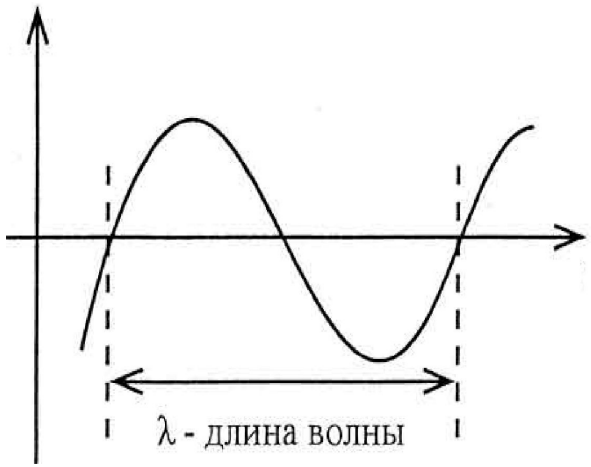
Дисциплина: Методы геохимического опробования и анализа

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

Природа излучательной энергии

- Частота $[\upsilon] = \frac{1}{\text{сек}}$



Длина волны $\lambda = \frac{C}{\upsilon}$; $[\lambda] = \text{нм}$

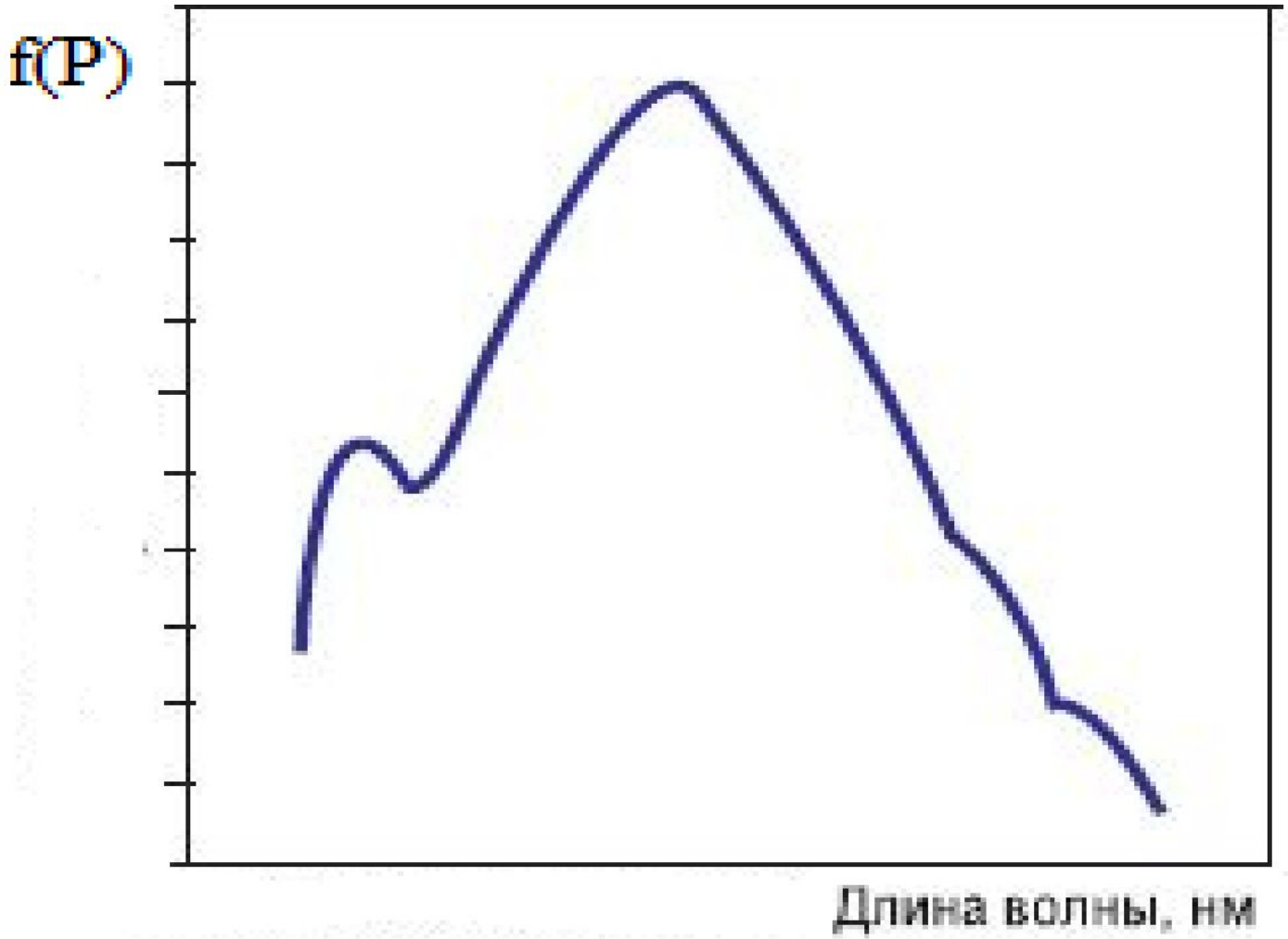
Волновое число $\tilde{\upsilon} = \frac{\upsilon}{C} = \frac{1}{\lambda}$; $[\tilde{\upsilon}] = \text{см}^{-1}$

