

Лабораторная работа №1

Изучение метода фотометрии

Общие сведения. Оптические методы исследования веществ основаны на способности этих веществ порождать оптическое излучение или взаимодействовать с ним.

Фотометрия – совокупность оптических методов и средств измерения фотометрических величин светового потока. Основным понятием фотометрии является поток излучения, смысл которого в мощности переносимого электромагнитного (оптического) излучения.

Спектрофотометрия - определение зависимости фотометрических величин от длины волны излучения .

Спектроскопия или **эмиссионный спектральный анализ** - определение излучательной способности веществ в зависимости от длины волны излучения. По окраске растворов окрашенных веществ можно определять концентрацию компонентов при помощи фотоэлектрических приемников оптического излучения (фотоприемников) - приборов, превращающих световую энергию в электрическую. Если измерение ведется без выделения узкого диапазона длин волн, то есть измеряются характеристики всего светового потока, то такой метод анализа часто называется колориметрическим. Если же выделяется характерный для поглощения данным веществом оптический диапазон и измерение проводится на определенной длине волны, тогда говорят о собственно фотометрическом методе анализа. Фотометрический метод является более объективным методом, чем колориметрический, поскольку результаты его меньше зависят от поглощения света другими (интерферирующими) окрашенными веществами.

Фотометрический анализ - один из самых старых и распространенных физико-химических методов, для него требуется относительно простое оборудование, в то же время он характеризуется высокой чувствительностью и возможностью определения большого количества органических веществ. Открытие все новых и новых реагентов, образующих окрашенные соединения с неорганическими ионами и органическими веществами, разработка принципов сопряженных реакций делает в настоящее время применение этого метода почти неограниченным.

Фотометрический метод анализа может применяться для большого диапазона определяемых концентраций. Его используют как для определения основных компонентов различных сложных веществ, так и для определения микропримесей в объектах. Комбинирование с некоторыми методами разделения и обогащения - **хроматографическим**, экстракционным - позволяет на несколько порядков повысить чувствительность фотометрических методов.

Фотометрические свойства растворенного вещества характеризуются коэффициентом пропускания T (τ), коэффициентом отражения R (ρ), и коэффициентом поглощения A (α), которые для одного и того же вещества связаны соотношением

$$T + R + A = 1.$$

Определение безразмерных величин T , R и A выполняется с помощью фотометров (приборов для измерения какой-либо фотометрической величины) путем регистрации реакций приемника оптического излучения на соответствующие потоки излучения. При этом

в рутинной лабораторной практике принято обозначать приборы, регистрирующие поглощение света веществом, фотометрами, отражение – отражательными фотометрами. Фотометрические методы применяются также в тех случаях, когда изучается способность веществ рассеивать (нефелометрия) и пропускать излучение (турбидиметрия), переизлучать поглощенное излучение (флуориметрия), изменять степень поляризации излучения при прохождении его через оптически активные вещества (поляриметрия).

Кроме того, одним из важных разделов физической оптики является рефрактометрия, изучающая показатели преломления оптического излучения твердых, жидких и газообразных веществ в зависимости от длины волны излучения.

Названные оптические методы применяются для изучения состояния биологических систем и их изменения в процессах ассоциации-диссоциации, взаимодействия с другими молекулами, образования и распада комплексов фермент-субстрат; фотофизических и фотохимических процессов и т.д.

ОПТИЧЕСКОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ. СВЕТ

Оптическое излучение представляет собой электромагнитные колебания определенного диапазона частот, распространяющихся в пространстве со скоростью c , которая для вакуума составляет 3-10⁸ м/с. Основной характеристикой электромагнитного излучения является частота ν или длина волны электромагнитных колебаний $\lambda = c / \nu$.

Частотный состав электромагнитного излучения называется его спектром.

Свойства электромагнитного излучения сильно различаются в зависимости от частотного диапазона. Наиболее высокочастотная область колебаний (спектра), характеризующаяся длиной волны $\lambda < 0,05$ нм (5-10-11 м), соответствует космическим лучам, пронизывающим земную атмосферу, и гамма-излучению, возникающему при ядерных реакциях.

