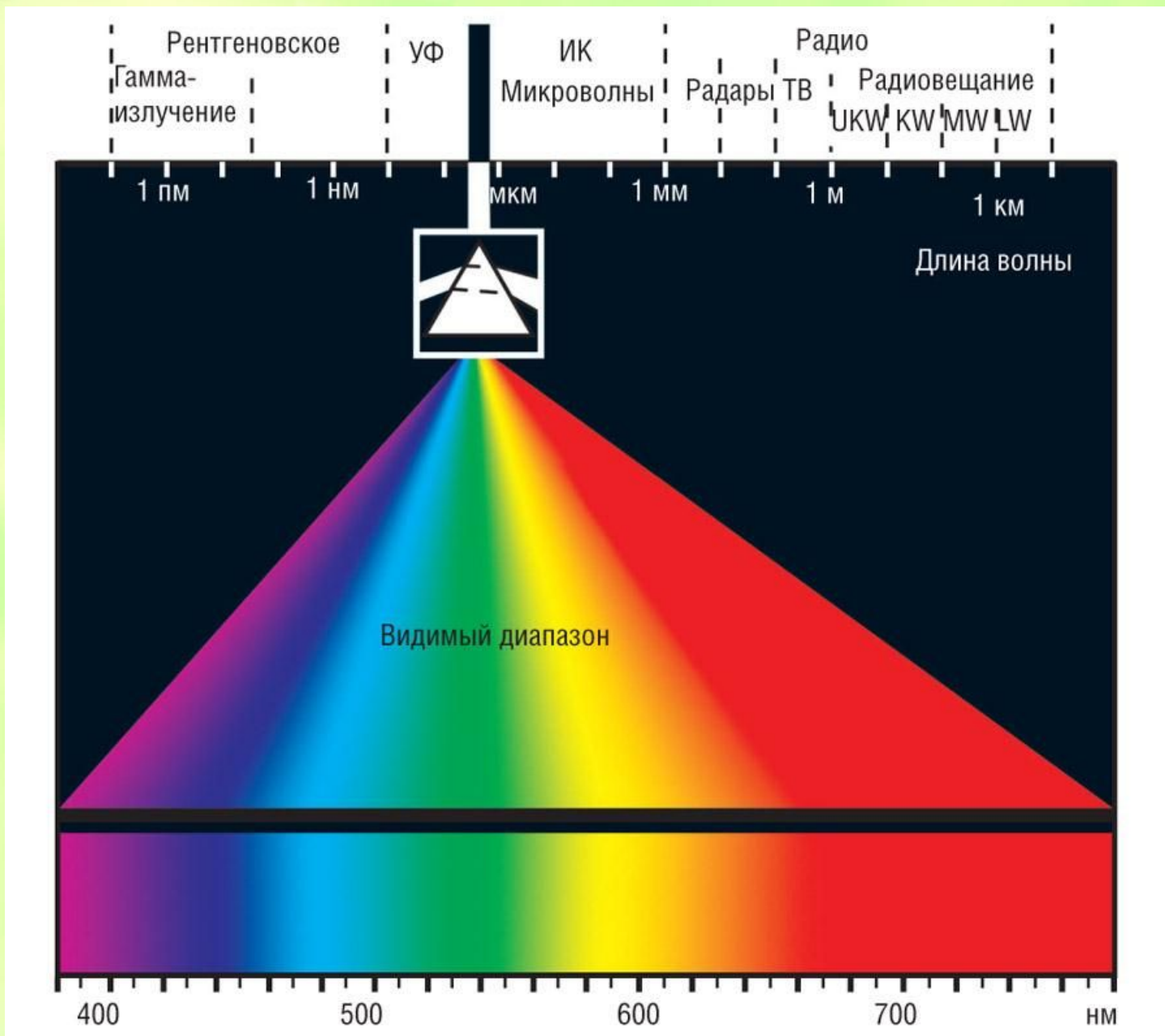




ФОТОМЕТРИЯ

Абсорбционный спектральный анализ
проводится в ультрафиолетовой,
видимой и инфракрасной областях спектра

- ▣ **Спектрофотометрический метод**
 - ▣ **Фотометрический метод**
- ▣ **Метод визуальной колориметрии**



Спектрофотометрический метод

- анализа основан на измерении светопоглощения монохроматических (со строго определенной длиной волны) излучений однородной, нерассеивающей системой в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях или на определении спектропоглощения анализируемого вещества.