Энергия фотона $E = h\upsilon = \frac{hC}{\lambda}$

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

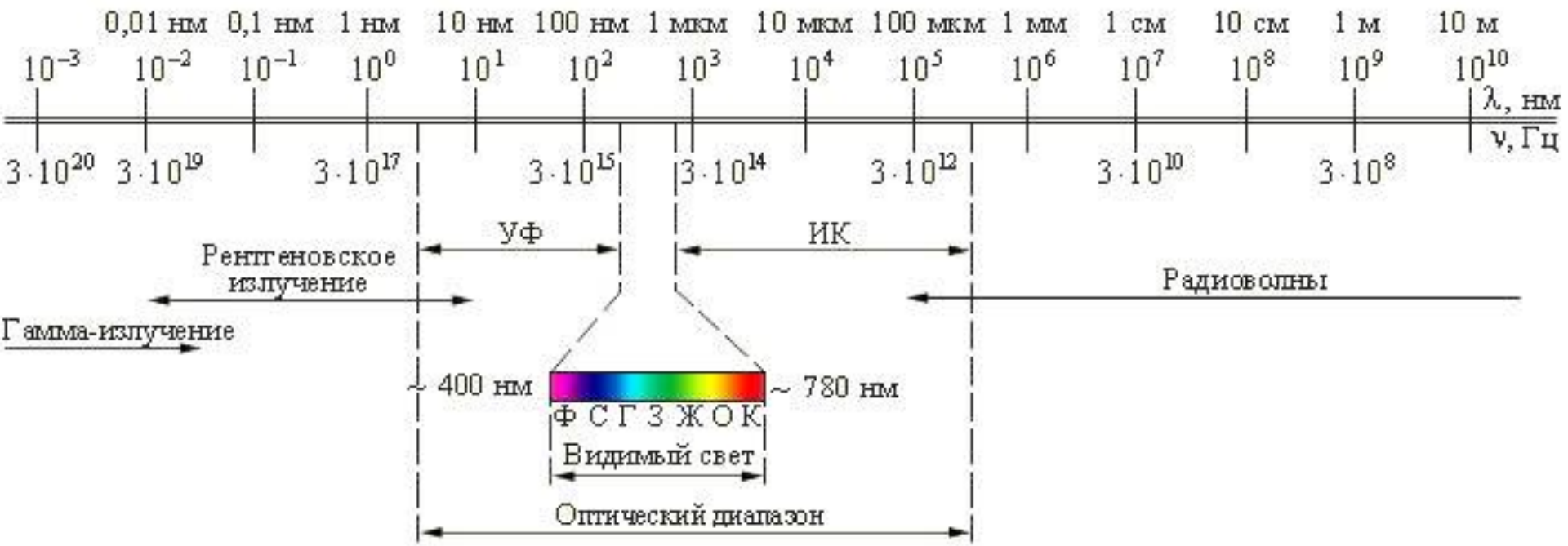
Монохроматичность

Спектр поглощения



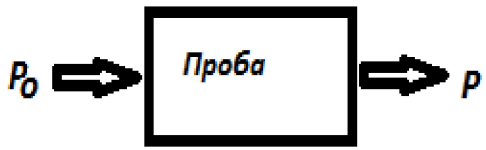
Классификация спектральных методов

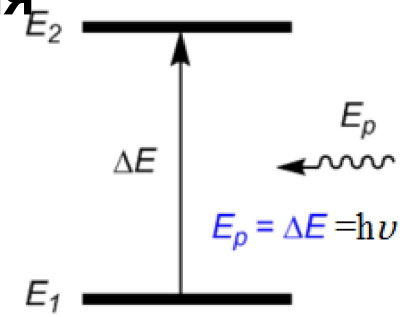
Электромагнитный спектр



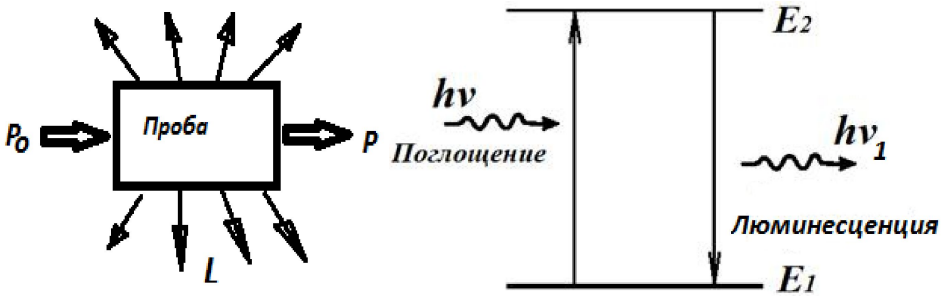
Классификация по характеру взаимодействия излучения с веществом

1.Поглощение излучения

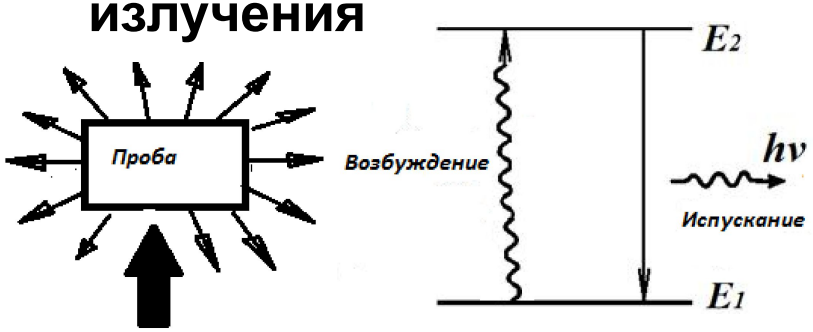




2. Люминесценция



3.Испускание излучения



4.Рассеяние не связано с электронными переходами

Молекулярная спектроскопия

- $$E^{мол} = E^{эл} + E^{кол} + E^{вр} + E^{пост} \qquad (1)$$

$\Delta E^{вр}$ 0,0040-2,5 кДж/моль

$\Delta E^{кол}$ 0,6-50 кДж/моль

$\Delta E^{эл}$ 125 – 10^3-10^6 кДж/моль

$$\Delta E^{эл} > \Delta E^{кол} > \Delta E^{вр}$$

Количественные характеристики мощности потока излучения

- **Процент пропускания** $T = \frac{P}{P_o} 100\% \qquad (2)$
- **Оптическую плотность** $A = \lg \frac{P_o}{P} = lg \frac{100}{T} \qquad (3)$