Область колебаний (спектра) с длинами волн от долей нанометра до нескольких десятков нанометров относится к рентгеновскому излучению. «Мягкое», т. е. наиболее длинноволновое и наименее проникающее рентгеновское излучение, примыкает к ультрафиолетовому излучению оптического диапазона.

Оптическим диапазоном электромагнитного излучения называется средняя область спектра с длиной волны от нескольких десятков нанометров (сотых долей микрона) до величины порядка сотни микрометров (долей миллиметра). Оптический диапазон включает: невидимое ультрафиолетовое излучение с длиной волны до 380 нм, область видимого излучения - свет – с длиной волны от 380 нм до 780 нм и невидимое инфракрасное излучение с длиной волны больше 780 нм

Объединение ультрафиолетового, видимого и инфракрасного излучения в общее понятие оптический диапазон оправдывается как однотипностью принципов возбуждения этих излучений, так и общностью методов их индикации и преобразования. Учитывая это, мы будем употреблять термин «свет» (то есть, видимое оптическое излучение) вместо «оптическое излучение» для облегчения понимания некоторых оптических явлений.

Оптическое излучение возникает либо в результате возбуждения атомов или кристаллов, сопровождающегося энергетическими переходами наименее связанных (валентных) электронов, либо в результате тепловых колебаний самих атомов и молекул, испускающих инфракрасное излучение. Рентгеновское излучение отличается от оптического тем, что возникает при возбуждении электронов с внутренних оболочек атома, радиоизлучение — при

колебаниях свободных зарядов. Со стороны более длинных волн к оптическому диапазону примыкает область радиоволн.

Наиболее длинноволновое электромагнитное излучение ($\lambda > 104$ м) создают промышленные установки (генераторы переменного тока).

На рис. 1 изображен в логарифмическом масштабе полный спектр электромагнитных излучений.



Рис.1. Шкала электромагнитных волн

Таблица 1.

Источники электромагнитных волн			
Частота ν , Гц	Длина волны λ , м	Диапазон	Источники. Основные методы возбуждения.
10^3	3×10^4	Радиоволны	Переменные токи в проводниках и электронных потоках (генераторы радиочастот, генераторы сверхвысоких частот СВЧ)
10^{12}	30×10^{-4}		
$3,75 \times 10^{14}$	8×10^{-7}	ИК-излучение	Излучение молекул и атомов при тепловых и электрических воздействиях
$7,5 \times 10^{14}$	4×10^{-7}	Видимый свет	Излучение молекул и атомов при тепловых и электрических воздействиях
3×10^{17}	10^{-9}	УФ излучение, мягкий рентген	Излучение атомов при воздействии ускоренных электронов
3×10^{20}	10^{-12}	Рентген, γ -излучение	Атомные процессы при воздействиях ускоренных заряженных частиц.
10^{23}	3×10^{-15}	γ -излучение	Ядерные процессы, радиоактивный распад, космические процессы

