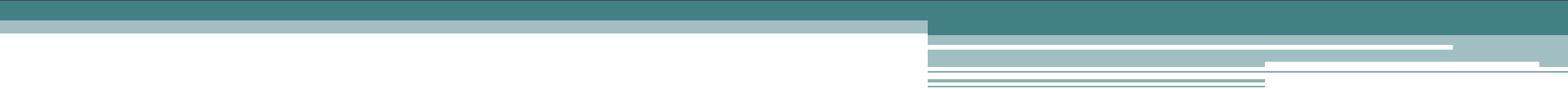


Инструментальные методы анализа



Общая характеристика инструментальных методов анализа

- *Инструментальные методы анализа* основаны на использовании зависимости между измеряемыми физическими свойствами веществ и их качественным и количественным составом. Поскольку физические свойства веществ измеряются с помощью различных приборов — «инструментов», то эти методы анализа называют также инструментальными методами.

Классификация инструментальных методов анализа

- Оптические методы основаны на измерении оптических свойств веществ.
- Хроматографические методы основаны на использовании способности различных веществ к избирательной сорбции.
- Электрохимические методы основаны на измерении электрохимических свойств систем.
- Радиометрические методы основаны на измерении радиоактивных свойств веществ.
- Термические методы основаны, на измерении тепловых эффектов соответствующих процессов.
- Масс-спектрометрические методы основаны на изучении ионизированных фрагментов («осколков») веществ.
- Применяются также и другие методы анализа (ультразвуковые, магнитохимические, пикнометрические и др.).

Достоинства инструментальных методов анализа

- Низкий предел обнаружения (1—КГ9 мкг) и малая предельная концентрация (до $\sim 10^{-12}$ г/мл) определяемого вещества.
- Высокая чувствительность, формально определяемая величиной тангенса угла наклона соответствующей градуировочной кривой, отражающей графически зависимость измеряемого физического параметра.
- Высокая селективность (избирательность) методов. Часто можно определять составные компоненты непосредственно в анализируемых смесях, без их разделения и без выделения отдельных компонентов.
- Малая продолжительность проведения анализов, возможность их автоматизации и компьютеризации.

Недостатки инструментальных методов анализа

- Иногда воспроизводимость результатов оказывается хуже, чем при использовании классических химических методов количественного анализа — таких, как гравиметрия и титриметрия.
- Погрешности определений с использованием физических и физико-химических методов анализа часто составляют около $\pm 5\%$ (а в ряде случаев — до $\pm 20\%$), в то время как в классическом химическом анализе (гравиметрия, титриметрия) они обычно не превышают $\pm(0,1—0,5)\%$.
- Сложность применяемой аппаратуры, ее высокая стоимость.

Оптические методы анализа

- Оптические методы анализа основаны на измерении оптических свойств вещества (испускание, поглощение, рассеяние, отражение, преломление, поляризация света), проявляющихся при взаимодействии электромагнитного излучения с веществом.

Классификация оптических методов анализа

1. По изучаемым объектам
2. По характеру взаимодействия электромагнитного излучения с веществом.
3. По области исполняемого электромагнитного спектра.
4. По природе энергетических переходов.

Методы адсорбционного анализа

- Колориметрия
- Фотоэлектроколориметрия
- Спектрофотометрия.

Колориметрия

- Метод основан на визуальном сравнении окраски жидкостей.
- В большинстве случаев в колориметрии не требуется строгая выполнимость основного закона светопоглощения.
- При проведении колориметрических измерений используют несложные приборы: стеклянные колориметрические пробирки, стеклянные цилиндры с кранами, колориметры, фотометры.
- Колориметрию применяют в биохимии (например, при определении гемоглобина в крови), в фармации при определении окраски жидкостей, содержания примесей свинца и других тяжелых металлов, реже — для определения рН растворов по окраске соответствующих кислотно-основных индикаторов.

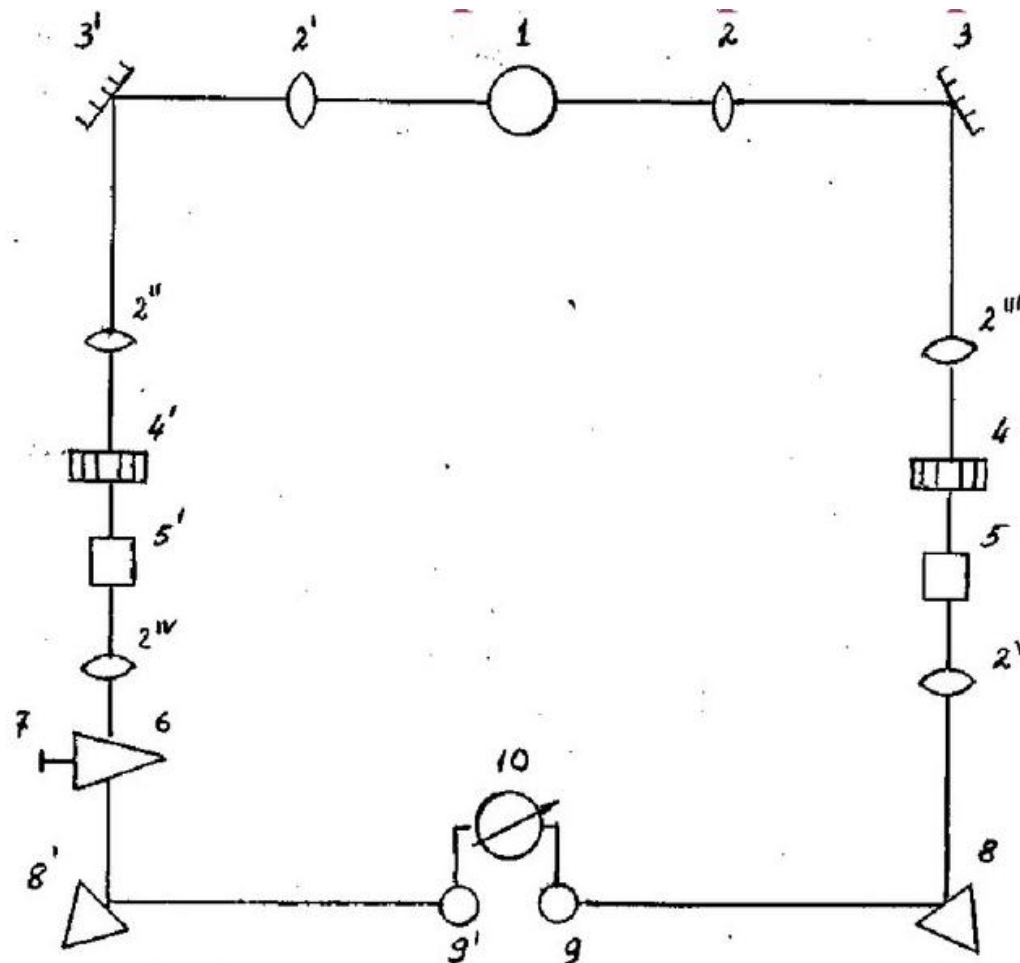
Фотоколориметрия

Метод основан на измерении интенсивности немонахроматического светового потока, прошедшего через анализируемый раствор, с помощью фотоэлементов в фотоколориметрах и в фотоэлектроколориметрах. Световой поток от источника излучения (обычно — лампы накаливания) проходит через светофильтр, пропускающий излучение лишь в определенном интервале длин волн, через кювету с анализируемым раствором и попадает на фотоэлемент, преобразующий световую энергию в фототок, регистрируемый соответствующим прибором. Чем больше светопоглощение анализируемого раствора (т.е. чем выше его оптическая плотность), тем меньше энергия светового потока, попадающего на фотоэлемент.

Фотоколориметрия

- Метод обладает сравнительно высокой чувствительностью и хорошей воспроизводимостью, селективностью, прост по выполнению измерений оптической плотности или пропускания, использует относительно несложную аппаратуру. Однако немонохроматичность регистрируемого светового потока несколько понижает точность и воспроизводимость аналитических измерений.
- Фотоэлектроколориметрия получила широкое распространение в аналитической практике, например, при анализе таких лекарственных препаратов, как диэтилстильбэстрол, левомецетин, ментол, новокаин, пилокарпина гидрохлорид, рутин, стрептомицин, этакридина лактат.

Схема работы фотоэлектроколориметра



- 1 - источник света; 2 – фокусирующие линзы; 3, 3' - плоские зеркала; 4, 4' - светофильтр;
 5 - кювета с анализируемым раствором; 5' - кювета с раствором сравнения;
 6 - оптический клин; 7 - отсчетное устройство; 8, 8' - призмы; 9, 9' - фотоэлементы;
 10 - регистрирующий прибор.

Фотоэлектроколориметры



Спектрофотометрия

- Метод является наиболее совершенный среди методов абсорбционного молекулярного анализа, основан на использовании специальных спектральных приборов — спектрофотометров, позволяющих регистрировать световые потоки в широком интервале изменения длин волн от 185 нм до 1100 нм, т.е. в УФ, видимой и ближней ИК области спектра, и обеспечивающих высокую степень монохроматичности света (0,2—5 нм), проходящего через анализируемую среду.