Спектрофотометрия и фотоколориметрия

Основы теории цветности

-

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

Электронные переходы в молекулах обозначают:

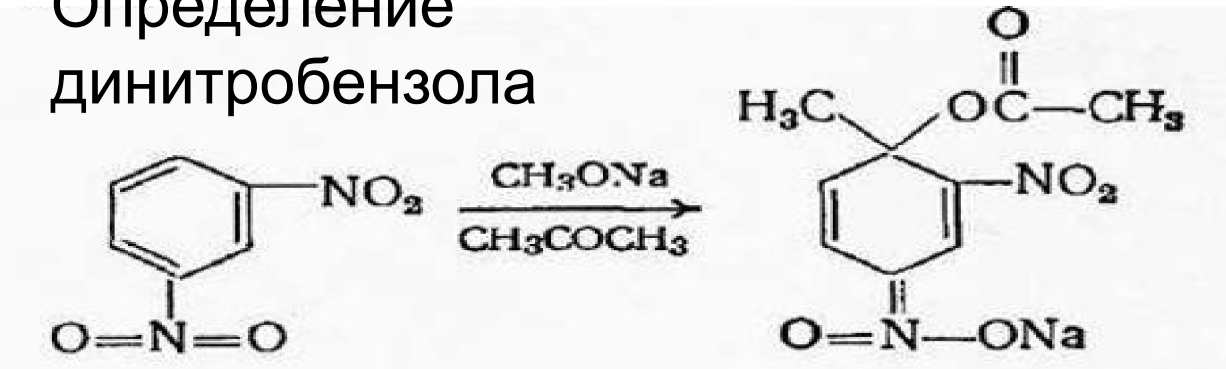
$$\sigma \rightarrow \sigma^*; \quad \pi \rightarrow \pi^*; \quad n \rightarrow \pi^*$$

Хромофорные группы

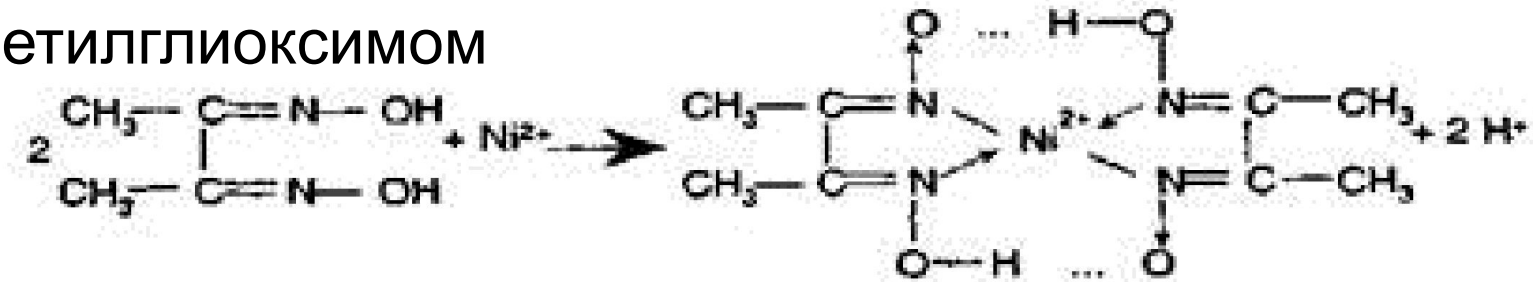
	λ_{max}, нм
Карбоксильная —COOH	204
Этиленовая >C=C<	165,19
Азометиновая >N=N—	338
Нитрозо-группа —N=O	300,665
Нитритная группа —O—N=O	201 и 271
Нитратная —O—NO_2	
Бензол	255