Фотоколориметрический метод

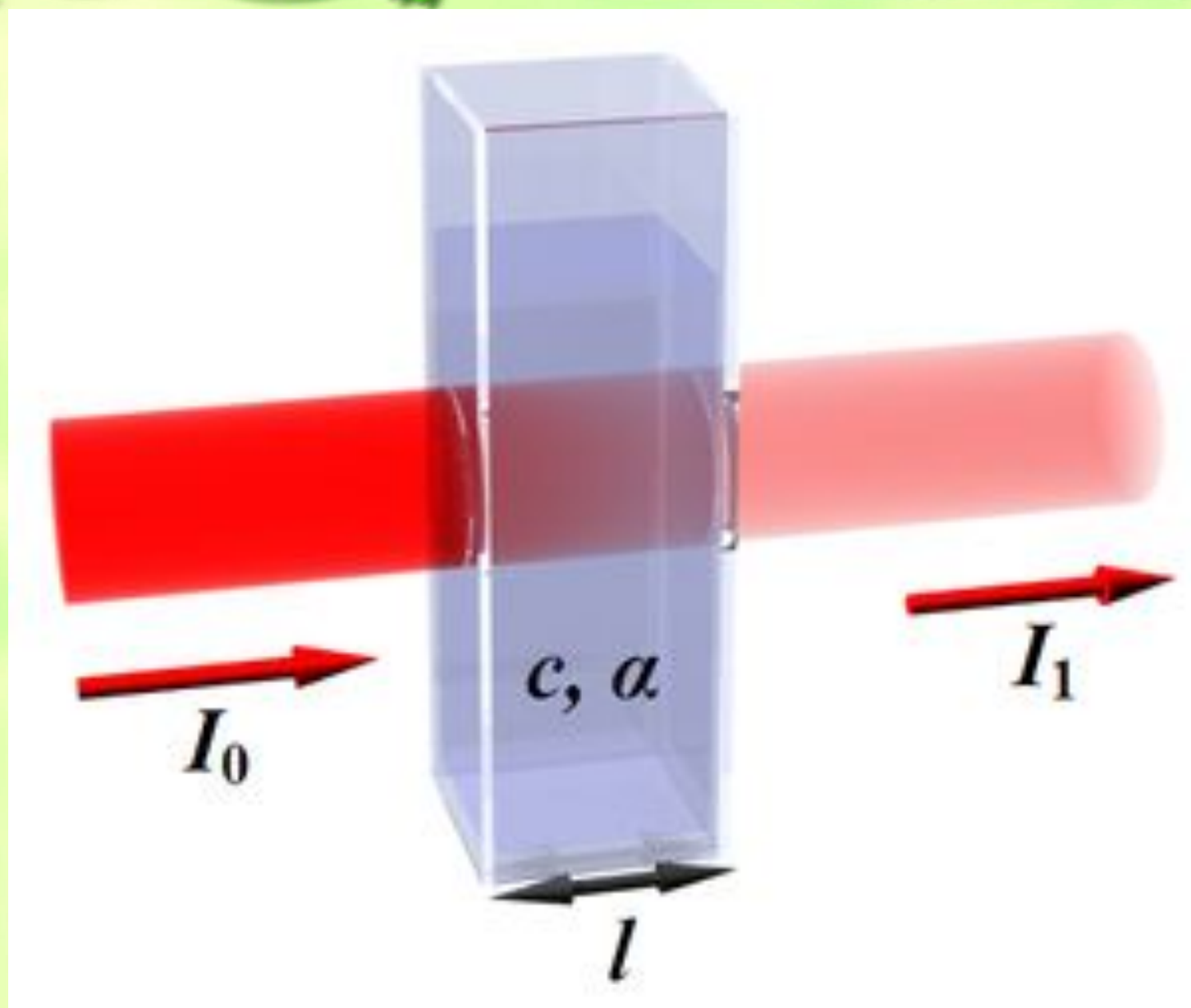
- основан на измерении поглощения немонохроматического света с применением упрощенных способов монохроматизации (светофильтры) в приборах - фотоколориметрах в видимом участке спектра.