Спектрофотометрия

В большинстве спектрофотометров, применяемых в аналитической практике, монохроматизация светового потока осуществляется за счет использования диспергирующих (разлагающих свет в спектр) элементов — призм или дифракционных решеток. Разработаны различные конструкции спектрофотометров, работающих как по однолучевой (одноканальной), так и по двухлучевой (двухканальной) схеме.

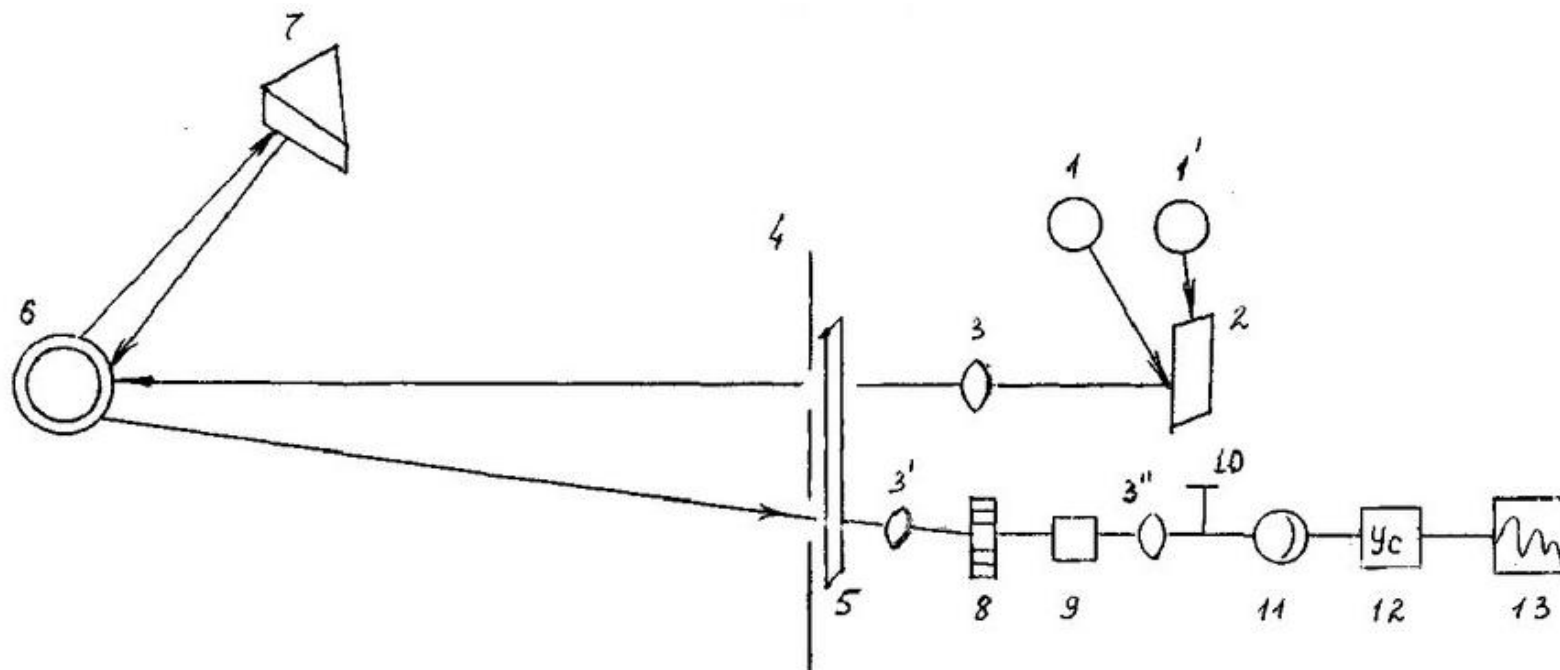
Спектрофотометрия

- Разработаны различные приемы спектрофотометрии — прямая (непосредственная), дифференциальная, производная спектрофотометрия, спектрофотометрическое титрование.
- Концентрацию определяемого вещества в анализируемом растворе при спектрофотометрических измерениях находят, как и в фотоэлектроколориметрии, с использованием либо основного закона светопоглощения, либо градуировочных графиков.

Спектрофотометрия

- Спектрофотометрические методы обладают, по сравнению с фото-электроколориметрическими, большей точностью и чувствительностью, позволяют проводить анализ многокомпонентных систем без разделения компонентов, определять вещества, не поглощающие в видимой области спектра (но имеющие полосы поглощения в УФ диапазоне). Относительные ошибки спектрофотометрических определений не превышают $\pm 2\%$.
- В отличие от фотоколориметрии и фотоэлектроколориметрии, спектрофотометрия позволяет не только проводить измерение оптической плотности при фиксированной длине волны, но и получать спектры поглощения в широком спектральном диапазоне.

УФ-спектрофотометр



- 1- лампа накаливания; 1'- дейтериевая лампа; 2- плоское зеркало;
3- фокусирующие линзы; 4- диафрагма; 5 – кварцевое
защитное стекло; 6 - зеркальный объектив; 7 – монохроматор;
8 - светофильтр; 9 - кювета; 10 – шторка; 11 – фотоэлементы;
12 - усилитель; 13 - регистрирующий прибор.

Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасная спектроскопия изучает взаимодействие инфракрасное излучение с веществами

При пропускании инфракрасного излучения через вещество происходит возбуждение колебательных движений молекул или их отдельных фрагментов.

При этом наблюдается ослабление интенсивности света, прошедшего через образец. Однако поглощение происходит не во всём спектре падающего излучения, а лишь при тех длинах волн, энергия которых соответствует энергиям возбуждения колебаний в изучаемых молекулах.

Следовательно, длины волн (или частоты), при которых наблюдается максимальное поглощение ИК-излучения, могут свидетельствовать о наличии в молекулах образца тех или иных функциональных групп и других фрагментов, что широко используется в различных областях химии для установления структуры соединений.

Диапазон ИК-волн

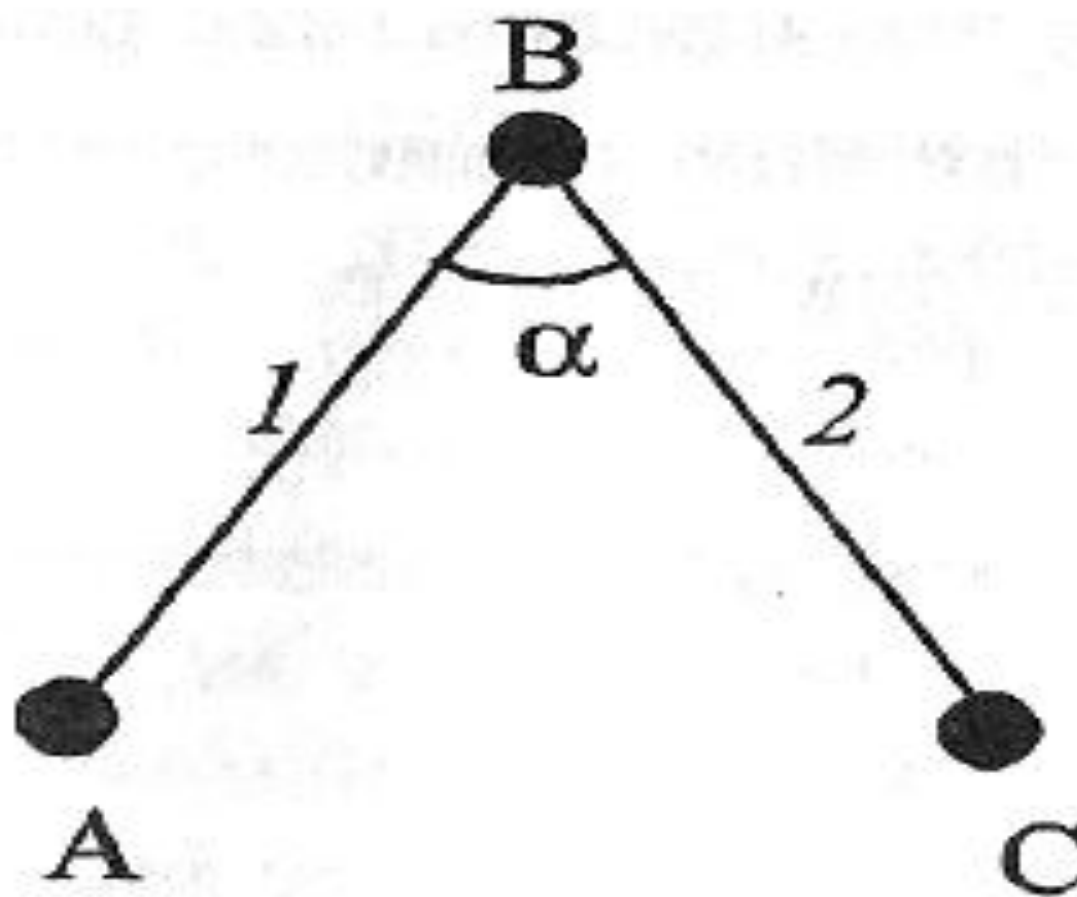


- Инфракрасная область спектра подразделяется на несколько диапазонов согласно применяемым оптическим материалам:
1. **Область 0,8 – 2 мк** – ближняя инфракрасная область. **Оптика** – стекло или кварц. **Источники излучения** – лампа накаливания и тепловые источники. Приемники излучения – на основе датчиков фотосопротивления, термоэлементы и болометры (приемник теплового излучения).
 2. **Область 2 - 40 мк** – фундаментальная инфракрасная область. Используется солевая оптика: LiF (до 6 мк); CaF₂ (до 9 мк); NaCl (до 15 мк); KBr (до 27 мк); CsY (до 40 мк). **Источником излучения** служат силовые стрелы, **приемником излучения** – термоэлементы, болометры, оптико - акустические приемники.
 3. **Область до 200 мк** – далекая инфракрасная область. Исследуется при помощи дифракционных решеток. Свое развитие метод приобрел лишь в последние годы. Дифракционные решетки могут быть использованы по всему диапазону оптических спектров. Для разных областей применяются решетки с различным количеством штрихов на 1 см: 2000 - 12000 шт/см. Видимая область – 1000 шт/см. Для далекой инфракрасной области от 80 до 300 шт/см.