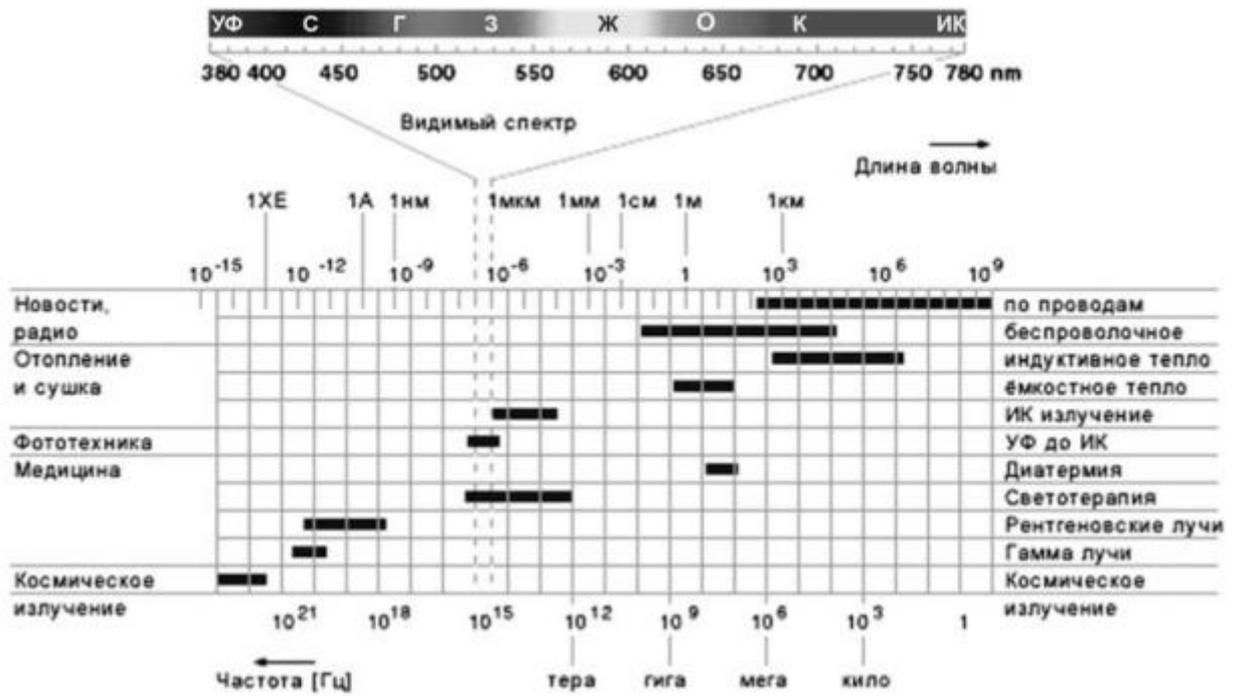


Рис. 2. Области использования электромагнитного и оптического излучения

Таблица 2

Диапазоны оптического излучения	
Обозначение	Волновой диапазон
Коротковолновое ультрафиолетовое излучение - С (УФ-С)	100 - 280 нм
Средневолновое ультрафиолетовое излучение - В (УФ -В)	280 - 315 нм
Длинноволновое ультрафиолетовое излучение - А (УФ -А)	315 - 380 нм
Видимый свет:	380 - 780 нм
Фиолетовый	380 - 435
Синий	435 - 490
Голубой	490 - 500
Зеленый	500 - 560
Желтый	560 - 595
Оранжевый	595 - 650
Красный	650 - 780
Ближнее инфракрасное излучение А (ИК-А)	780 нм - 1,4 мкм
Среднее инфракрасное излучение В (ИК -В)	1,4 - 3 мкм
Дальнее инфракрасное излучение С (ИК -С)	3 мкм - 1 мм

Волновые характеристики света

Свет представляет собой волны электромагнитного поля. В электромагнитной волне колеблются векторы напряженности электрического поля E и векторы напряженности магнитного поля B .

Как показывает опыт, физиологическое, фотохимическое, фотоэлектрическое и другие действия света вызываются колебаниями электрического вектора. В соответствии с

этим в дальнейшем под световым вектором подразумевается вектор напряженности электрического поля E . Световые волны являются плоско поперечными, распространяются в однородной среде перпендикулярно направлению электрического и магнитного полей (рисунок 3).

Линии, вдоль которых распространяется световая энергия, называются лучами. В естественном свете колебания различных направлений быстро и беспорядочно сменяют друг друга. Свет, в котором направления колебаний упорядочены каким-либо образом, называется поляризованным. Если колебания светового вектора происходят только в одной проходящей через луч плоскости, свет называется плоско поляризованным (или линейно - поляризованным).

Основной волновой характеристикой света является длина волны λ , выражаемая в нм, мкм, или см.

