Методы и приборы контроля окружающей среды

Лекция №9

Тема: **Фотометрические методы анализа.** Основные законо-мерности светопоглощения. Оптическая плотность. Классификация методов фотометрического анализа.

Калимолдина Л.М– к.т.н., сениор-лектор, кафедры ХХТиЭ,/ФПТ (29.04.2024г)

Фотометрические методы анализа Метод анализа, основанный на переведении определяемого компонента в поглощающее свет соединение с последующим определением количества этого компонента путем 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 анализа – один из самых старых и распространенных 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.

Основные закономерности светопоглощения.

Если световой поток интенсивности I_0 падает на кювету, содержащую исследуемый раствор, то часть этого потока $I_к$ отражается от стенок кюветы и поверхности раствора, часть его I_a поглощается молекулами вещества, содержащегося в растворе, и расходуется на изменение электронной, вращательной и колебательной энергии этих молекул, часть энергии этих молекул I'_a поглощается молекулами самого растворителя. Если в растворе присутствуют твердые частицы в виде мутей и взвесей, то часть световой энергии I_r отражается и от этих частиц и, наконец, часть энергии I_t проходит через кювету. На основании закона о сохранении энергии можно написать уравнение:

$$I_0 = I_к + I_a + I'_a + I_r + I_t \qquad (9.1)$$

При анализе прозрачных растворов в уравнении (9.1) член $I_r = 0$. При работе на протяжении всего исследования с одним растворителем член I'_a можно считать постоянным. Кроме того, растворители всегда подбирают так, чтобы они сами в исследуемой области спектра обладали минимальным поглощением, которым можно пренебречь. При использовании одной и той же кюветы значе

ние отраженного светового потока $I_к$ очень мало и им можно пренебречь. Поэтому уравнение (9.1) можно упростить:

$$I_0 = I_a + I_t \quad (9.2)$$

Непосредственными измерениями можно определить интенсивность падающего светового потока (I_0) и прошедшего через анализируемый раствор (I_t). Значение I_a может быть найдено по разности между I_0 и I_t.

На основании многочисленных экспериментов П. Бугером, а затем и И. Ламбертом был сформулирован закон, устанавливающий, что слои вещества одинаковой толщины, при прочих равных условиях, всегда поглощают одну и ту же часть падающего светового потока.

Связь между интенсивностями падающего светового потока I_0 и светового потока, прошедшего через слой окрашенного вещества I, устанавливается законом Бугера–Ламберта, согласно которому *однородные слои одного и того же вещества одинаковой толщины поглощают одну и ту же долю падающей на них световой энергии (при постоянной концентрации растворенного вещества)*. Математически этот закон выражается уравнением экспоненциальной зависимости:

$$I_t = I_0^{-kb}, \quad (9.3)$$

где I_t – интенсивность светового потока после прохождения слоя; I_0 – интенсивность падающего светового потока;

k – коэффициент поглощения, характеризующий поглощение света данным телом и зависящий от свойств данного тела; b – толщина слоя.

Из рассматриваемого закона вытекает: I_0 I_t

- отношение интенсивности светового потока, прошедшего через слой раствора, к интенсивности падающего светового потока не зависит от абсолютной интенсивности падающего светового потока;
- если толщина слоя раствора увеличивается в арифметической прогрессии, интенсивность светового потока, прошедшего через него, уменьшается в геометрической прогрессии.

Чтобы уяснить себе числовое значение коэффициента k предположим, что интенсивность светового потока после прохождения через слой раствора уменьшилась в 10 раз, т. е.

$$\frac{I_t}{I_0} = \frac{1}{10}$$

Так как $\frac{1}{10} = 10^{-1}$, то $10^{-kb} = 10^{-1}$ kb = 1, откуда $k = \frac{1}{}$

Следовательно, коэффициент поглощения численно равен обратному значению толщины слоя раствора (обычно измеряемой в сантиметрах), ослабляющего интенсивность проходящего через него светового потока в 10 раз.

Таким образом, поглощающая способность любого раствора может быть вполне охарактеризована значением коэффициента k. Коэффициент поглоще-ния k зависит лишь от природы растворенного вещества и длины волны -па

дающего света. Следовательно, закон поглощения света Бугера– Ламберта справедлив только для монохроматического свет,а т. е. для света определенной длины волны.

Изучая поглощение света растворами, Бер установил, что *коэффициент поглощения* k *пропорционален концентрации поглощающего вещества,* т. е.:

$$k = \varepsilon \cdot C, \qquad (9.4)$$

где С – концентрация вещества; ε – коэффициент, не зависящий от концентрации.

Закон Бера аналогичен закону Бугера– Ламберта. Закон Бугера – Ламберта рассматривает изменение поглощения светового потока раствором -по стоянной концентрации при изменении толщины поглощающего сло,я а закон Бера – изменение поглощения светового потока слоем постоянной толщины при изменении концентрации.

Объединяя формулы (9.3) и (9.4), получим уравнение основного закона фотометрии – закона Бугера – Ламберта – Бера:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon bc} \qquad (9.5)$$

Если концентрация *С* выражена в молях на литр, а толщина слоя b – в сантиметрах, то коэффициент ε называют*молярным коэффициентом поглощения;* он представляет собой постоянную величину, зависящую от длины волны падающего света, природы растворенного вещества, температуры раствора, и соответствует светопоглощению молярного раствора анализируемого вещества.

