

Занятие 16

Спектрофотометрия - анализ с применением монохроматического излучения как в видимом, так в примыкающих к нему ультрафиолетовом и инфракрасном участках спектра.

Спектр поглощения. Зависимость светопоглощения от длины волны выражается кривой (спектром) поглощения (абсорбции) света данным веществом. Спектр поглощения может быть представлен в виде графика, на котором на оси абсцисс откладывают длины волн (в ангстремах, миллиметрах или микронах) или волновые числа (величины, обратные длинам волн, выраженные в обратных сантиметрах - см^{-1}). Ординатами спектра поглощения могут быть оптические плотности (D), логарифмы оптических плотностей, молярные коэффициенты погашения (ϵ) или логарифмы молярных коэффициентов погашения.

Спектр поглощения характеризуется наличием в нем определенного числа полос. Каждая полоса характеризуется, в свою очередь, положением максимума и выражается соответствующей длиной волны - λ_{max} (D_{max} или ϵ_{max}) и полушириной, т.е. расстоянием между длинами волны, соответствующим половинным значениям максимального молярного коэффициента погашения или максимальной величины оптической плотности. Спектр поглощения является индивидуальной характеристикой данного вещества. На изучении спектров поглощения основан качественный анализ поглощающих свет веществ, в том числе и открытие многих функциональных групп в органических веществах.

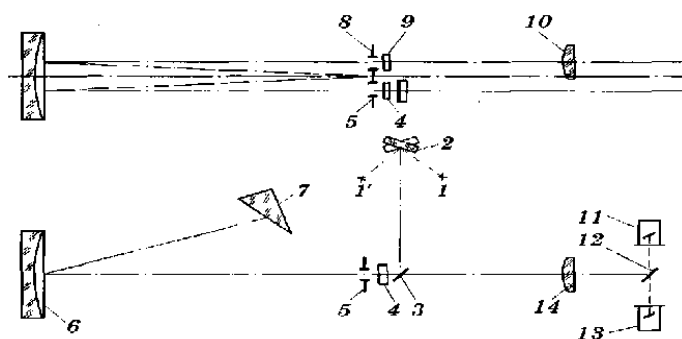
При количественном анализе по светопоглощению необходимо выбрать определенную длину волны поглощаемого излучения (соответствующий светофильтр, положение монохроматора). Выбранная длина волны должна отвечать нескольким требованиям: важнейшие из них следующие:

- а) высокая чувствительность фотоэлемента;
- б) воспроизводимость результатов при небольших отклонениях длины волны применяемого излучения (плоские максимумы на спектрах поглощения);
- в) соблюдение закона Бугера-Ламберта-Бера;
- г) во всех случаях измерение оптической плотности следует проводить при длине волны λ_{max} , которая соответствует максимальному поглощению света исследуемым раствором. При этом достигается наибольшая чувствительность и точность определения.

Спектрофотометр двух лучевой СФ-26 (рис. 1) предназначен для измерения коэффициентов пропускания и оптической плотности жидких и твердых веществ в области спектра от 186 до 1100 нм. Оптическая схема и внешний вид спектрофотометра приведены на рис. 3 и 4. Для обеспечения работы прибора в столь широком диапазоне спектра используют два источника излучения: дейтериевую лампу ДДС-30 для работы в области спектра 186— 350 нм и лампу накаливания ОП-33-0,3 для работы в области 340—1100 нм. Приемниками излучения служат также два фотоэлемента. Сурьмяно-цезиевый с окном из кварцевого стекла применяется для измерений в области спектра от 186 до 650 нм, кислородно-цезиевый — для измерений в диапазоне от 600 до 1100 нм. Длину волны падающего излучения устанавливают поворотом кварцевой призмы. Анализируемый образец может быть как в твердом виде (тогда его помещают в специальный держатель), так и в виде раствора (наливают в прямоугольные кюветы из кварцевого стекла с толщиной слоя 10 мм). Конструкция каретки с образцами позволяет работать с четырьмя кюветами. Переключение фотоэлементов производится с помощью рукоятки 4 (рис 2) положение «Ф» свидетельствует о том, что в схему включен сурьмяно-