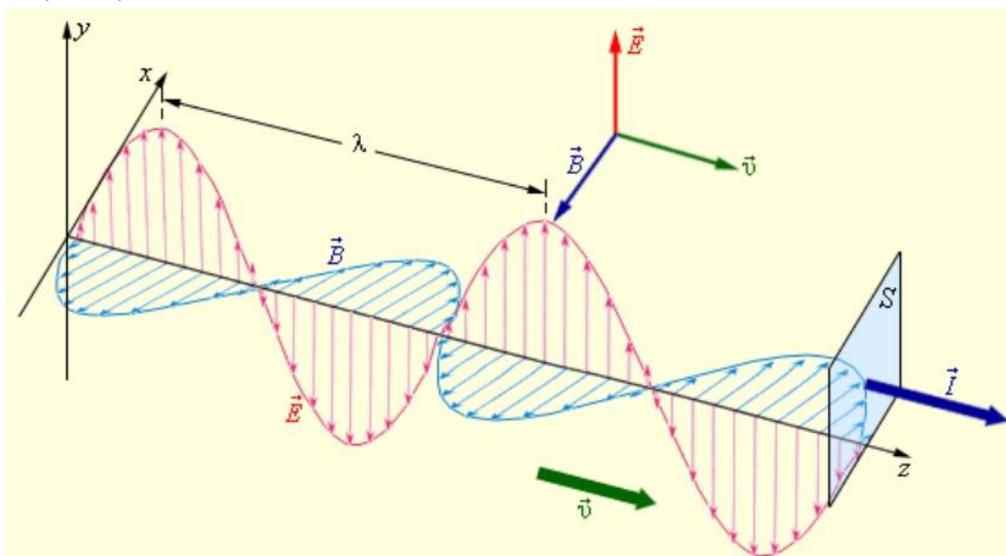


Рис. 3. Распространение световой волны в направлении оси Z перпендикулярно векторам напряженности электрического E и магнитного B полей

Характеристикой светового потока является длина волны λ . Если световой поток содержит волны с одинаковой ориентацией плоскостей, в которых лежат вектора E световых волн, то такой свет называется поляризованным.

Оптическое излучение какой-либо одной длины волны представляет собой монохроматическое излучение.

Колебание монохроматической световой волны описывается выражением гармонического колебания:

$$E = A \cos(t \cdot \omega + \varphi) = A \cos(2\pi \cdot t \cdot c/\lambda + \varphi),$$

здесь t – время, c – скорость распространения волны, φ – фаза гармонического колебания в точке наблюдения.

Важной характеристикой световых волн является их взаимная когерентность.

Когерентность – это согласованное протекание во времени и пространстве нескольких колебательных или волновых процессов, проявляющееся при их сложении. Колебания называются когерентными, если разность их фаз остается постоянной во времени, сложение колебаний определяет амплитуду суммарного колебания.

При сложении колебаний двух монохроматических световых волн образуется колебание той же частоты. Амплитуда результирующего колебания

$$A_p = \sqrt{A_1^2 + A_2^2 + 2A_1A_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2)}$$

может изменяться в пределах от $A_1 + A_2$ до $A_1 - A_2$ в зависимости от разности фаз $\varphi_1 - \varphi_2$ (рисунок 4).