Примеры химических реакций, используемых в фотоколориметрии

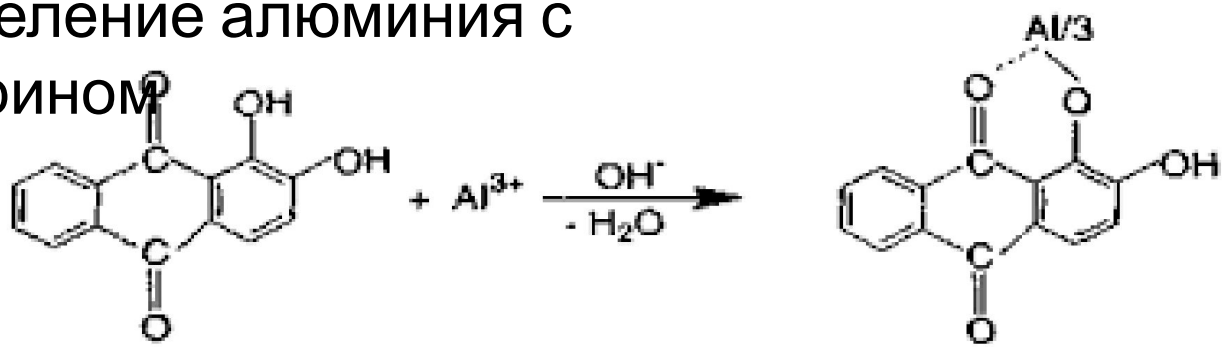
Определение динитробензола



Определение никеля с диметилглиоксимом

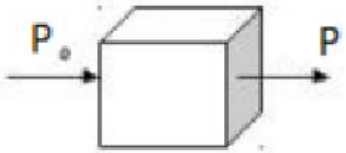


Определение алюминия с ализарином



Количественные законы поглощения

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



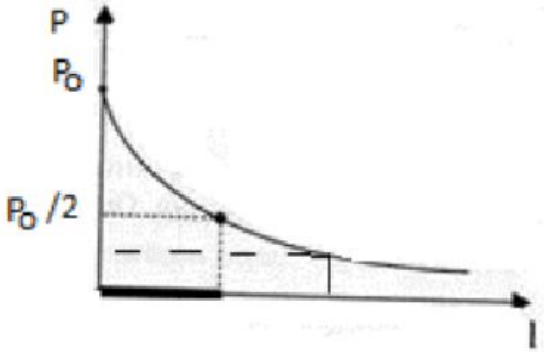
Следствия: *«Относительное количество поглощенного электромагнитного излучения не зависит от интенсивности падающего излучения. Каждый слой равной толщины поглощает равную долю падающего монохроматического потока излучения».*

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

$$\int_{P_o}^{P} \frac{dP}{P} = -\kappa' \int_{o}^{l} dl \qquad (5)$$

$$\ln P - \ln P_o = -\kappa' l \qquad (6)$$

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



$$P = P_o \cdot 10^{-kl} \qquad (8)$$

– 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»

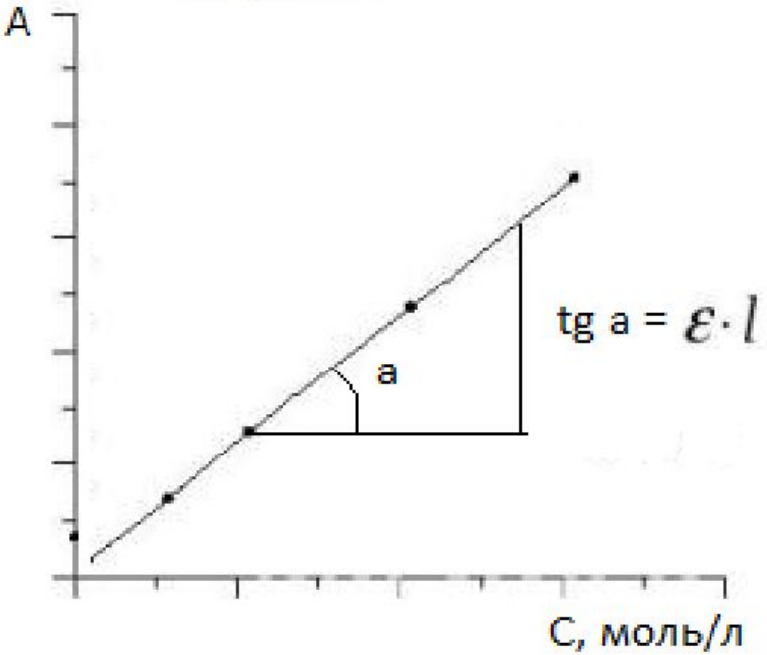
$$k = \varepsilon \cdot c \qquad (9)$$

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

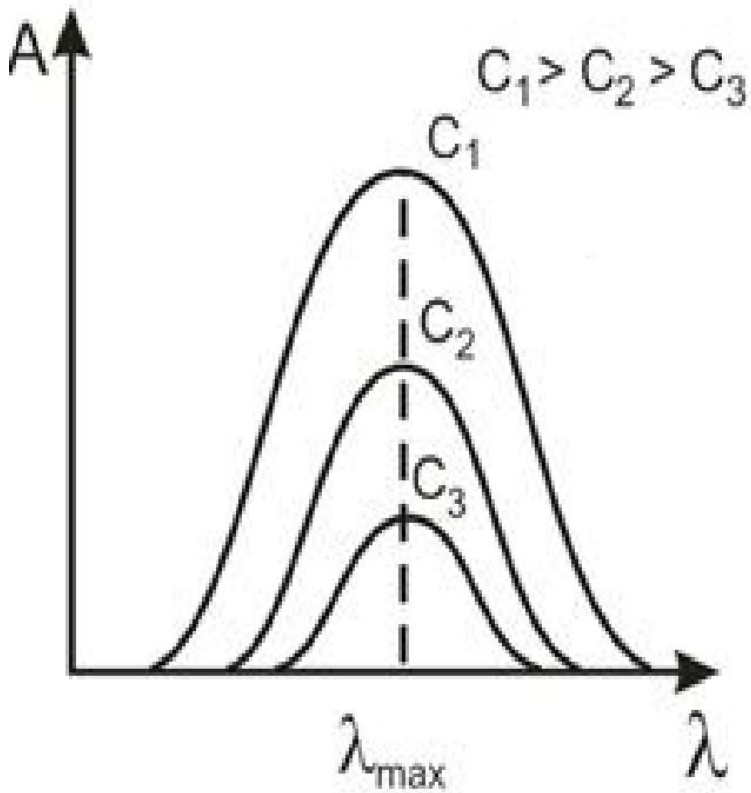
$$P = P_o \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l} \qquad (10)$$ или