ИК - спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния

- Колебаниям **двухатомной молекулы** соответствует дискретный набор состояний и соответствующих им энергетических уровней. Для решения задачи о происхождении колебательного спектра двухатомной молекулы необходимо знать зависимость ее потенциальной энергии от межъядерного расстояния.

- **В многоатомной молекуле** все ядра совершают сложные колебательные движения. Потенциальную энергию такой молекулы приближенно можно представить в виде суммы потенциальных энергий связей и валентных углов и в гармоническом приближении описать набором силовых постоянных, характеризующих жесткость связей, валентных углов и учитывающих их взаимодействие. Например, нелинейную трехатомную молекулу ABC можно описать набором из шести силовых постоянных: связей 1 и 2, валентного угла α (или деформационной силовой постоянной), взаимодействия связей 1 и 2, взаимодействия связей 1 и 2 с валентным углом α . Это позволяет сложное колебательное движение многоатомной молекулы представить в виде суперпозиции так называемых нормальных колебаний, при которых все ядра молекулы колеблются с одинаковой частотой и фазой, а ее центр масс остается неизменным.
- Число нормальных колебаний соответствует числу колебательных степеней свободы в молекуле.



Нелинейная трехатомная
молекула ABC

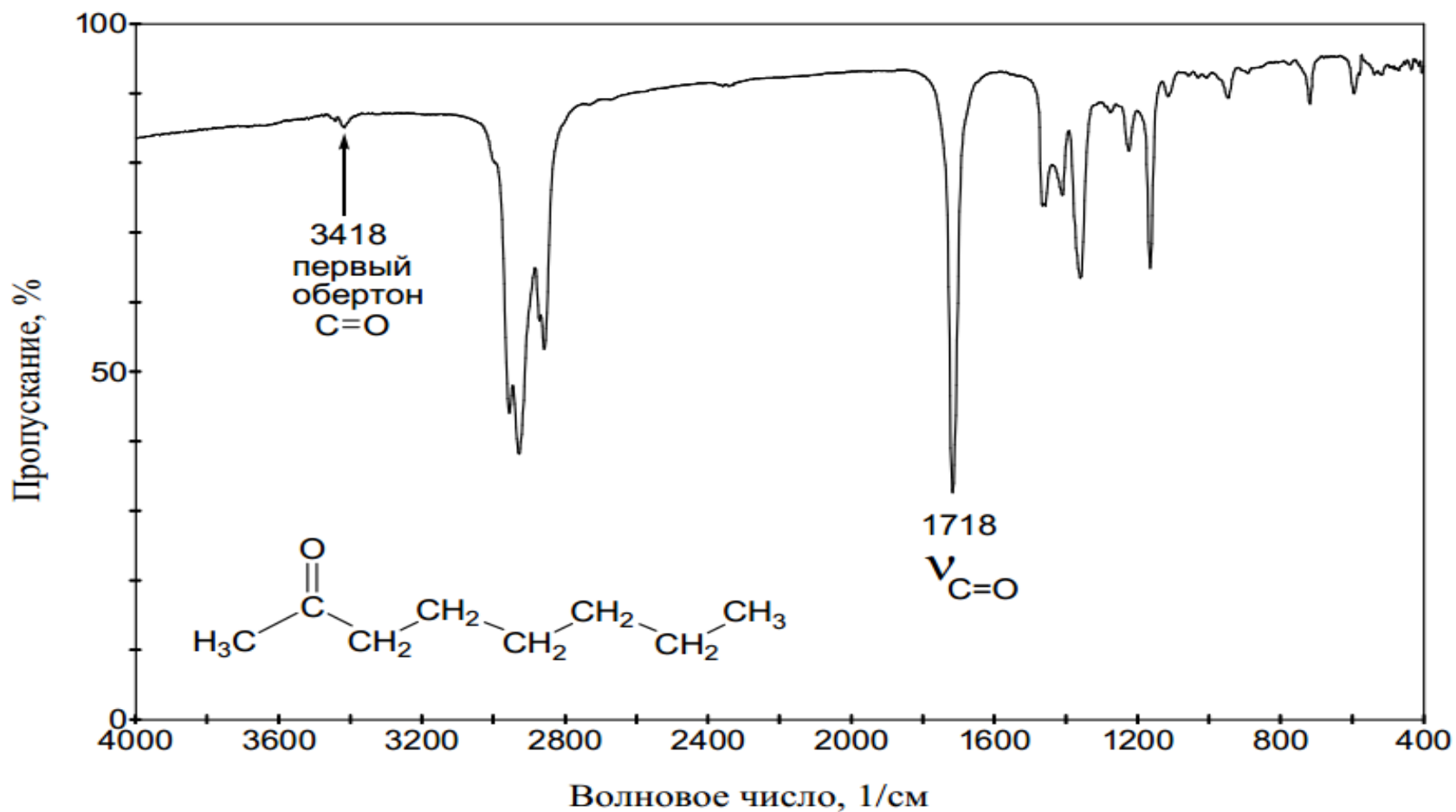
Энергия каждого нормального колебания квантована и выражается формулой, отвечающей энергии гармонического осциллятора, а полная колебательная энергия многоатомной молекулы равна сумме энергий ее нормальных колебаний:

$$E = \sum_{i=1}^{\rho} E_i = h \sum_{i=1}^{\rho} \nu_{0i} \left(\nu_i + \frac{1}{2} \right),$$

где E_i и ν_{0i} — энергия и частота i -го нормального колебания; ρ — число нормальных колебаний. Согласно правилу отбора в колебательном спектре многоатомной молекулы должны проявляться лишь частоты нормальных колебаний ν_{0i} , отвечающие переходам $\Delta \nu_i = \pm 1$.

- Реальные колебания в большей или меньшей степени ангармоничны, и не отвечают уравнению. В результате ангармоничности в колебательном спектре двухатомной молекулы помимо полосы с частотой ν_0 , называемой основной, или фундаментальной, появляются полосы обертонов: $\sim 2\nu_0$ (первый обертон), $\sim 3\nu_0$ (второй обертон) и т. д., а в спектре многоатомной молекулы в месте с полосами нормальных колебаний ν_{0l} и их обертонов ($\sim 2\nu_{0l}$, $\sim 3\nu_{0l}$ и т. д.) присутствуют полосы составных частот ($\nu_{0l} \pm \nu_{0j}$).

Пример ИК-спектра



Регистрация ИК-спектров

- Современные спектрометры позволяют регистрировать ИК-спектры газообразных, жидких и твердых образцов. Для получения ИК-спектра органического или природного соединения необходимо всего от 1 до 10 мг вещества. Регистрация ИК-спектров осуществляется в кюветах изготовленных из бромида калия KBr или хлорида натрия NaCl – материалов, не поглощающих ИК-излучение в исследуемом диапазоне. ИК-спектры принято записывать в виде зависимости пропускания ИК-излучения (%) от волнового числа $\nu = 1/\lambda(\text{см}^{-1})$.
- В большинстве случаев ИК-спектры органических и природных соединений регистрируют либо в виде растворов веществ в хлороформе CHCl_3 , четыреххлористом углероде CCl_4 , сероуглероде CS_2 , либо в виде твердых прозрачных таблеток, полученных прессованием под давлением мелко размолотой смеси вещества с бромидом калия. Иногда используют метод съемки ИК-спектра вещества в виде мелко растертой суспензии в вазелиновом или минеральном масле. В случае регистрации ИК-спектров соединений в растворах или суспензиях необходимо вычитать полосы поглощения растворителей или суспендирующей среды. При интерпретации ИК-спектров веществ, полученных в растворах в CHCl_3 и CCl_4 , нужно учитывать, что в зонах собственного поглощения этих растворителей отнесение линий спектра может быть неоднозначным.