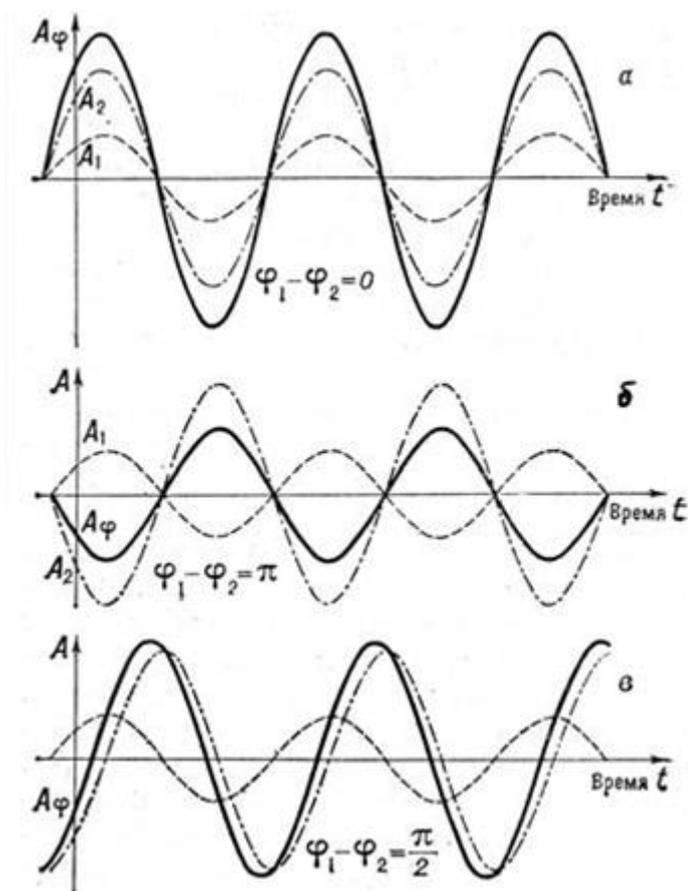


Рис. 4. Сложение колебаний двух световых волн (пунктир) с амплитудами A_1 и A_2 при различных фазах. Результирующее колебание – сплошная линия.

Дневной свет и свет, испускаемый лампами накаливания, - это смесь некогерентных электромагнитных волн разных длин и фаз, образующих непрерывный (сплошной) спектр. Волновые свойства света проявляются в отражении, преломлении, дифракции, интерференции, поляризации, рассеивании света.

Виды фотометрических измерений.

Основные виды фотометрических измерений таковы: 1) сравнение силы света источников; 2) измерение полного потока от источника света; 3) измерение освещенности в заданной плоскости; 4) измерение яркости в заданном направлении; 5) измерение доли света, пропускаемой частично прозрачными объектами; 6) измерение доли света, отражаемой объектами.

Общие методы фотометрии. Существуют два общих метода фотометрии: 1) визуальная фотометрия, в которой при выравнивании механическими или оптическими средствами яркости двух полей сравнения используется способность человеческого глаза ощущать различия в яркости; 2) физическая фотометрия, в которой для сравнения двух источников света используются различные приемники света иного рода – вакуумные фотоэлементы, полупроводниковые фотодиоды и т.д. При обоих методах для того, чтобы результаты имели

универсальную значимость, условия наблюдения (или работы приборов) должны быть такими, чтобы фотометр реагировал на разные длины волн в точном соответствии со «стандартным наблюдателем» МКО. Важно также, чтобы световой выход лампы не изменялся в ходе измерений. Для стабилизации и измерения тока и напряжения в таких условиях обычно требуется довольно сложная электрическая аппаратура. В самых точных фотометрических измерениях приходится стабилизировать ток через лампу с точностью до (2 – 3)Ч10–3%.

Визуальная фотометрия. История визуальной фотометрии начинается с П.Бугера (1698–1758), замечательного ученого, который в 1729 изобрел способ сравнения двух потоков света и сформулировал почти все основные принципы фотометрии. И.Ламберт (1728–1777) далее систематизировал теорию фотометрии, и дальнейшее ее развитие шло в основном по линии совершенствования методов. В настоящее время визуальная фотометрия применяется ограниченно – при измерении весьма слабых световых потоков, когда трудно однозначно интерпретировать результаты физической фотометрии.

Физическая фотометрия. Начало физической фотометрии положили Ю.Эльстер и Г.Гейтель, открывшие в 1889 фотоэффект. В 1908 Ш.Фери разработал электрический фотометр, чувствительность которого к разным длинам волн была близка к чувствительности человеческого глаза. Но лишь в 1930-х годах, после усовершенствования вакуумных фотоэлементов и изобретения селенового фотодиода, физическая (электрическая) фотометрия стала широко применяемым методом, особенно в промышленных лабораториях.

Метод анализа, основанный на переведении определяемого компонента в поглощающее свет соединение с последующим определением количества этого компонента путём измерения светопоглощения раствора полученного соединения, называется фотометрическим. По окраске растворов окрашенных веществ можно определять концентрацию того или иного компонента или визуально, или при помощи фотоэлементов – приборов, превращающих световую энергию в электрическую. В соответствии с этим различают фотометрический визуальный метод анализа, называемый часто колориметрическим, и метод анализа с применением фотоэлементов – собственно фотометрический метод анализа. Фотометрический метод является объективным методом, поскольку результаты его не зависят от способностей наблюдателя, в отличие от результатов колориметрического – субъективного метода.

