

## Занятие №12 «ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА»

### Вопросы к занятию

1. Общая характеристика инструментальных методов анализа
2. Оптические методы анализа
3. Колориметрия
4. Фотоэлектроколориметрия
5. Спектрофотометрия

### §1. Общая характеристика инструментальных методов анализа

Инструментальные методы анализа — количественные аналитические методы, для выполнения которых требуется электрохимическая оптическая, радиохимическая и иная аппаратура. К инструментальным методам анализа обычно относят:

- электрохимические методы — потенциометрию, полярографию, кондуктометрию и др.;
- методы, основанные на испускании или поглощении излучения,— эмиссионный спектральный анализ, фотометрические методы, рентгеноспектральный анализ и др.;
- масс-спектральный анализ;
- методы, основанные на измерении радиоактивности.

Все инструментальные (физические и физико-химические) методы основаны на измерении физических величин, характеризующих объект анализа (пробу).

Измеряемая в ходе анализа физическая величина, функционально связанная с содержанием только определяемого компонента  $X$  в исследуемом объекте, называется аналитическим сигналом.

Для каждого метода характерен свой аналитический сигнал. В таблице 1 приведены примеры сигналов и соответствующих им методов, относящихся к двум важнейшим группам – *оптическим* и *электрохимическим* методам анализа.

Таблица 1

Примеры инструментальных методов анализа

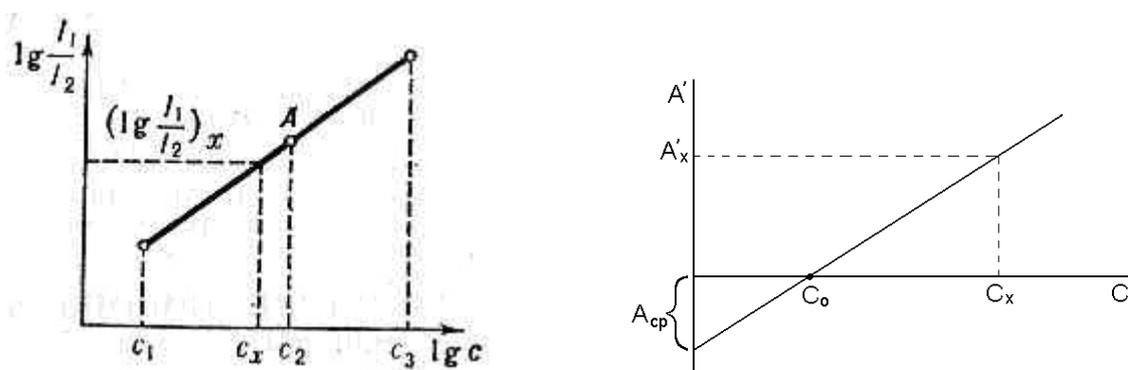
Группа методов	Методы (примеры)	Аналитический сигнал		Вид градуировочной функции
		Первичный, $I$	Вторичный, $I^*$	
Оптические	Атомно-эмиссионный спектральный анализ	Фототок, $i$ ; относительное почернение, $\Delta S$		$i = a C^b$ $\Delta S = a + k \lg C$
	Спектрофотометрия	Оптическая плотность, $A$		$D = \varepsilon l C$
Электрохимические	Потенциометрия	Э.д.с. электрохимической ячейки, $\Delta E$	Потенциал электрода, $E$	$E = a + b \lg C$
	Вольтамперометрия	Сила тока, $i$	Предельный диффузионный ток, $i_d$	$I_d = kC$

Зависимость аналитического сигнала от содержания  $X$  называют *градуировочной функцией*. Ее записывают как уравнение вида  $I = f(C)$ . В этом уравнении символом  $C$  обозначают содержание  $X$ , выраженное в единицах количества вещества (моль), единицах массы (кг, г) или концентрации (моль/л и др.); эти величины прямо пропорциональны друг другу. Величину сигнала в общем случае обозначают символом  $I$ , хотя в отдельных методах используют специфические обозначения (таблица 1). В каждом методе градуировочные функции однотипны, но точный вид градуировочной функции для конкретной методики зависит от природы  $X$  и условий измерения сигнала.

Во многих методах зависимость сигнала от концентрации описывается нелинейными функциями, например, в люминесцентном анализе – показательной ( $I = kC^n$ ), в потенциометрии – логарифмической ( $I = I_0 + k \lg C$ ), и т.д. Однако все градуировочные функции схожи тем, что по мере возрастания  $C$  величина  $I$  изменяется непрерывно, а каждому значению  $C$  соответствует единственное значение  $I$ .

Рисунок 1

Типичные градуировочные графики для некоторых инструментальных методов



К наиболее применимым электрохимическим методам анализа относятся потенциометрический, полярографический и кондуктометрический.

## §2. Классификация оптических методов

К оптическим методам относятся рефрактометрия, поляриметрия, абсорбционные оптические методы.

*Рефрактометрический анализ* основан на измерении показателя преломления (рефракции) веществ, по которому следует судить о природе вещества, чистоте и содержании в растворах.

Преломление луча света возникает на границе двух сред, если среды имеют различную плотность. Отношение синуса угла падения ( $\alpha$ ) к синусу угла преломления ( $\beta$ ) называют относительным показателем преломления ( $n$ ) второго вещества по отношению к первому и является величиной постоянной:

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$$

Показатель преломления вещества зависит от его природы, а также от длины волны света и от температуры.

*Поляриметрический метод* основан на свойстве некоторых веществ изменять направление световых колебаний.