Принцип работы спектральных приборов

Разложение излучения сложного состава

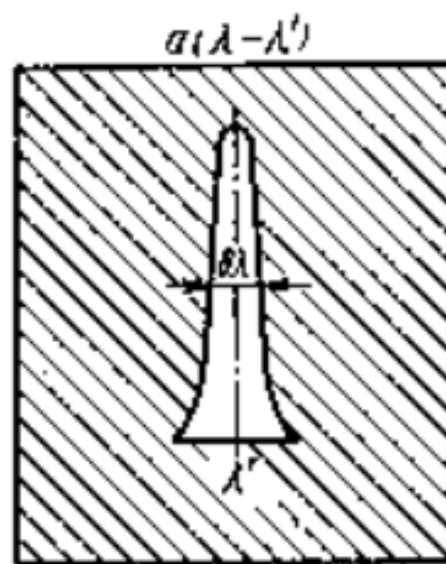
осуществляется двумя методами:

Первый метод - **пространственное разделение спектра**, или селективная фильтрация, второй — **селективная модуляция**.

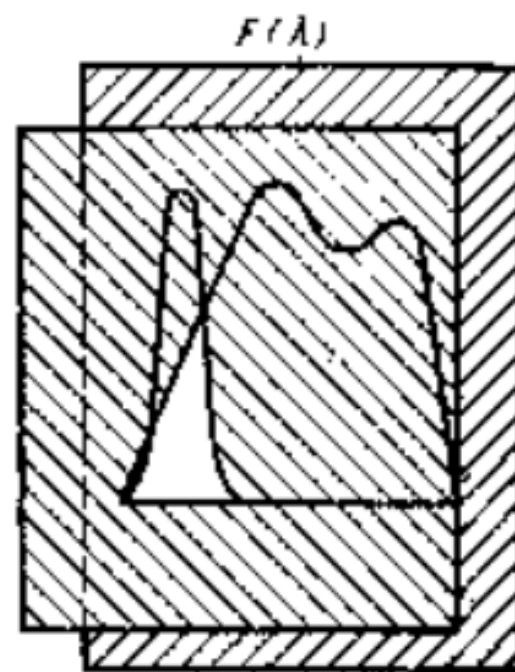
Несмотря на принципиальное различие обоих методов, можно представить работу спектрального прибора следующим образом. Пусть имеется исследуемое спектральное распределение (рис. а), описываемое функцией $f_u(\lambda)$. Спектральный прибор, разлагающий и регистрирующий это распределение, можно характеризовать некоторой функцией $f_a(\lambda - \lambda_i)$, которая описывает способность спектрального прибора выделять узкие участки спектра с шириной $\delta\lambda$ (рис. б) и называется аппаратной функцией или функцией пропускания спектрального прибора. Из понятия аппаратной функции ясно, что чем меньше ее ширина, тем точнее будет измерена спектральная линия или полоса и тем более тонкая структура спектра может быть исследована



a)



б)



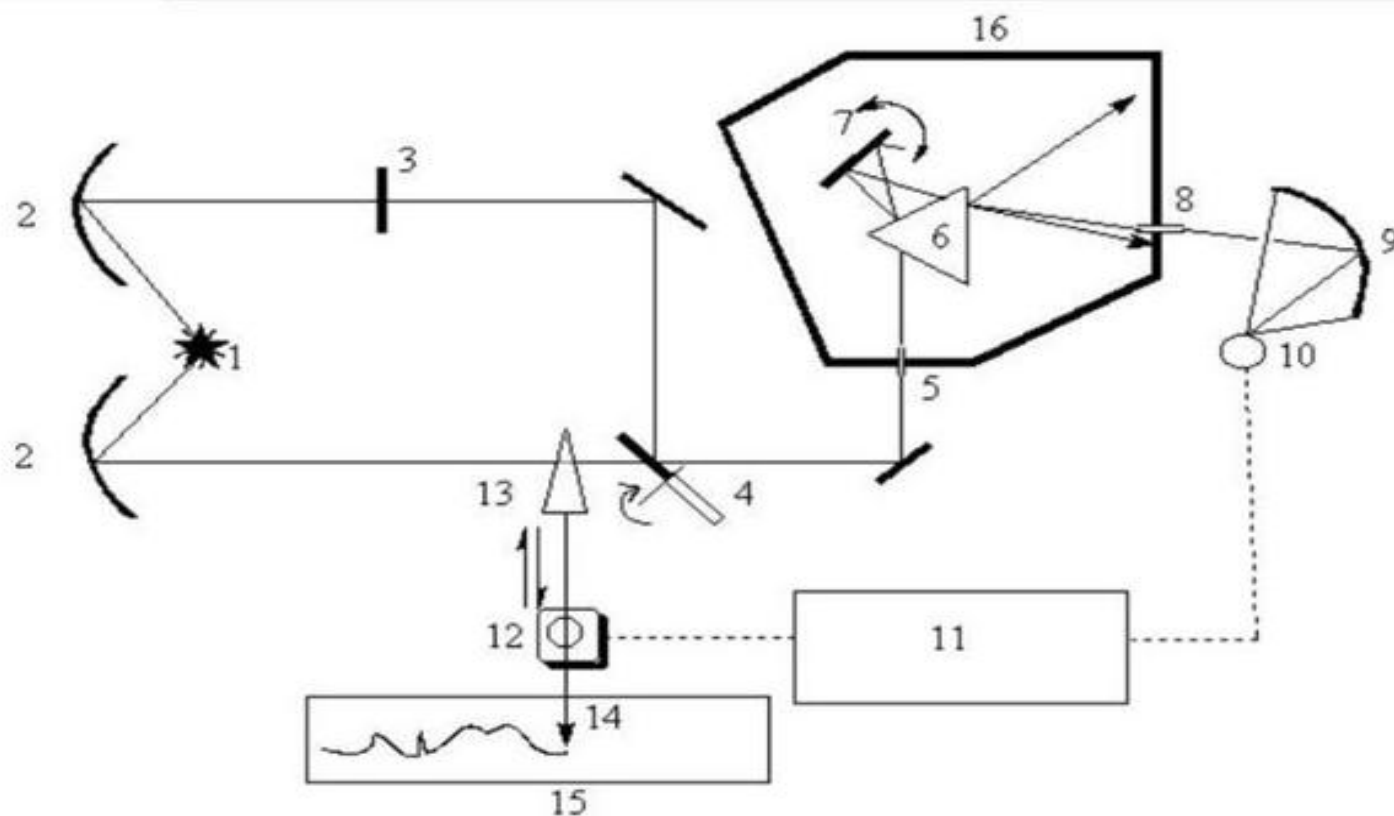
в)

Иллюстрация принципа работы спектрального прибора

- Процесс измерения спектров сводится к следующему. Исследуемое излучение со спектральным распределением $F(\lambda)$ направляется на спектральный селективный фильтр или спектральный селективный модулятор. В первом случае селективный фильтр выделяет интервал $\delta\lambda$ в окрестности каждой λ_i и перестраивается во времени по закону $\lambda_i(t)$. Это называется сканированием спектра. На приемник приходят спектральные компоненты $(\delta\lambda)$. Электрический сигнал регистрирующего устройства дает функцию $F(t)$ или $F(\lambda)$, т.е. наблюдаемый спектр (рис. в).

Во втором случае, т.е. в случае со спектральной селективной модуляцией на фотоприемник одновременно приходит излучение на многих длинах волн λ_i . Это излучение модулируется разными частотами f_i (для каждой λ_i своя $f_{\text{модул.}}$). На фотоприемнике потоки Φ_i складываются и образуют сложный электрический сигнал. Спектр электрического сигнала несет информацию о спектре исследуемого излучения.

Оптическая схема двух лучевого ИК спектрометра



Оптическая схема двух лучевого ИК спектрометра

1. Источник излучения.
2. Фокусирующие зеркала.
3. Образец.
4. Вращающееся секторное зеркало.
5. Входная щель монохроматора.
6. Призма из монокристалла (NaCl, LiF, KBr).
7. Зеркало Литтрова.
8. Выходная щель монохроматора.
9. Фокусирующее зеркало.
10. Приемник излучения.
11. Усилитель сигнала.
12. Электродвигатель.
13. Измерительная диафрагма.
14. Перо самописца.
15. Диаграммная лента.
16. Термостатированный корпус монохроматора.

Выпуск двухлучевых ИК спектрометров прекращен полностью.

- Устройство приборов определяет и такую характеристику спектра, как разрешение. Разрешением называется расстояние между двумя соседними пиками (полосами) при котором на приборе они записываются в виде двух максимумов. (См. рис.). Существует, критерий Релея, согласно которому два пика в спектре являются разрешенными если, полуширина каждого пика меньше, чем расстояние между максимумами.
- Полуширина пика определяется расстоянием между правым и левым крылом пика при интенсивности равной половине интенсивности в максимуме (спектры должны быть представлены в шкале оптической плотности). Полуширина непосредственно связана с величиной спектральной щели спектрометра (выходная щель). Чем шире щель, тем ниже разрешающая способность спектрометра. Но с уменьшением щели уменьшается регистрируемый сигнал и падает отношение сигнал-шум.

