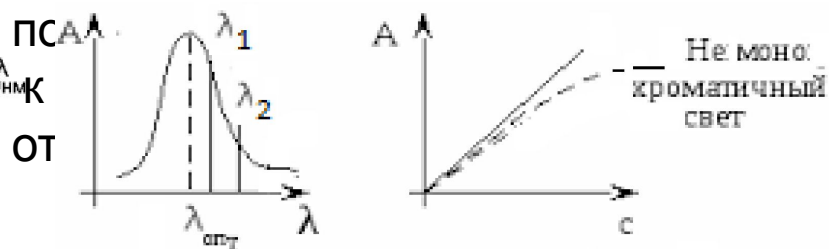


2. Выбор оптимальной длины волны λ

2.1.



2.2. Измерения не проводят на острых пиках и крутых участках полос поглощения, т.к. при сдвиге λ возможны большие погрешности измерения. Измерения на крутых участках полос



3. Выбор толщины кюветы

$$P_{\text{ИЗМ}} = P_{\lambda_1} + P_{\lambda_2}$$

Количественные методы

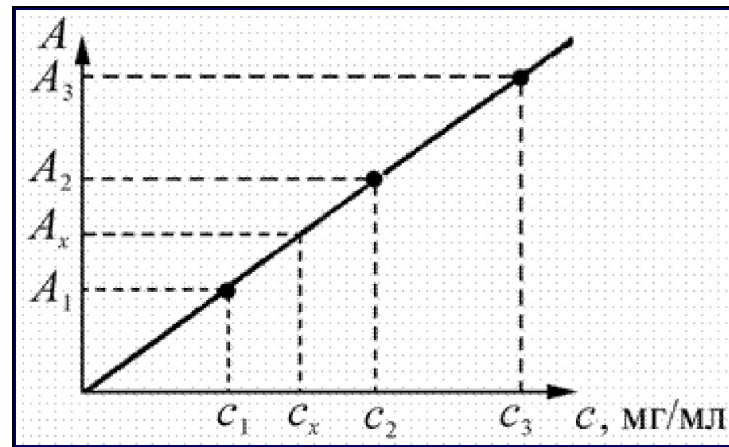
1. Метод градуировочного графика

2. Метод стандартного раствора

$$A_{\text{СТ}} = \varepsilon l C_{\text{СТ}} \quad (18)$$

$$A_X = \varepsilon l C_X \quad (19)$$

$$\frac{A_{\text{СТ}}}{A_X} = \frac{C_{\text{СТ}}}{C_X}; \quad C_X = \frac{A_X C_{\text{СТ}}}{A_{\text{СТ}}} \quad (20)$$



3. Метод добавок

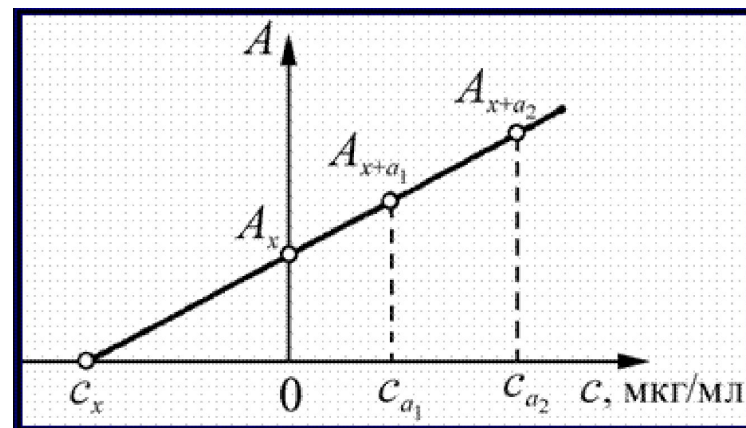
$$A_X = \varepsilon l C_X \quad (19)$$

$$A_{X+\text{СТ}} = \varepsilon l \frac{C_X V_X + C_{\text{СТ}} V_{\text{СТ}}}{V_X + V_{\text{СТ}}} \quad (21)$$

$$C_X = \frac{A_X C_{\text{СТ}} V_{\text{СТ}}}{A_{X+\text{СТ}} (V_X + V_{\text{СТ}}) - A_X V_X} \quad (22)$$