Фотометрический метод анализа – один из самых старых и распространённых методов физико-химического анализа. Его распространению способствовали сравнительная простота необходимого оборудования, особенно для визуальных методов, высокая чувствительность и возможность применения для определения почти всех элементов периодической системы и большого количества органических веществ. Открытие всё новых и новых реагентов, образующих окрашенные соединения с неорганическими ионами и органическими веществами, делает в настоящее время применение этого метода почти неограниченным.

Фотометрический метод анализа может применяться для большого диапазона определяемых концентраций. Его используют как для определения основных компонентов различных сложных технических объектов с содержанием до 20 -30% определяемого компонента, так и для определения микропримесей в этих объектах при содержании их до 10-3 – 10-4 %. Комбинирование фотометрических методов с некоторыми методами разделения –

хроматографическим, экстракционным позволяет на 1-2 порядка повысить чувствительность определения, доведя его до 10⁻⁵.

В некоторых случаях фотометрический метод может быть применён для одновременного определения в растворе в растворе нескольких ионов, хотя его возможности ограничены.

Очень ценно использование фотометрических методов для решения многих теоретических вопросов аналитической и физической химии.

Способность химического соединения, неорганического иона и органической группировки поглощать лучистую энергию определённых длин волн используется в фотометрическом анализе. Среди неорганических веществ сравнительно немного соединений, обладающих собственной окраской: это соединения марганца (VII), хрома (VI), меди (II) и др.

Каждое вещество обладает способностью поглощать лучистую энергию в виде квантов энергии, соответствующих определённым длинам волн. Линии или полосы поглощения располагаются в ультрафиолетовой, видимой или инфракрасной областях спектра. Эти полосы и линии могут быть использованы для качественного и количественного фотометрического анализа.

В фотометрическом анализе применяются реакции различных типов. Для определения неорганических компонентов чаще всего используют реакции образования (иногда - разрушения) окрашенных комплексных соединений. Большинство металлов и неметаллов способны к образованию различных комплексных соединений, в том числе окрашенных, или, во всяком случае, способны к взаимодействию с окрашенными комплексами. Поэтому область применения фотометрических методов анализа практически не имеет ограничений; в настоящее время известны достаточно простые фотометрические методы определения почти всех элементов или их соединений. Для фотометрического определения органических компонентов чаще всего используют реакции синтеза окрашенных соединений. Реакции синтеза удобно применять и для определения некоторых неорганических компонентов, например сульфидов или нитритов. Значительно реже применяют в фотометрическом анализе реакции окисления – восстановления. Ряд фотометрических методов основан на каталитическом эффекте. Чувствительность фотометрических методов, основанных на обычных реакциях образования окрашенных соединений, имеет естественный предел. Поэтому если необходимо значительное повышение чувствительности, определяемый компонент вводят в некоторую систему в качестве катализатора. В результате каждая частица определяемого компонента приводит к образованию большого количества частиц продукта реакции.

Таким образом, центральное место в фотометрическом анализе занимает химическая реакция. Время, затрачиваемое на анализ, чувствительность метода, его точность и избирательность зависят от выбора химической реакции и оптимальных условий образования окрашенного соединения. Правильное измерение светопоглощения имеет большое значение. Однако выбор того или другого способа измерения поглощения света обусловлен, как правило, не особенностями анализируемого материала или выбранной реакцией, а общими условиями работы той или другой лаборатории.