Метод визуальной колориметрии

- также является частным случаем применения немонохроматического излучения видимого участка спектра.
- Он основан на сравнении окраски анализируемого и стандартного растворов.

Зависимость между основными параметрами: концентрацией вещества в растворе и поглощением излучения — определяется объединенным законом Бугера—Ламберта—Бера.

□ относительное количество поглощенного окрашенной средой света не зависит от интенсивности первоначального излучения. Каждый слой равной толщины поглощает одну и ту же часть проходящего монохроматического излучения.



Математически этот закон выражается
следующим уравнением:

$$I_t = I_0 e^{-kl}$$

- I_t — интенсивность светового потока после прохождения через раствор;
- I_0 — интенсивность падающего светового потока;
- e — основание натуральных логарифмов;
 - l — толщина слоя раствора;
 - k — коэффициент поглощения.

Закон Бугера-Ламберта
справедлив для
монохроматического
излучения,
т.е. излучения с определенной
длиной волны.

Закон Бугера—Ламберта-Бера

- поглощение потока излучения прямо пропорционально числу частиц поглощающего вещества, через которое проходит данный поток излучения.

$$k = \varepsilon C$$

- ε — коэффициент пропорциональности, который называют коэффициентом поглощения или погашения,
- C — концентрация раствора поглощающего вещества.

Математическое выражение объединенного закона Бугера—Ламберта—Бера можно получить объединяя формулы :

$$I_t = I_0 e^{-kl} \quad \text{и} \quad k = \varepsilon C \quad \rightarrow$$

$$I_t = I_0 * 10^{-\varepsilon C l}$$

Разделив правую и левую части уравнения на величину I_0 получим пропускание или прозрачность раствора T :

$$T = I_t / I_0 = 10^{-\epsilon C l}$$

- При $l = 1$ см T носит название коэффициента пропускания
- Обратная величина пропускания, или прозрачности, I_0 / I_t называется непрозрачностью или поглощением.

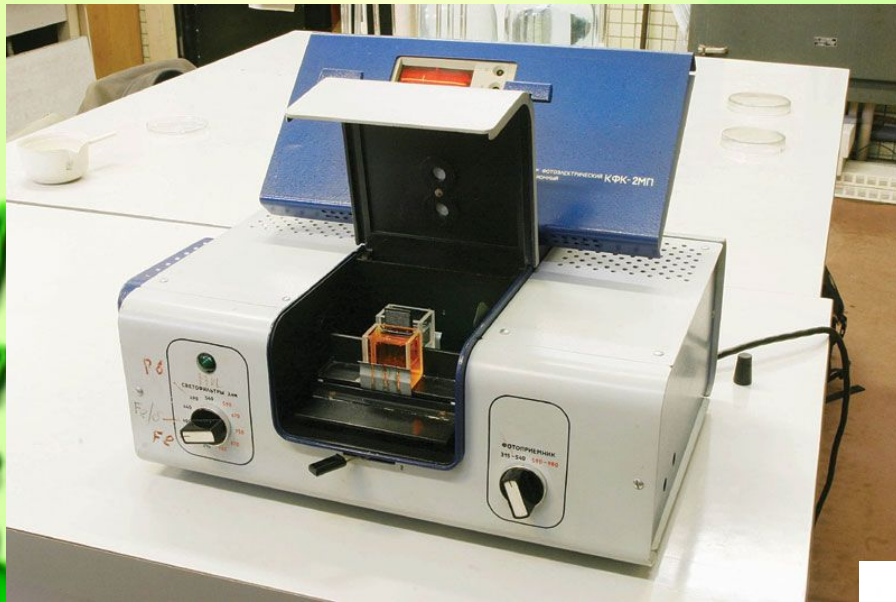
Десятичный логарифм непрозрачности называется оптической плотностью A .