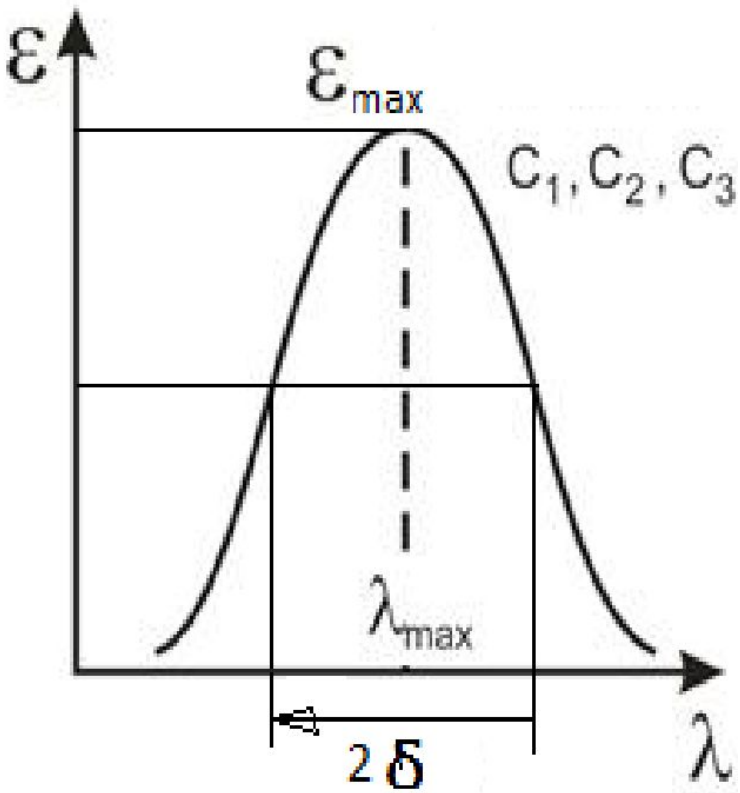
$$\lg \frac{P_o}{P} = \varepsilon \cdot c \cdot l = A \qquad (11)$$

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



Характеристики спектра поглощения





Экстинкция (молярный коэффициент поглощения)– характеристика поглощающей способности вещества

$[\varepsilon]$=л· $моль^{-1}см^{-1}$

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

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

Чувствительность (на примере определения меди)

Аммиакат меди $\varepsilon_{max} = 500$ $A_1 = 500C_1 l$

Дитизонат меди $\varepsilon_{max} = 50000$ $A_2 = 50000C_2 l$

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

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)

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

Закон аддитивности

- $$A = \sum_{i=1}^{n} A_i = \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i C_i l \qquad (12)$$

Анализ многокомпонентных систем

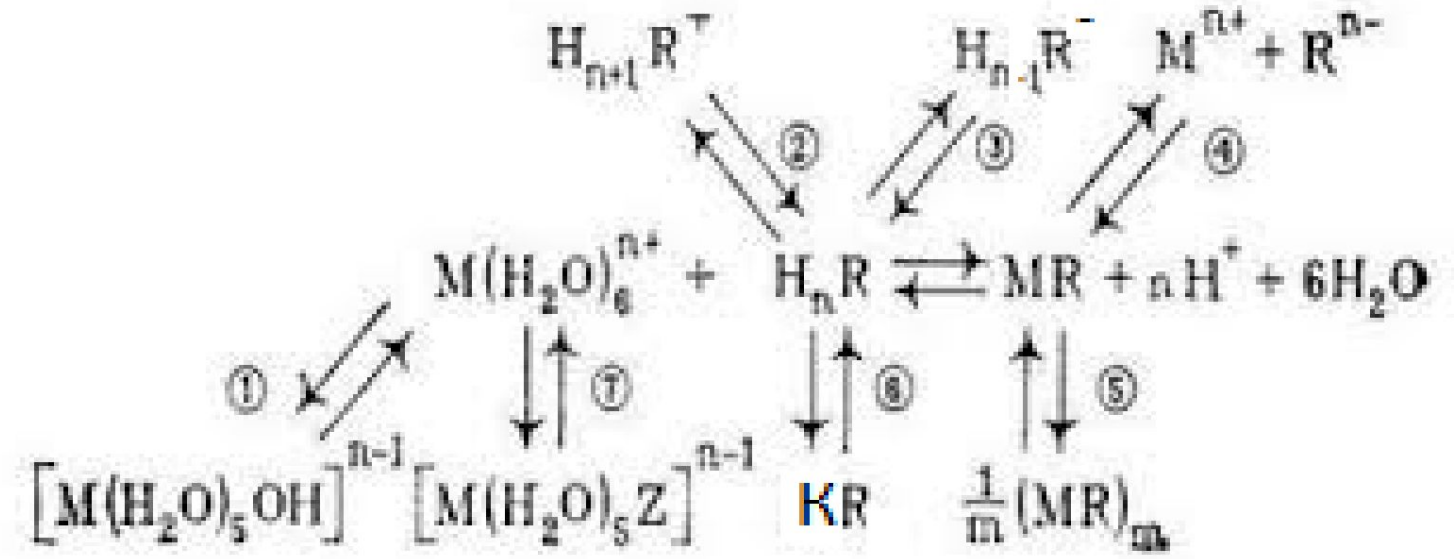
$$\left.\begin{aligned}
A_{\lambda_1} &= \varepsilon_{1\lambda_1} c_1 l + \varepsilon_{2\lambda_1} c_2 l + \varepsilon_{3\lambda_1} c_3 l + \ldots + \varepsilon_{n\lambda_1} c_n l, \\
A_{\lambda_2} &= \varepsilon_{1\lambda_2} c_1 l + \varepsilon_{2\lambda_2} c_2 l + \varepsilon_{3\lambda_2} c_3 l + \ldots + \varepsilon_{n\lambda_2} c_n l, \\
&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\
A_{\lambda_n} &= \varepsilon_{1\lambda_n} c_1 l + \varepsilon_{2\lambda_n} c_2 l + \varepsilon_{3\lambda_n} c_3 l + \ldots + \varepsilon_{n\lambda_n} c_n l.
\end{aligned}\right\} \qquad (13)$$