Приборы: поглощение света измеряют при помощи приборов с фотоэлементом. Такие приборы называют фотоэлектроколориметрами (ФЭК). В отличие от визуального способа, с помощью ФЭК можно непосредственно измерить ослабление интенсивности первоначального светового потока. Поэтому нет необходимости каждый раз готовить стандарт-

ный раствор. Обычно при работе с ФЭК перед выполнением анализов составляют калибровочный график по серии стандартных растворов. Калибровочным графиком пользуются для многих определений, что очень удобно для массовых однотипных анализов. Если поглощение света измеряют с помощью ФЭК, такой способ называют фотоколориметрическим анализом, наиболее совершенным, хотя и более сложным прибором является спектрофотометр. В спектрофотометре ослабление интенсивности светового потока измеряется также с помощью фотоэлементов. Однако в спектрофотометре имеется призма или дифракционная решётка, а также щель. Это позволяет выделить узкий участок спектра, именно тот, с которым «оптически реагирует» окрашенное соединение. Известно очень мало «серых веществ», поглощающих свет равномерно во всех участках спектра. Большинство же окрашенных веществ поглощает преимущественно какой-нибудь один участок спектра. Поэтому измерение при длине волны, соответствующей максимуму спектра поглощения, увеличивает чувствительность. Кроме того, облегчается определение одного окрашенного соединения в присутствии другого, иначе окрашенного; в частности, при работе со спектрофотометром значительно улучшаются результаты фотометрического определения с применением окрашенных реактивов.

Метод градуировочного графика.

В соответствии с законом Бугера – Ламберта – Бэра график в координатах $A - c$ должен быть линейен и прямая должна проходить через начало координат. Для построения такого графика достаточно одной экспериментальной точки. Однако градуировочный график обычно строят не менее чем по трём точкам, что повышает точность и надёжность определений. При отклонениях от закона Бугера – Ламберта – Бэра, т. е. при нарушении линейной зависимости A от c , число точек на графике должно быть увеличено. Применение градуировочных графиков является наиболее распространённым и точным методом фотометрических измерений. Основные ограничения метода связаны с трудностями приготовления эталонных растворов и учётом влияния так называемых третьих компонентов, т.е. компонентов, которые находятся в пробе, сами не определяют, но на результат влияют.

Аппаратура

В любой фотометрической аппаратуре различаются следующие основные узлы:

- источник света;
- монохроматизатор света;
- кюветы;
- узел определения интенсивности света.

Узел источника света состоит из собственного источника света, стабилизатора напряжения и в некоторых случаях контрольных приборов – амперметра и вольтметра для контроля постоянства силы тока и напряжения. В некоторых простейших конструкциях колориметров, например, КОЛ-52, фотометр ФМ и др., стабилизаторы и контрольные приборы отсутствуют. В качестве источников света в зависимости от используемой области спектра применяют различные приборы. Для получения света далёкой ультрафиолетовой области 220-230 нм используют водородную лампу или лампу накаливания для области ближнего ультрафиолета и видимой части спектра 320 – 800 нм. В иностранных спектрофотометрах для этой цели применяют вольфрамовые и дейтериевые разрядные лампы.

Для получения света видимой области спектра применяют обычные лампы накаливания. Для получения света инфракрасной области спектра применяют глобар-стержень из

карбида кремния или штифт Нернста – стержень из смеси окислов редкоземельных элементов. Эти стержни при накаливании их электрическим током до 1200 – 20000С испускают интенсивный поток инфракрасных лучей. При всех фотометрических измерениях необходим устойчивый поток световых лучей. Это обеспечивается в первую очередь стабильным режимом накаливания. Поэтому лучшие модели фотометрических приборов обязательно снабжены стабилизатором напряжения, налагаемого на источник лучистого потока. Контроль за работой стабилизатора целесообразно вести путём измерения силы тока, проходящего через осветитель, или напряжения, которое на него подаётся. В некоторых случаях, когда эти приборы отсутствуют в фабричных моделях, их подсоединяют дополнительно. Кроме того, за стабильностью работы осветителя можно наблюдать и при помощи узла определения интенсивности света.

Монохроматизация света может быть осуществлена при помощи:

- светофильтров
- призм
- дифракционных решёток.

Светофильтрами называются среды, способные пропускать лишь определённые области спектра. Обычно в фотоколориметрах используются в качестве светофильтров стёкла. Зная максимум поглощения вещества, можно выбрать такой светофильтр, который пропускал бы только лучи, поглощаемые раствором, и задерживал бы все остальные. Чаще всего удаётся только приблизительно выделить при помощи светофильтра нужную область спектра.