$$A = \lg I_0 / I_t = \varepsilon C l$$

□ Оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации окрашенного анализируемого вещества и толщине слоя раствора.

Для непосредственного измерения
оптической плотности A
можно применить приборы,
носящие название
«фотоэлектроколориметры» — ФЭК
или спектрофотометры.
В качестве монохроматизатора
применяют светофильтры.

КФК



Погрешность метода составляет 1-2 %.

- Экспериментальным путем, а также теоретическими расчетами установлено, что результаты получаются более точными, если измерения оптических плотностей выполняют в пределах

$$0,2 < D < 0,7.$$

Существует несколько приемов фотометрических измерений:

- метод градуировочных графиков;
- метод молярного коэффициента поглощения;
- метод добавок;
- метод дифференциальной фотометрии.

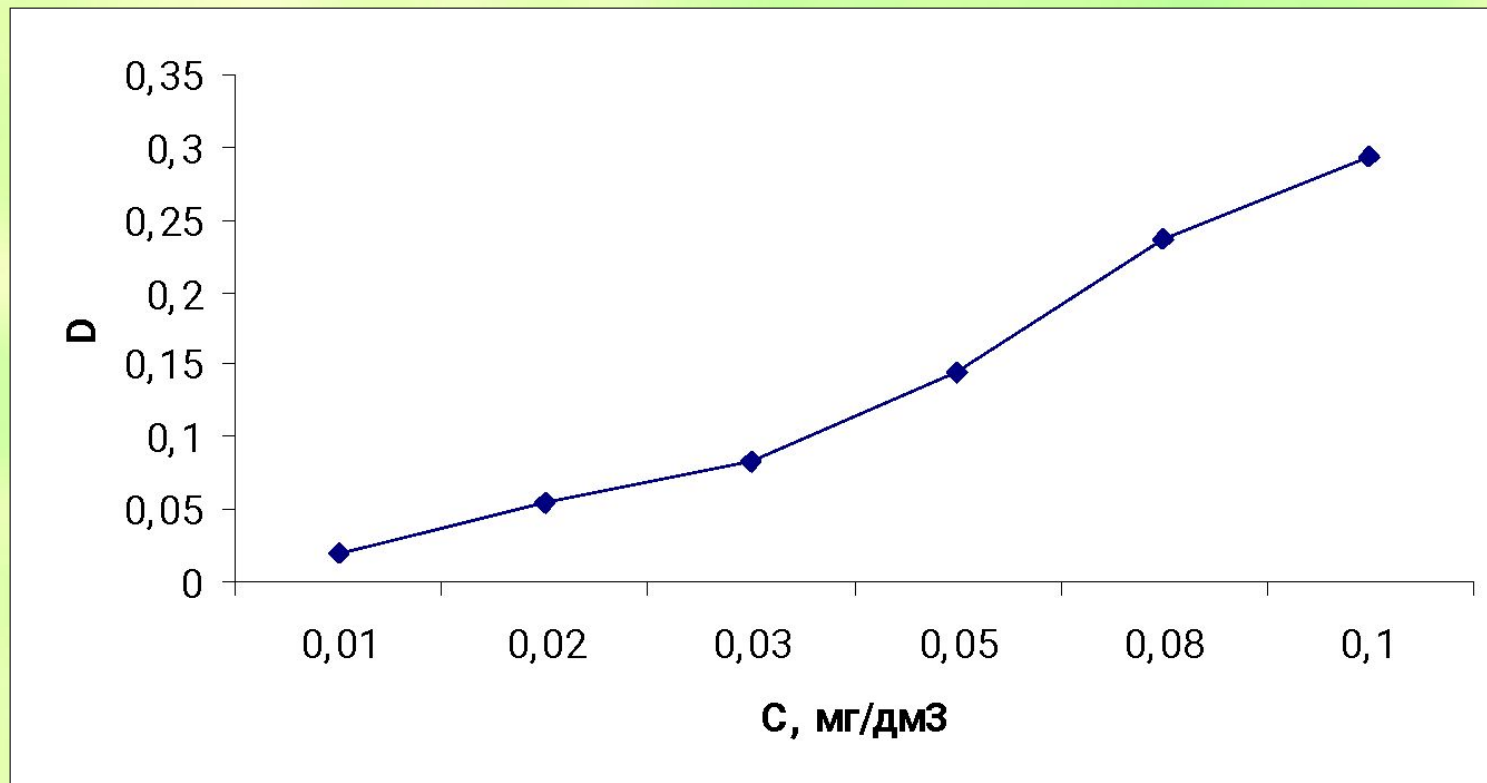
Основные этапы количественного анализа

- 1. Выбор фотометрической формы вещества и проведение химических реакций для получения окрашенного соединения.
- 2. Установление области концентраций, в которой выполняется основной закон светопоглощения.
 - а) приготовление серии стандартных растворов исследуемого вещества ($C_{ст}$) и раствора сравнения;
 - б) выбор оптимальной аналитической длины волны по максимуму поглощения;
 - в) измерение оптической плотности стандартных растворов и построение градуировочного графика $A = f(C_{ст})$.
- 3. Измерение оптической плотности исследуемого раствора (A_x);
- 4. Расчет концентрации вещества в анализируемой пробе (C_x).