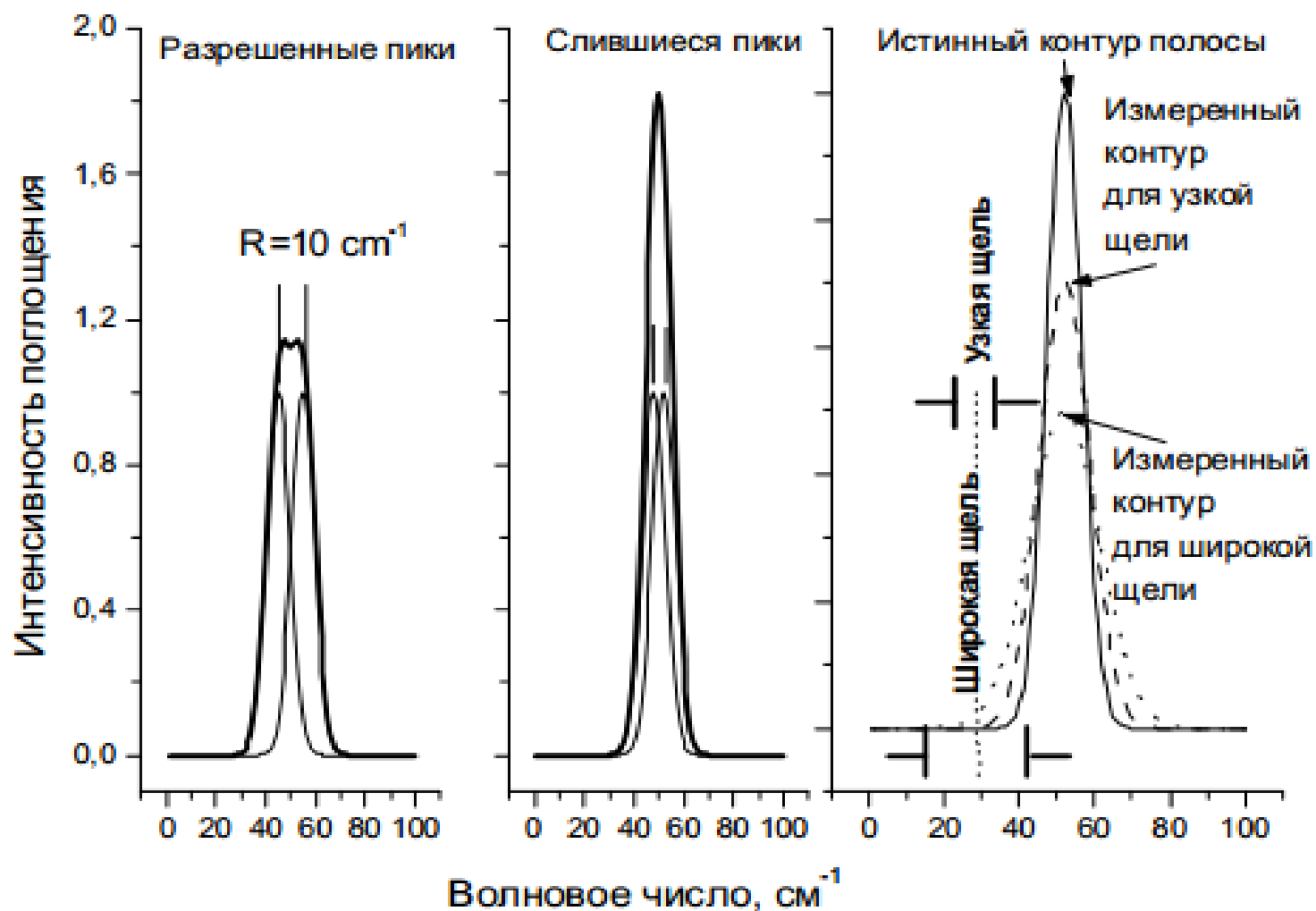


Иллюстрация понятия разрешения в оптических спектрах, снятых на двухлучевых спектрометрах.

Фурье-ИК спектроскопия

- Наиболее широко применяемая в настоящее время методика спектрального анализа в инфракрасной (ИК) области – Фурье-ИК спектроскопия – имеет некоторые специфические особенности, не всегда известные специалистам, привыкшим к использованию стандартных дифракционных приборов. Одна из основных причин этого заключается в том, что здесь формирование спектрального контура происходит не в результате прямой установки ширины щелей, скорости сканирования и других привычных физических параметров, а требует применения математических преобразований, таких, как Фурье-преобразование, фазовая коррекция и аподизация, которые могут затруднять понимание Фурье-ИК методики.
- В Фурье спектрометрах спектр получают, с использованием интерферометра Майкельсона схема, которого представлена на рисунке.

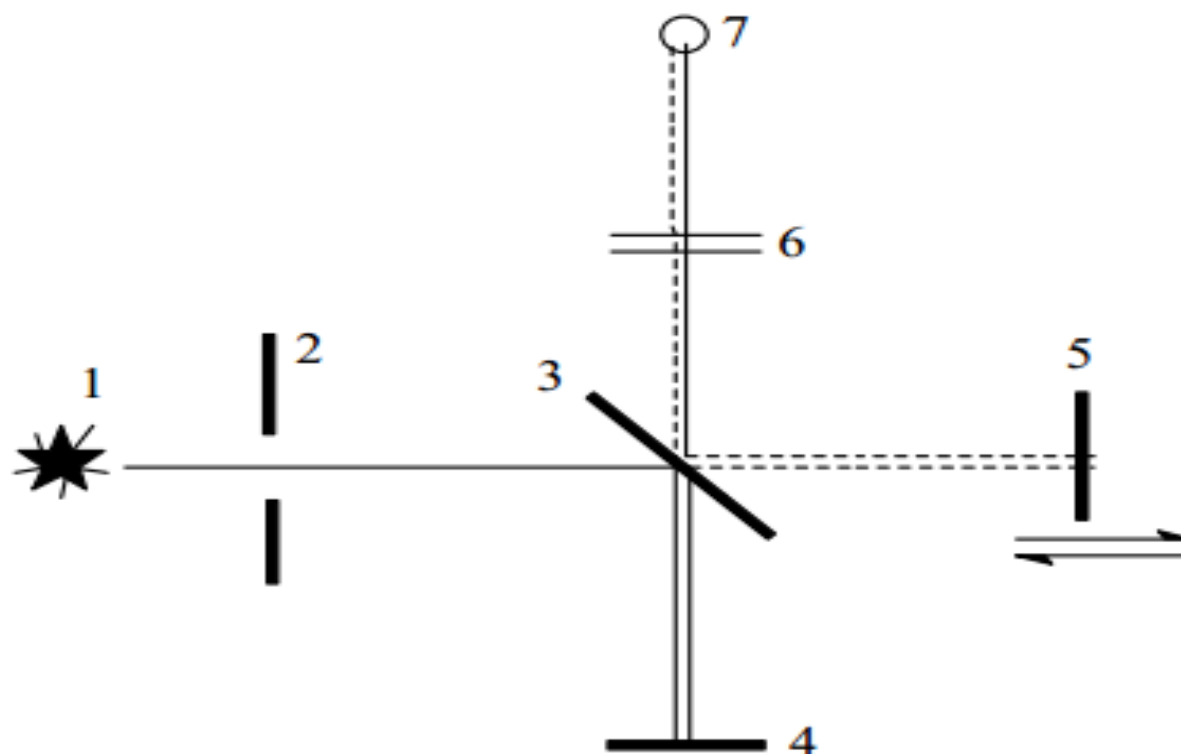


Схема Фурье ИК спектрометра.

1. Источник излучения.
2. Аппертурная диафрагма.
3. Светоделитель.
4. Неподвижное зеркало.
5. Подвижное зеркало.
6. Образец.
7. Приемник излучения.

Методики подготовки образцов и способы измерения спектров

- В настоящее время в ИК спектроскопии используются различные методики измерения спектров растворов, газов, порошков и адсорбированных на них молекул и следовательно разные способы подготовки образцов для измерений. Эти методики можно разделить на три группы.
- Первая группа – включает в себя наиболее старые методы – методы пропускания (Transmittance mode).
- Вторая группа измерения спектров – методики НПВО или ATR (нарушенное полное внутренне отражение).
- Третья группа – методики диффузного отражения (DRIFT).

Фурье-спектрометр Varian 660 - IR

- Одним из лидеров в производстве высококачественных Фурье-спектрометров является компания Varian (с 2010 года Agilent Technologies). На рис. изображен ИК Фурье-спектрометр Varian 660-IR со следующими основными

характеристиками:

- 1. Стандартный спектральный диапазон: $7900\text{--}375\text{ см}^{-1}$ ($\sim 1.27\text{ -- }27\text{ мкм}$)
- 2. Максимальный спектральный диапазон: $50000\text{--}20\text{ см}^{-1}$ ($\sim 0.2\text{ -- }500\text{ мкм}$)
- 3. Спектральное разрешение: 0.07 см^{-1}
- 4. Соотношение сигнал/шум (peak-to-peak): 10 000:1 (при 5-секундном измерении)
- 5. Высокосветосильный 60-ти градусный интерферометр Майкельсона
- 6. Выходы внешнего пучка для присоединения выносных приставок - ТГА/ИК, Рамановской приставки, ИК-микроскопов, выносного экспериментального модуля, систем матричного детектирования, РЕМ-IRRAS, эмиссионных экспериментов



Фурье-спектрометр «Varian 660-IR»

- Схема (рис.) Фурье-спектрометра Varian 660-IR включает в себя: 1 – источник ИК излучения, 2 – гелий-неоновый лазер, 3 – система прецизионного перемещения подвижного зеркала, 4 – 60° интерферометр Майкельсона, 5 – аттенюатор с программным управлением, 6 – приемник ИК излучения, 7 – место установки исследуемого объекта, 8 – АЦП (24 bit 600 kHz Delta-Sigma), 9 – место хранения сменных светоделительных пластинок. Также присутствуют отверстия для спектрального анализа внешнего излучения.