В некоторых конструкциях, например в монохроматоре СФ-9, применяется двойная монохроматизация. Сначала световой поток монохроматизируется при помощи кварцевой призмы, а затем более тонкая монохроматизация достигается при помощи дифракционной решётки. В узел монохроматизации входят также ряд линз для усиления пучка света, диафрагмы для выделения узкого пучка монохроматического света, зеркала и призмы для изменения направления светового луча и другие детали, не имеющие принципиального значения. Сюда же относятся механизмы для поворота призм и решёток. В некоторых конструкциях они связаны с самописцами для записи фототоков, благодаря чему в процессе измерения оптической плотности получают одновременно спектрофотометрическую кривую зависимости оптической плотности от длины волны.

Узел кювет наименее сложный по устройству. Кюветы должны быть изготовлены из материала, хорошо пропускающего лучи света, интенсивность которых измеряется. Для лучей видимой области спектра – это стекло, для ультрафиолетовых лучей – кварц. При работе с инфракрасными лучами применяют кюветы со стенками из плавленого хлорида серебра, часто вместо растворов исследуемых веществ применяют таблетки из этих веществ с бромидом калия. Кюветы бывают самых разнообразных форм: прямоугольные, цилиндрические, в виде пробирок, кюветы с быстрым удалением исследуемого раствора и другие.

Фотоумножители. Значительное повышение чувствительности фотоэлементов может быть достигнуто применением фотоумножителей. В этом приборе пучок света, попадая через окошко на катод 1, выбивает из него электроны, которые под влиянием наложенного напряжения отбрасываются на катод 2, выбивая из него новые электроны; возросшее число электронов попадает на катод 3 и так далее. В результате поток электронов в фотоумножителе сильно возрастает. Спектральная характеристика фотоумножителя зависит от природы катода, а чувствительность достигает 6000 – 10000 мкА/лм.

В узел оценки интенсивности светового потока входят также различного типа диафрагмы для ослабления светового потока (оптическая компенсация).

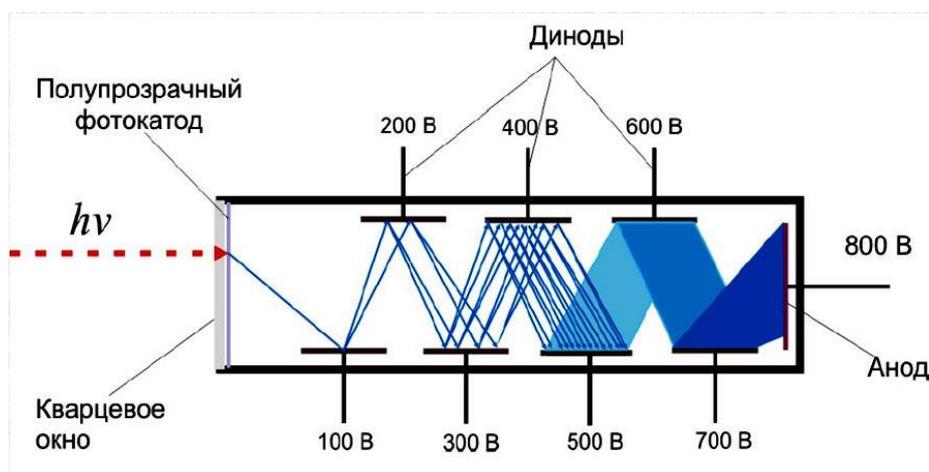


Рис.5. Фотоумножитель

Задание.

1. Ознакомится с содержанием работы.
2. Описать строение одного из приборов и принцип его действия (должны быть рисунки или фото). Приборы: спектрофотометр, монохроматор, фотоумножитель, фотоэлектроколориметр, сахариметр (поляриметр), люксметр.

Контрольные вопросы:

1. Понятие фотометрии и спектрофотометрии.
2. Спектральный анализ. Определение концентрации веществ при помощи фотоэлектрических приборов.
3. Сущность фотометрического метода анализа. Фотометрические свойства растворенного вещества.
4. Волновые характеристики света.
5. Виды фотометрических измерений.
6. Методы фотометрического анализа.