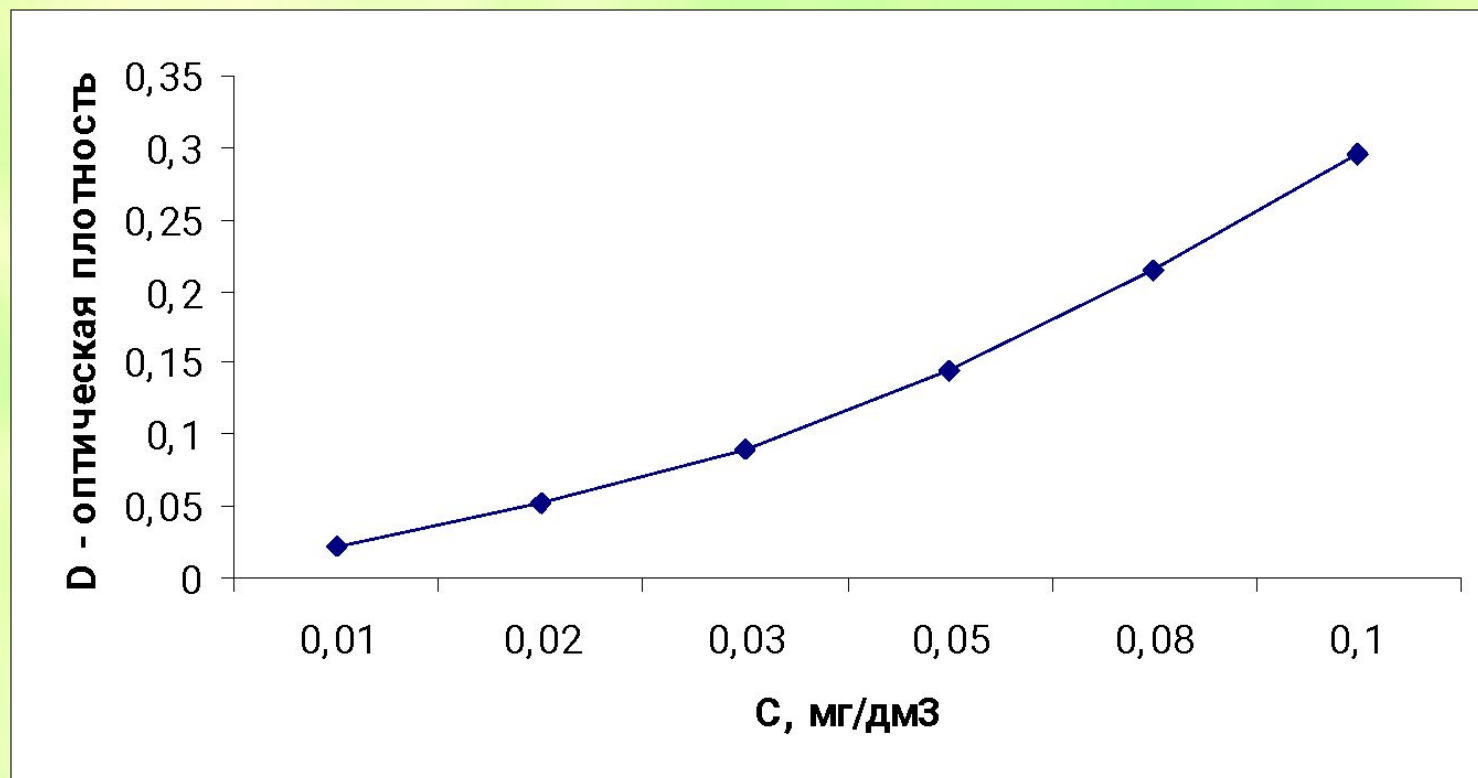
Метод градуировочных графиков

- В соответствии с законом Бугера – Ламберта – Бера график в координатах оптическая плотность – концентрация должен быть линейен и прямая должна проходить через начало координат.
- Для высокой точности определения концентрации различных ионов при анализе градуировочные графики строятся по 15-20 точкам, результаты обрабатываются методом наименьших квадратов.

Градуировочный график для определения Cr^{6+}



После обработки методом наименьших квадратов



СО состава вещества

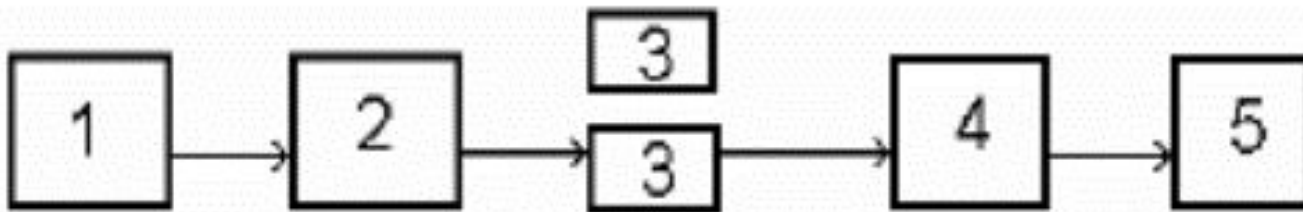
- стандартный образец с установленными значениями величин, характеризующих содержание определенных компонентов в веществе (химических элементов, их изотопов, соединений химических элементов, структурных составляющих и т. п.).