Вещества, обладающие свойством изменять направление колебаний при прохождении через них поляризованного света, называются оптически активными. У поляризованного луча, пропущенного через слой раствора оптически активного вещества,

меняется направление колебаний, а плоскость поляризации оказывается повернутой на некоторый угол, называемый углом поворота плоскости поляризации, который зависит от поворота плоскости поляризации, концентрации и толщины слоя раствора, длины волны поляризованного луча и температуры.

*Оптические абсорбционные методы* — это методы анализа, основанные на поглощении электромагнитного излучения анализируемыми веществами. Именно оптические абсорбционные методы получили широкое распространение в научно-исследовательских и сертификационных лабораториях. При поглощении света атомы и молекулы поглощающих веществ переходят в новое возбужденное состояние.

В зависимости от вида поглощающих веществ и способа трансформирования поглощенной энергии различают атомно-абсорбционный, молекулярно-абсорбционный анализ, нефелометрию и люминесцентный анализ.

*Атомно-абсорбционный анализ* основан на поглощении световой энергии атомами анализируемых веществ.

*Молекулярный абсорбционный анализ* основан на поглощении света молекулами анализируемого вещества и сложными ионами в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра (спектрофотометрия, фотокolorиметрия, ИК-спектроскопия).

*Фотокolorиметрия и спектрофотометрия* основаны на взаимодействии излучения с однородными системами, их обычно объединяют в одну группу фотометрических методов анализа.

*Нефелометрия* основана на поглощении и рассеянии световой энергии взвешенными частицами анализируемого вещества.

*Люминесцентный (флуориметрический) анализ* основан на измерении излучения, возникающего в результате выделения энергии возбужденными молекулами анализируемого вещества.

Люминесценцией называют свечение атомов, ионов, молекул и других более сложных частиц вещества, которое возникает в результате перехода в них электронов при возвращении из возбужденного в нормальное состояния.

### §3. Основные законы фотометрического анализа и формулы.

Фотометрический анализ относится к абсорбционным методам, т.е. основан на измерении поглощения света веществом. Он включает спектрофотометрию, фотокolorиметрию и визуальную фотометрию, которую обычно называют колориметрией.

Каждое вещество поглощает излучение с определенными (характерные только для него) длинами волн, т.е. длина волны поглощаемого излучения индивидуальна для каждого вещества, и на этом основан качественный анализ по светопоглощению.

Основой количественного анализа является закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \epsilon l c$$

где  $A = -\lg(I/I_0) = -\lg T$  — оптическая плотность;

$I_0$  и  $I$  — интенсивность потока света, направленного на поглощающий раствор и прошедшего через него;

$c$  — концентрация вещества, моль/л;

$l$  — толщина светопоглощающего слоя;

$\epsilon$  — молярный коэффициент светопоглощения;

$T$  — коэффициент пропускания.

Для определения концентрации анализируемого вещества наиболее часто используют следующие методы:

1) молярного коэффициента светопоглощения;

- 2) градуировочного графика;
- 3) добавок;
- 4) дифференциальной фотометрии;
- 5) фотометрического титрования.

*Метод молярного коэффициента поглощения.* При работе по этому методу определяют оптическую плотность нескольких стандартных растворов  $A_{ст}$ , для каждого раствора рассчитывают  $\square = A_{ст} / (l c_{ст})$  и полученное значение  $\square$  усредняют. Затем измеряют оптическую плотность анализируемого раствора  $A_x$  и рассчитывают концентрацию  $c_x$  по формуле

$$c_x = A_x / (\square l).$$

Ограничением метода является обязательное подчинение анализируемой системы закону Бугера-Ламберта-Бера, по крайней мере, в области исследуемых концентраций.

*Метод градуировочного графика.* Готовят серию разведений стандартного раствора, измеряют их поглощение, строят график в координатах  $A_{ст} - C_{ст}$ . Затем измеряют поглощение анализируемого раствора и по графику определяют его концентрацию.

*Метод добавок.* Этот метод применяют при анализе растворов сложного состава, так как он позволяет автоматически учесть влияние «третьих» компонентов. Сущность его заключается в следующем. Сначала определяют оптическую плотность  $A_x$  анализируемого раствора, содержащего определяемый компонент неизвестной концентрации  $c_x$ , а затем в анализируемый раствор добавляют известное количество определяемого компонента ( $c_{ст}$ ) и вновь измеряют оптическую плотность  $A_{x+ст}$ .

Оптическая плотность  $A_x$  анализируемого раствора равна

$$A_x = \square l c_x,$$

а оптическая плотность анализируемого раствора с добавкой стандартного

$$A_{x+ст} = \square l (c_x + c_{ст}).$$

Концентрацию анализируемого раствора находим по формуле:

$$c_x = c_{ст} A_x / (A_{x+ст} - A_x).$$

*Метод дифференциальной фотометрии.* Если в обычной фотометрии сравнивается интенсивность света, прошедшего через анализируемый раствор неизвестной концентрации, с интенсивностью света, прошедшего через растворитель, то в дифференциальной фотометрии второй луч света проходит не через растворитель, а через окрашенный раствор известной концентрации – так называемый раствор сравнения.

Фотометрическим методом можно определять также компоненты смеси двух и более веществ. Эти определения основаны на свойстве аддитивности оптической плотности:

$$A_{см} = A_1 + A_2 + \dots + A_n$$

где  $A_{см}$  - оптическая плотность смеси;  $A_1, A_2, A_n$  - оптические плотности для различных компонентов смеси.

Фотометрические методы анализа применяются для контроля разнообразных производственных процессов. Эти методы могут быть применены для анализа больших и малых содержаний, но особенно ценной их особенностью является возможность определения примесей (до  $10^{-5} \dots 10^{-6}\%$ ). Методы абсорбционной спектроскопии используют в химической, металлургической, фармацевтической и других отраслях, а также в медицине и сельскохозяйственном производстве.