Оптическая плотность. Отношение интенсивности светового потока, прошедшего через раствор, I_t к интенсивности падающего светового потока I_0 в процентах называют пропусканием и обозначают буквой Т:

$$T = \frac{I_t}{I_0} 100 \qquad (9.6)$$

Величина Т, отнесенная к толщине слоя в1 см называется *коэффициентом пропускания.* Логарифм отношения I^0/I^t называется оптической плотно

$$\lg = I^0/I^t = D = \varepsilon \cdot b \cdot c \qquad (9.7)$$

Из этого уравнения следуе,т что оптическая плотностьD прямо пропорциональна концентрации вещества, а также толщине слоя раствора окрашенного соединения.

Классификация методов фотометрического анализа.

В фотометрическом анализе центральное место занимает химическая реакция. Время, затрачиваемое на анализ, чувствительность метода, его точность и избирательность зависят в основном от выбора химической реакции и оптимальных условий образования окрашенного соединения.

Различают, по крайней мере, три следующие группы способов измерений концентрации окрашенного соединения в растворе.

Визуальное сравнение. Глаз является весьма чувствительным устройством, при помощи которого можно довольно хорошо установить равенство интенсивности окрасок или цвета двух растворов. Поэтому при каждом определении необходимо готовить стандартный раствор идобиваться одинаковой ок-

раски испытуемого и стандартного растворов. Глаз наиболее чувствителен не к различию интенсивностей окрасок, а к различию цветов, оттенков. Поэтому такой способ установления содержания окрашенного продукта реакции назы вают *колориметрическим анализом.*

Инструментальные методы.

а) Поглощение света измеряют при помощи приборов с фотоэлементом. Такие приборы называют фотоэлектроколориметрами (ФЭК), с помощью кото-рого можно непосредственно измерить ослабление интенсивности первона чального светового потока. При работе с ФЭК перед выполнением анализов составляют калибровочный график по серии стандартных растворов. Калибро-вочным графиком пользуются для многих определений, что очень удобно для массовых однотипных анализов. Если поглощение света измеряют с по мощью ФЭК, такой способ называют *фотоколориметрическим анализом.*

б) Наиболее совершенным, хотя и более сложным прибором является *спектрофотометр.* В спектрофотометре ослабление интенсивности светового потока измеряется также с помощью фотоэлементов. Однако в спектрофото-метре имеется призма или дифракционная решетка, а также щель. Это позво-ляет выделить узкий участок спектра, именно тот, с которым «оптически реа-гирует» окрашенное соединение. Большинство же окрашенных веществ погло-щает преимущественно какой-нибудь один участок спектра. Поэтому изме-рение при длине волн, соответствующей максимуму спектра поглощения, увеличивает чувствительность. Кроме того, облегчается определение одного окрашенного соединения в присутствии другого, иначе окрашенного; в частно-сти, при работе со спектрофотометром значительно улучшаются результаты фотометрического определения с применением окрашенных реактивов.

Все названные выше способы измерения концентрации окрашенного соединения обычно называют *фотометрическим анализом*

Для всех описанных методов неизвестную концентрацию можно устано-вить:

1) на основании построения калибровочных графиков;
2) сравнением со стандартным раствором;
3) добавкой стандартного раствора.

В первом случае определяют для ряда растворов известных концентраций оптическую плотность (отсчет по диафрагме или показание гальванометра) и по этим данным строят калибровочный график. Измерив, соответствующий показа-тель для исследуемого раствора, находят его концентрацию по калибровочному графику.

Во втором случае сравнивают оптическую плотность или другой показа тель для исследуемого и стандартного раствора. Если в данном интервале кон-центраций соблюдается закон Бугера – Ламберта – Бера, то

$$D_x = \varepsilon \cdot b \cdot c_x \quad \text{и} \quad D_{ст} = \varepsilon \cdot b \cdot c_{ст}$$

откуда:

$$C_x = \frac{D_x C_{ст}}{D_{ст}}$$

В третьем случае измеряют, как и во втором, оптическую плотность, а затем добавляют к аналитическому раствору определенный объем стандартного раствора. Если для данного интервала концентраций соблюдается закон Бугера–Ламберта – Бера, то

$$C_x = \frac{D_x C_{cm}}{(D_1 - D_x)\frac{V}{W} + D_1}$$

где C_x – концентрация анализируемого раствора;

D_x – оптическая плотность анализируемого раствора; C_{cm} – концентрация стандартного раствора;

D_1 – оптическая плотность после добавки стандартного раствора; V – объем анализируемого раствора; W – объем добавленного стандартного раствора.

Основная литература: 4 [34 – 36]
Дополнительная литература: 7 [281 – 288], 8 [13 – 15]

Контрольные вопросы:
1) Какие методы называются фотометрическими?
2) Какие виды фотометрического анализа вы знаете? 3) Что называется оптической плотностью?
4) Что означает основной закон фотометрии?
5) Какие приборы используют в фотометрическом анализе?