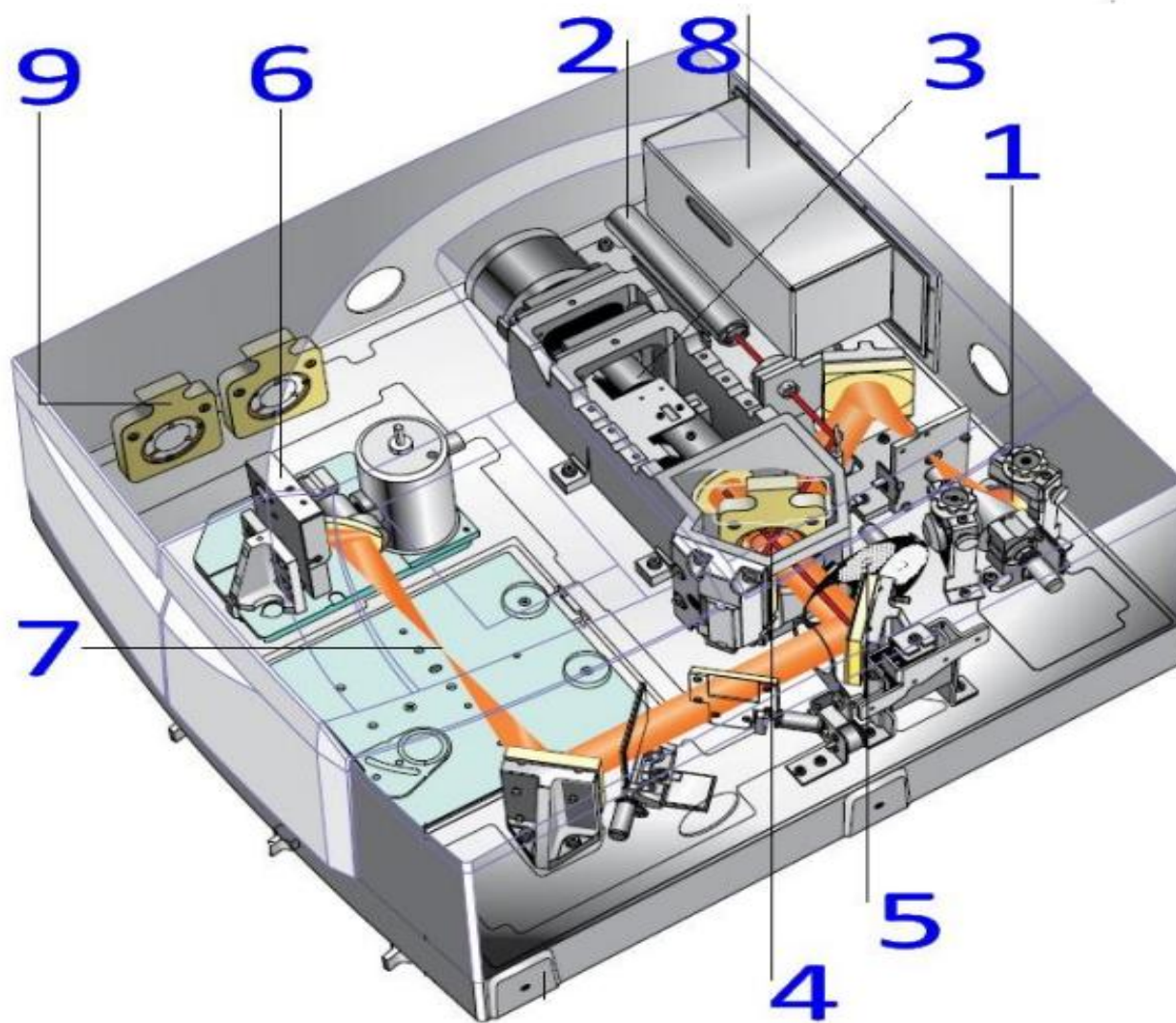
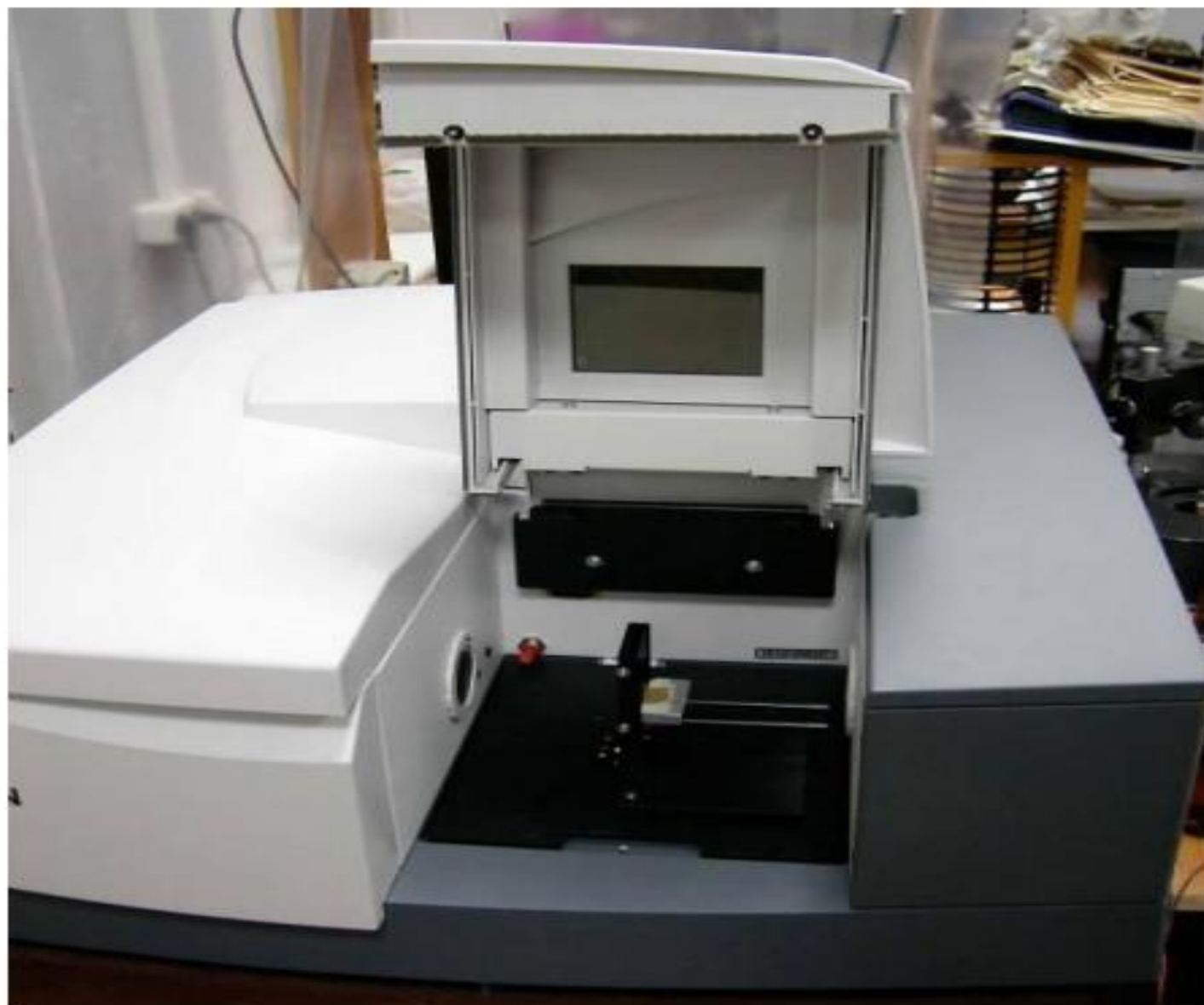


Схема ИК Фурье-спектрометра «Varian 660 - IR»