Для трехкомпонентной системы

$$\left.\begin{aligned}
A_{\lambda_1} &= \varepsilon_{1\lambda_1} c_1 l + \varepsilon_{2\lambda_1} c_2 l + \varepsilon_{3\lambda_1} c_3 l, \\
A_{\lambda_2} &= \varepsilon_{1\lambda_2} c_1 l + \varepsilon_{2\lambda_2} c_2 l + \varepsilon_{3\lambda_2} c_3 l, \\
A_{\lambda_3} &= \varepsilon_{1\lambda_3} c_1 l + \varepsilon_{2\lambda_3} c_2 l + \varepsilon_{3\lambda_3} c_3 l,
\end{aligned}\right\} \qquad (14)$$

Фотометрическое определение
1 этап - химическая реакция

ОВ + ФР = ОС (15)



(16)

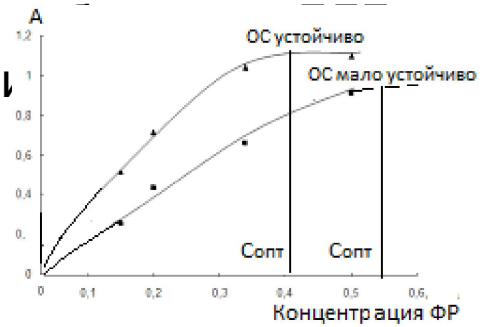
1 – гидролиз ОВ, 2 – протонизация ФР, 3 – диссоциация ФР, 4 – ионизация комплекса ОС, 5 – полимеризация ОС, 6 – конкуренция с другим металлом К с образованием окрашенного комплекса, 7 – конкурирующее комплексообразование с посторонним лигандом

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		

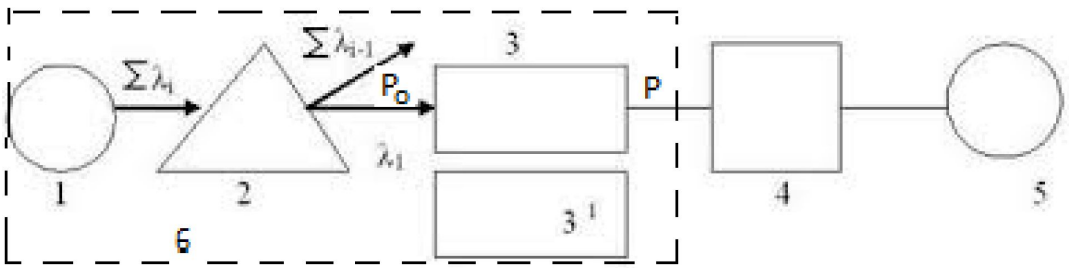
Если $A_1' = A_2'$, то разбавление на вли



- в кислых средах

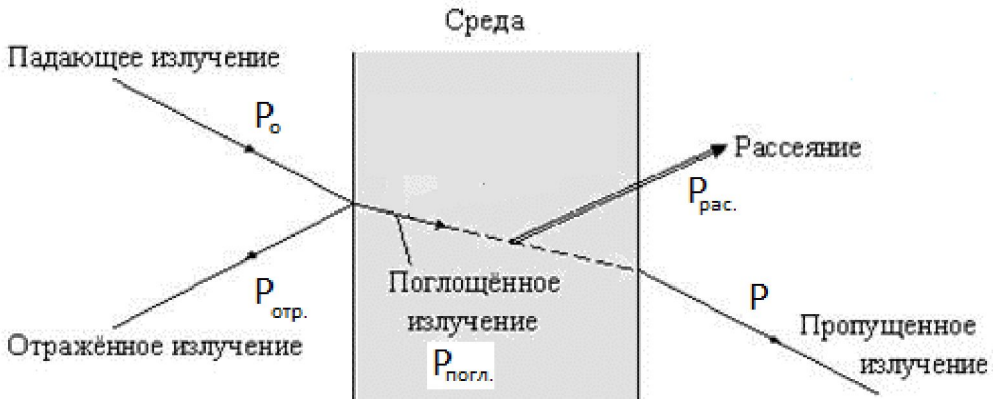
- Определение Ме с анионами слабых кислот - при высоких pH. При этом возможные погрешности связаны с гидролизом Ме и ступенчатым комплексообразованием $[FeSCN]^{2+}$, $[Fe(SCN)_2]^{+}$, $[Fe(SCN)_3]^{o}$, $[Fe(SCN)_4]^{-}$
- Учитывать индикаторные свойства ФР (ализарин при pH<5,5 – желтый, а при pH>5,5 –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.