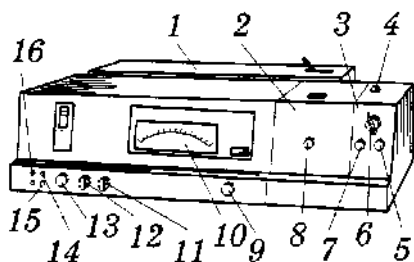
цезиевый фотоэлемент, положение «К» соответствует кислородноцезиевому. Смена источников излучения производится в диапазоне от 340 до 350 нм переключением зеркального конденсора, ручка управления которого находится в прорези верхней крышки стабилизатора 1. О включении источника можно судить по загоранию сигнальных ламп 14 (Д) — дейтериевой лампы и 15 (Н) — лампы накаливания. На передней панели спектрофотометра имеются две шкалы измерительного прибора 10, оцифрованные в процентах пропускания Т и единицах оптической плотности А.

Рис. 1. Оптическая схема спектрофотометра СФ-26:



1, 1' — источник излучения; 2 — зеркальный конденсор; 3 — плоское поворотное зеркало 4 — линза; 5 — входная щель; 6 — зеркальный объектив; 7 — призма; 8 — выходная щель; 9, 10, 14 — линзы; 11, 13 — фотоэлементы; 12 — поворотное зеркало.

Рис. 2 Внешний вид спектрофотометра СФ-26:



1 — осветитель с источником излучения и стабилизатором; 2 — кюветное отделение; 3 — камера с фотоприемником и усилителем; 4 — ручка переключения фотоэлементов; 5 — ручка установки чувствительности; 6 — ручка установки нуля; 7 — ручка открытия шторки; 8 — ручка перемещения каретки с кюветами; 9 — Ручка установки ширины щели; 10 — измерительный прибор; 11 — ручка выбора шкалы измерений; 12 — ручка включения резисторов компенсации при растяжке 10%-го диапазона на всю шкалу; 13 — ручка установки длин волн; 14 — сигнальная лампа (Д); 15 — сигнальная лампа (Н); 16 — сигнальная лампа включения в сеть.

Измерения на спектрофотометре СФ-26 проводят в следующем порядке.

1. Перед включением прибора в сеть устанавливают фотоэле-и источник излучения, соответствующие выбранному спектральному интервалу.
2. Ручку 7 ставят в положение «закр», перекрывая этим шторку перед фотоэлементом.
3. Включают тумблер «сеть» (загораются сигнальные лампы «сеть» и лампа «Д» или «Н» в зависимости от выбранного источника). Стабильная работа прибора обеспечивается

примерно через 1 ч после включения.

4. Ручку «компенсация» **12** устанавливают в положение «О».
5. Ручкой **13** устанавливают требуемую длину волны, вращая ручку в сторону увеличения длин волн. Если при этом шкала повернется на большую величину, возвращают ее назад на 3— 5 мм и снова подводят к нужному делению.
6. Ручку «чувствительность» **5** ставят в положение «1». При недостаточной интенсивности потока излучения и значительном поглощении увеличивают чувствительность, ставя ручку в положение «2», «3» или «4».
7. В поток излучения вводят кювету с раствором сравнения, перемещая каретку ручкой **8**.
8. Устанавливают ручку **11** в положение «х1» и ручкой **12** подводят стрелку измерительного прибора к 0.
9. Открывают шторку фотоэлемента, устанавливая ручку **7** в положение «откр», и переводят стрелку измерительного прибора на «100», вращая ручку **9**.
10. Вводят в поток света кювету с исследуемым раствором и снимают отсчет по шкале измерительного прибора.
11. Снова вводят в поток света кювету с раствором сравнения; при этом стрелка измерительного прибора должна вернуться на деление «100». Выключают спектрофотометр тумблером «сеть».