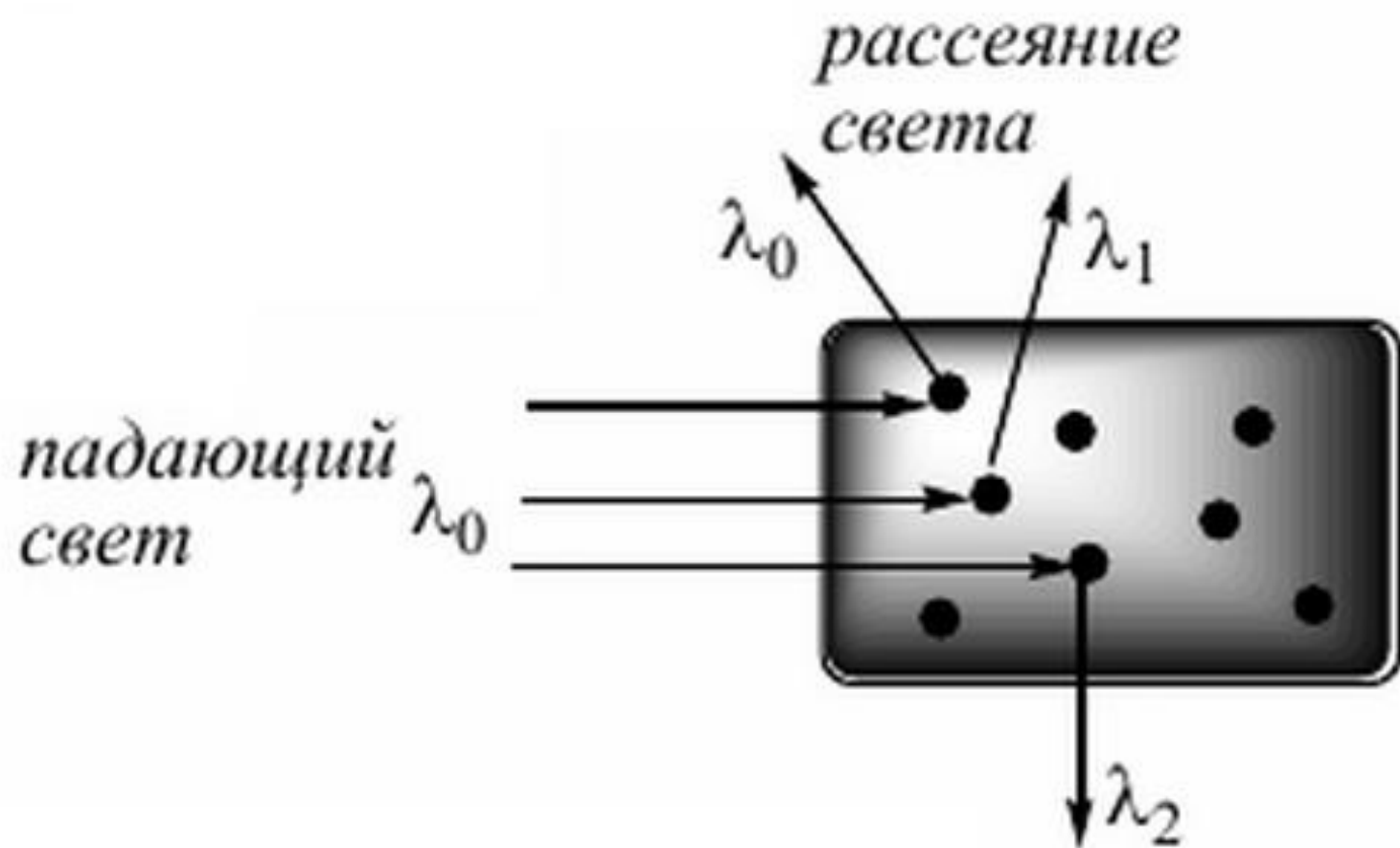


Отсек для установки исследуемых образцов

СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ (РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ)

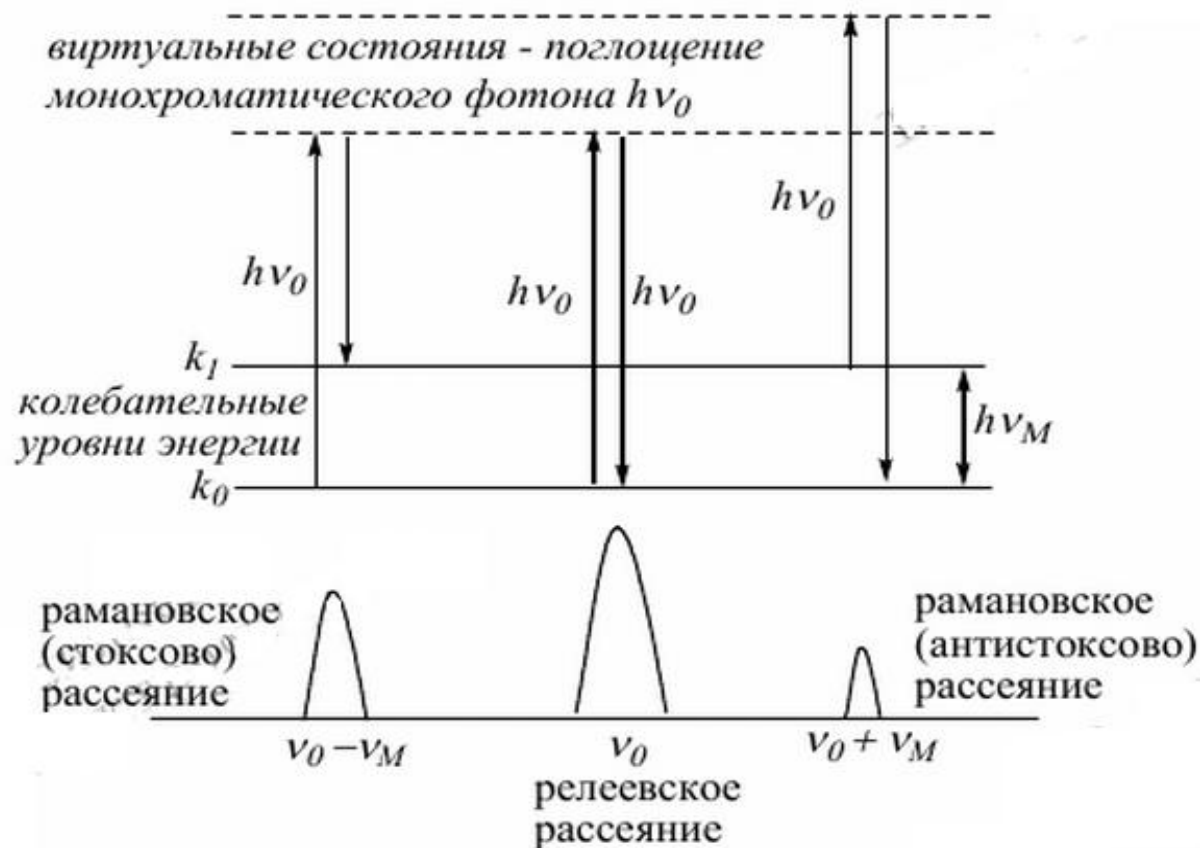
- Рассеяние света – совокупность физических явлений (отражение, преломление, дифракция и др.), которые влияют на направление распространения света в веществе и могут изменять длину волны света.
- Типы рассеяния света:
 1. Эластичное (упругое) релеевское – без изменения длины волны света;
 2. Неэластичное (неупругое) рамановское – с изменением длины волны света.

Дж. В.С. Релей (1842-1919) – английский физик.
Ч. В. Раман (1888-1970) – индийский физик.



Рамановское рассеяние

Рамановское рассеяние изменяет длину волны падающего света вследствие взаимодействия света с колебательными квантами рассеивающей молекулы.



- **Стоксова рамановская линия** – переход молекулы с нижнего на верхний колебательный уровень в результате поглощения и рассеяния кванта света. **Антистоксова рамановская линия** – переход молекулы с верхнего на нижний колебательный уровень. Интенсивность антистоксовых линий мала, т.к. вероятности перехода с верхних на нижние колебательные уровни малы, вследствие больших заселенностей нижних уровней. В практике спектроскопии комбинационного рассеяния используют стоксовы линии.

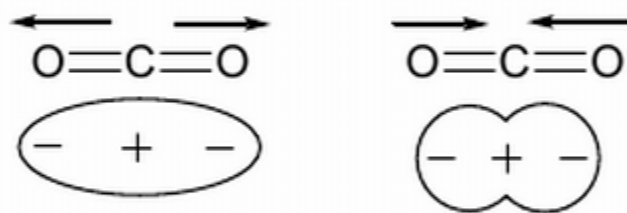
Сравнение рамановского рассеяния и инфракрасной спектроскопии

В спектроскопии комбинационного рассеяния являются активными колебания связей, при которых происходит изменение поляризуемости (α) связи.

В ИК спектроскопии – изменение дипольного момента (μ) связи.