$$A = \lg\frac{P_o}{P} \qquad (3)$$

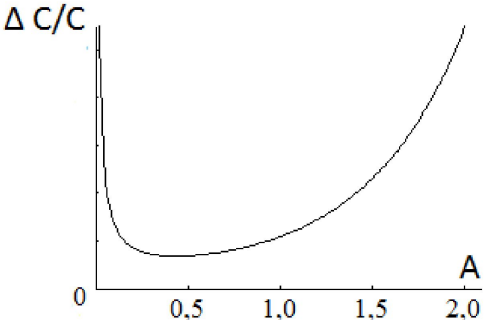


$$P_o = \boxed{P_{отр} + P_{рас}} + P_{погл} + P \qquad (17)$$

Мощность потока излучения, прошедшего через кювету 3’ примем за P_o, тогда мощность потока излучения, прошедшего через кювету 3 будет равна $P = P_o - P_{погл}$

Оптимизация спектрофотометрических (фотоколориметрических) измерений

1. Оптимальный интервал оптических плотностей А

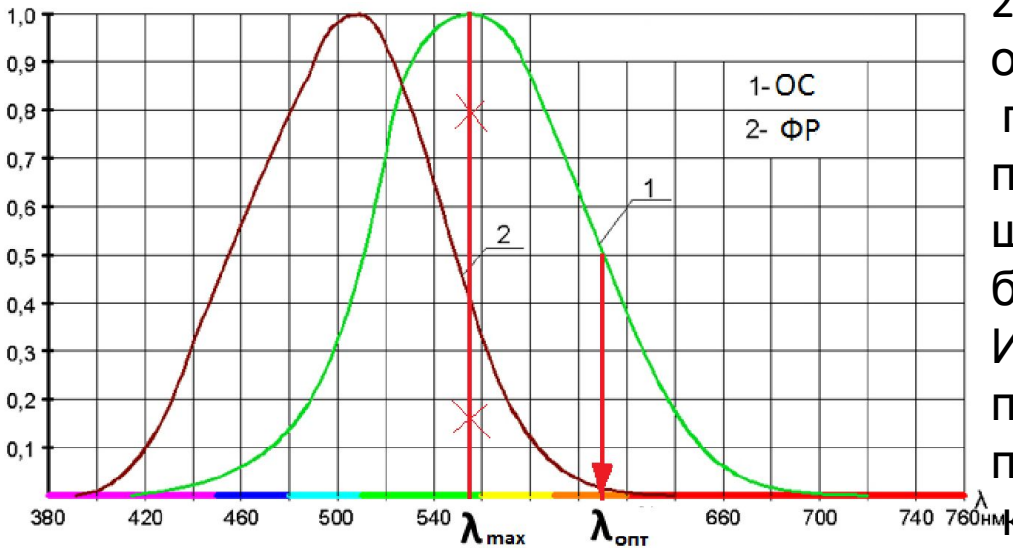


$\delta \leq \mp 5\%$ если А в интервале 0,1 - 1,2

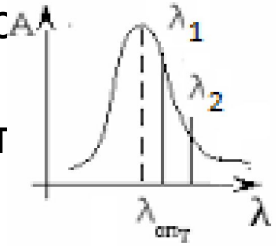
$\delta \leq \mp 2{,}3\%$ если А в интервале 0,3 - 0,7

2. Выбор оптимальной длины волны λ

2.1.



2.2.Измерения не проводят на острых пиках и крутых участках полос погло-щения, т.к. при сдвиге λ возможны большие погрешности измерения. Измерения на крутых участках полос пс к от

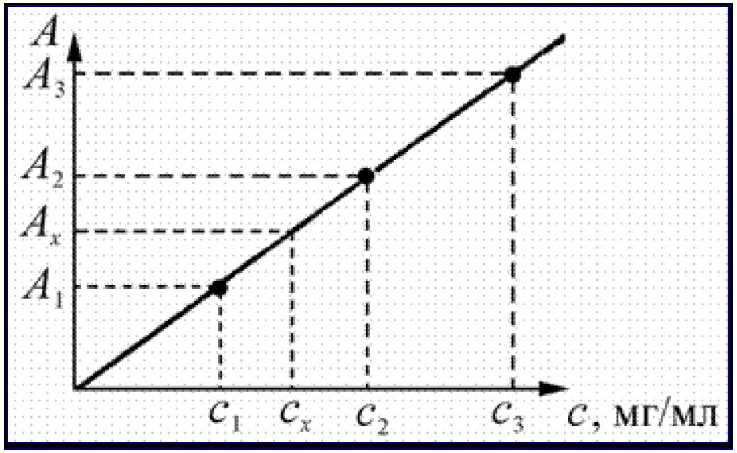


$P_{изм} = P_{\lambda_1} + P_{o\lambda_2}$

3. Выбор толщины кюветы

Количественные методы

1. Метод градуировочного графика



2. Метод стандартного раствора

$$A_{ст} = \varepsilon l C_{ст} \qquad (18)$$

$$A_x = \varepsilon l C_x \qquad (19)$$

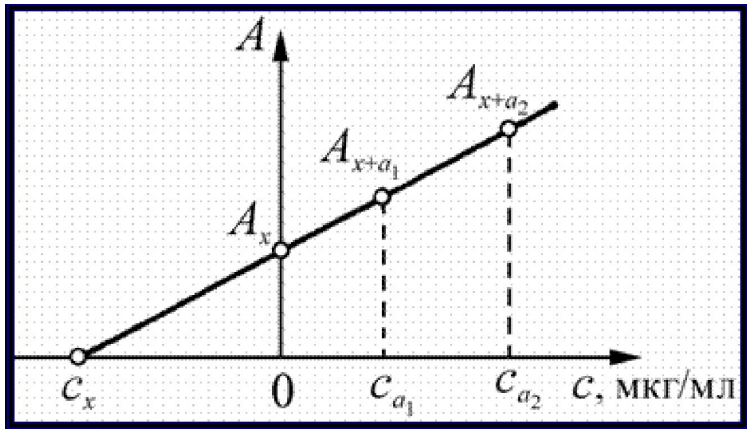
$$\frac{A_{ст}}{A_x} = \frac{C_{ст}}{C_x}; \qquad C_x = \frac{A_x C_{ст}}{A_{ст}} \qquad (20)$$