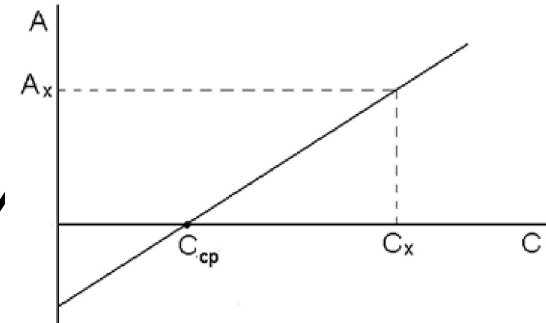
Если $V_{\text{СТ}} < 1\%$ от V_X :

$$C_X = \frac{A_X C_{\text{СТ}} V_{\text{СТ}}}{(A_{X+\text{СТ}} - A_X) V_X} \quad (23)$$



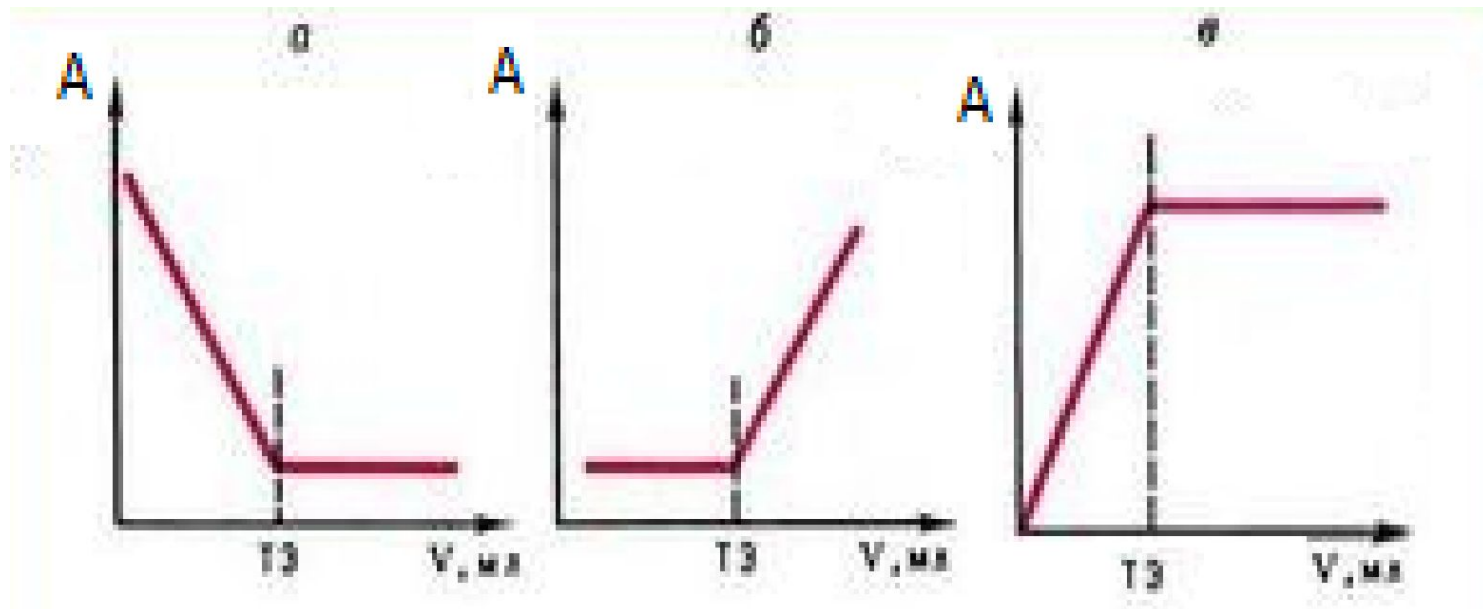
Количественные методы

4. Метод двухсторонней дифференциальной фотометрии



5. Спектрофотометрическое титрование

а - поглощает определяемое вещество, б – поглощает титрант,
в – поглощает продукт реакции



Три уровня технических возможностей в спектрофотометрии

1. Спектрофотометрия $A = f(\lambda)$

2. Фотоколориметрия

3. Визуальная колориметрия

$$C_x = \frac{C_{ст} l_{ст}}{l_x} \quad (24)$$