Колебания молекулы CO_2

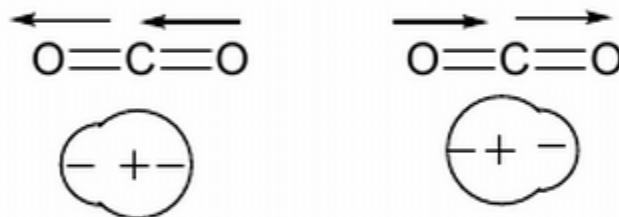
симметричное валентное колебание



есть изменение поляризуемости α –
КР активно

нет изменения дипольного момента μ –
ИК не активно

асимметричное валентное колебание



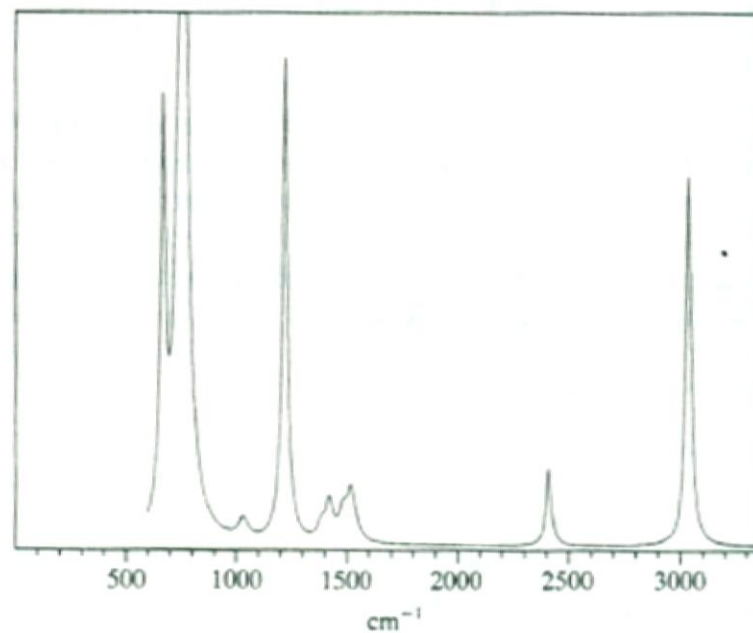
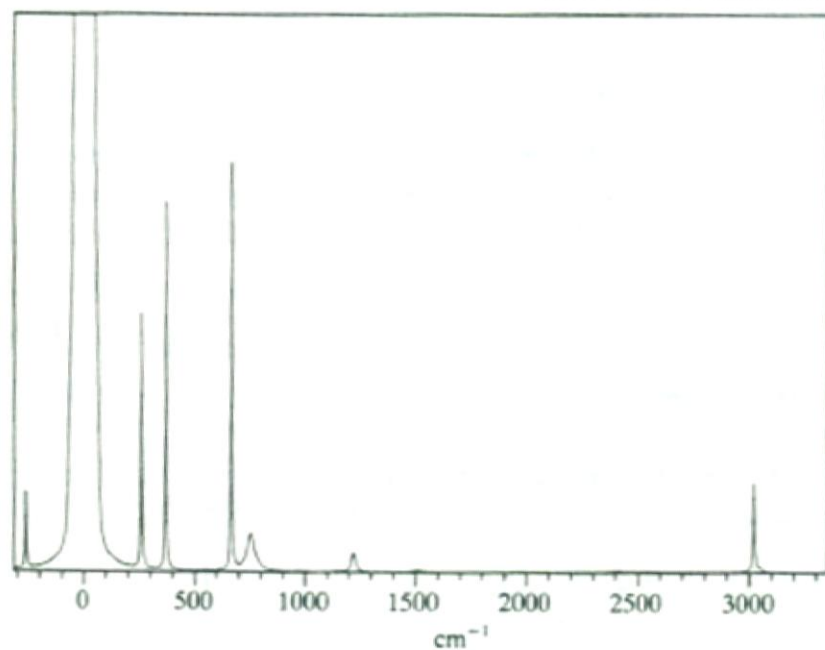
нет изменения поляризуемости α –
КР не активно

есть изменение дипольного момента μ –
ИК активно

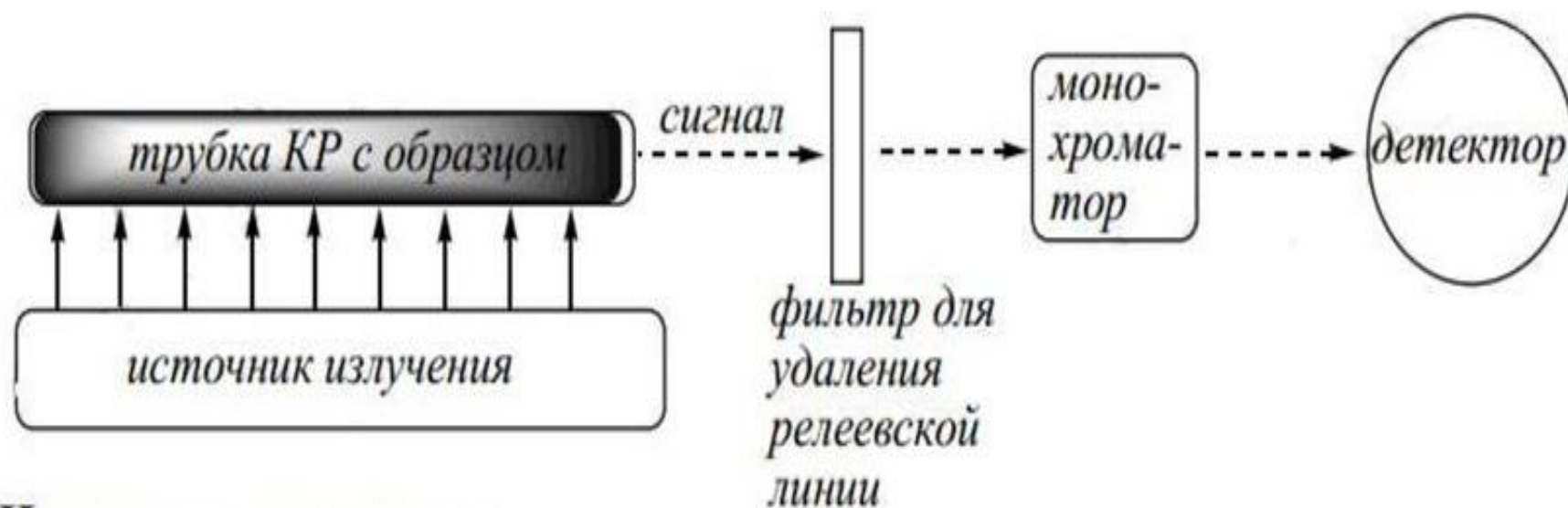
ИК- спектроскопия и КР – взаимодополняющие друг-друга методы!

Колебания связей проявляются в обоих спектрах, но с разной интенсивностью

Примеры ИК-спектров и КР- спектров.



Блок-схема спектрометра КР



Области применения спектроскопии рамановского рассеяния

1. В химии – идентификация химических веществ.
2. В биологии и медицине – изучение строения белков, полипептидов, липидов, олигосахаридов.
Клинические исследования биотканей организмов.
3. Анализ пищевых продуктов и медицинских препаратов, не вскрывая прозрачную полимерную упаковку (такие упаковки имеют слабый спектр КР).
1. В технике анализ композиционных и керамических материалов, искусственных алмазов и пр.

Количественный фотометрический анализ

- **Условия фотометрического определения.**

Для получения оптимальных результатов при фотометрических измерениях предварительно проводят фотометрическую реакцию (если это необходимо), подбирают аналитическую длину волны, концентрацию измеряемого раствора, толщину поглощающего слоя, раствор сравнения (нулевой раствор).

Нахождение концентрации определяемого вещества.

- Метод градуировочного графика
- Метод одного стандарта
- Определение концентрации по молярному и удельному коэффициенту погашения
- Метод добавок стандарта

Дифференциальная спектрофотометрия

- Если светопоглощение анализируемого раствора измеряют по отношению к среде сравнения (раствор сравнения, диафрагма, оптический клин), оптическая плотность A которой существенно больше нуля, то такой спектрофотометрический метод называют дифференциальной спектрофотометрией.
- Одно из основных достоинств дифференциальной спектрофотометрии состоит в уменьшении ошибки спектрофотометрических определений. Поэтому дифференциальную спектрофотометрию иногда называют прецизионной спектрофотометрией.

Дифференциальная спектрофотометрия

- Среди различных вариантов дифференциальной спектрофотометрии в аналитической практике распространен простой способ, когда оптическую плотность анализируемого раствора измеряют по отношению к раствору сравнения, содержащему то же определяемое вещество, что и анализируемый раствор, но с несколько меньшей концентрацией. В этом случае измеряемая относительная оптическая плотность A_x равна разности оптической плотности анализируемого раствора и оптической плотности A_0 раствора сравнения.

Фотометрическое титрование

- Метод основан на определении конца титрования по резкому изменению светопоглощения титруемого раствора в точке эквивалентности или вблизи ее. Титрование проводят, последовательно измеряя светопоглощение титруемого раствора при прибавлении к нему титранта при аналитической длине волны, соответствующей максимуму в спектре поглощения либо титруемого вещества, либо титранта, либо продукта титриметрической реакции (безындикаторное титрование), либо прибавленного индикатора (индикаторное титрование).

Фотометрическое титрование

- Метод обладает селективностью, большей чувствительностью по сравнению с другими титриметрическими методами, более высокой точностью, чем непосредственная фотометрия растворов с постоянной концентрацией, позволяет использовать реакции с не очень высокими константами равновесия при температуре титрования и малостойкими продуктами реакции, проводить определение при длине волны, при которой поглощают и другие компоненты раствора (поскольку конец титрования фиксируется по изменению светопоглощения, а не по абсолютному значению оптической плотности раствора).