3. Метод добавок

$$A_x = \varepsilon l C_x \qquad (19)$$

$$A_{x+ст} = \varepsilon l \frac{C_x V_x + C_{ст} V_{ст}}{V_x + V_{ст}} \qquad (21)$$

$$C_x = \frac{A_x C_{ст} V_{ст}}{A_{x+ст}(V_x + V_{ст}) - A_x V_x} \qquad (22)$$

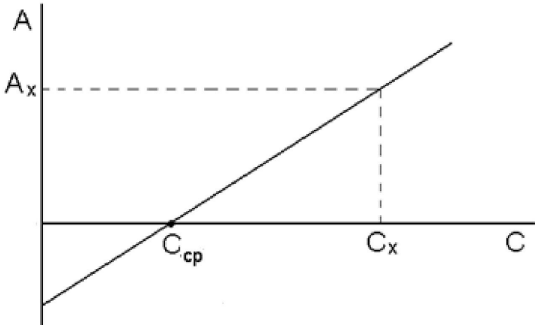


Если $V_{ст} < 1\%$ от V_x :

$$C_x = \frac{A_x C_{ст} V_{ст}}{(A_{x+ст} - A_x) V_x} \qquad (23)$$

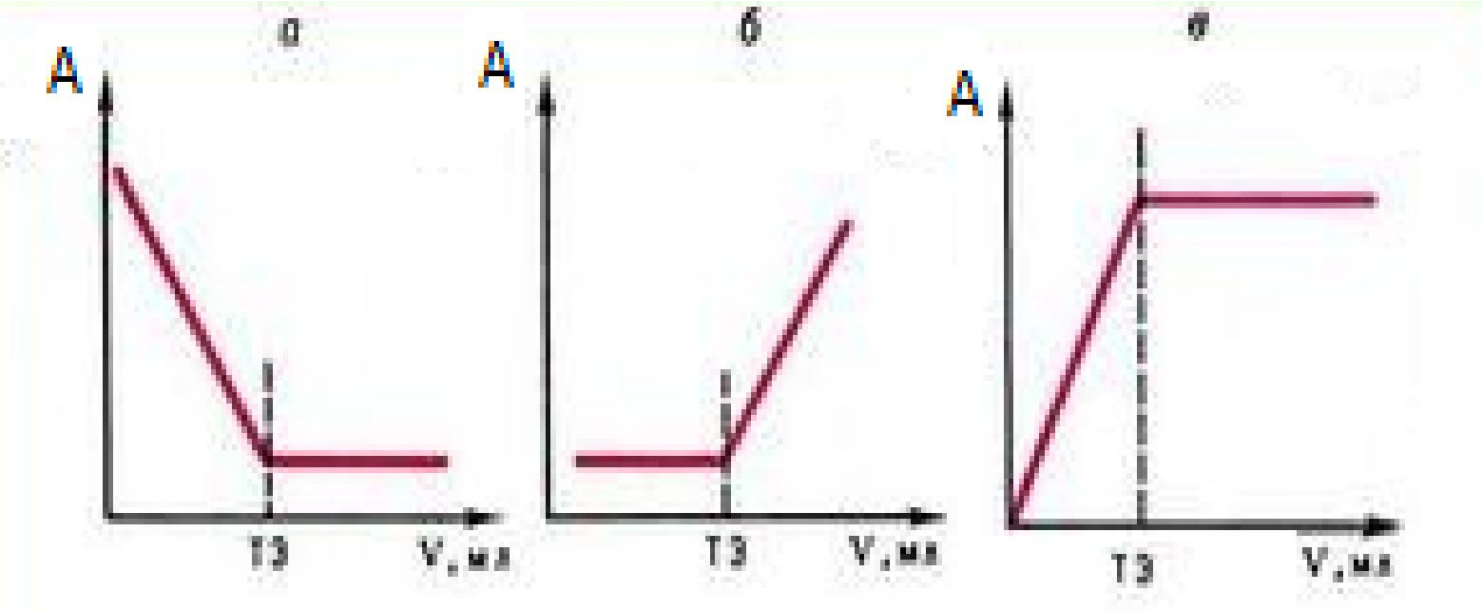
Количественные методы

4. Метод двухсторонней дифференциальной фотометрии



5. Спектрофотометрическое титрование

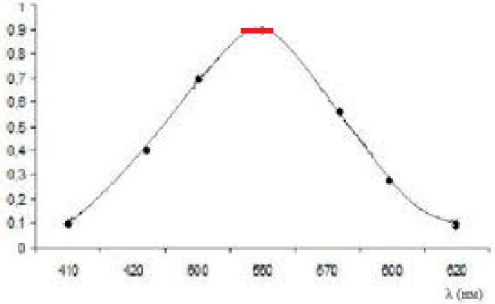
а - поглощает определяемое вещество, б – поглощает титрант, в – поглощает продукт реакции



Три уровня технических возможностей в спектрофотометрии

1. Спектрофотометрия $A = f(\lambda)$

2. Фотоколориметрия



3. Визуальная колориметрия

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