СО состава вещества

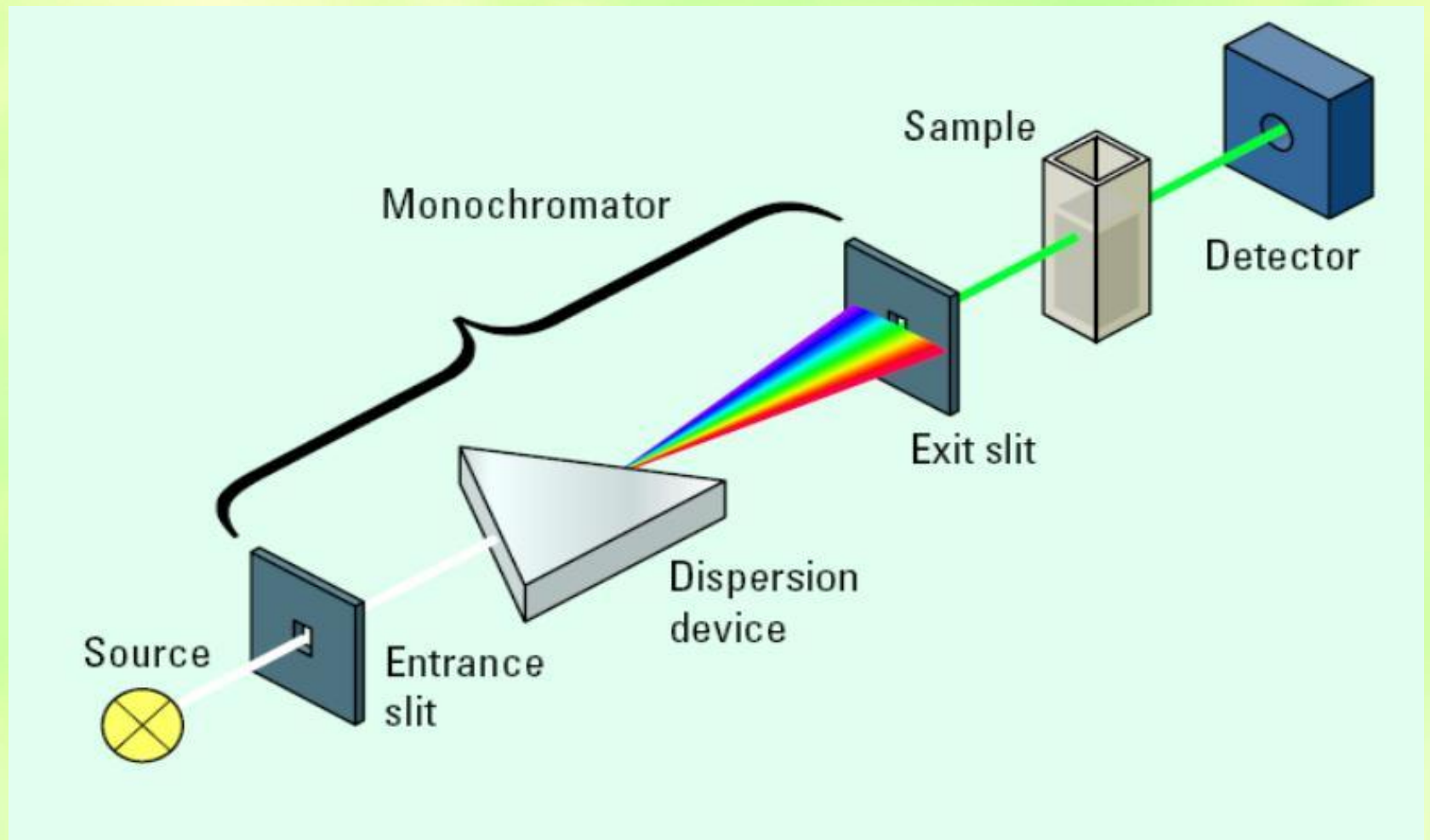


Блок - схема приборов для измерения поглощения излучения:

- 1 - источник излучения;
- 2 - монохроматор;
- 3 - кюветы с исследуемым раствором и растворителем;
- 4- приемник излучения;
- 5 - измерительное или регистрирующее устройство.



Устройство спектрофотометра в общем виде



Принцип измерения

- Монохроматическое излучение, выделенное из полихроматического, проходит через пробу. Соотношение интенсивностей падающего и прошедшего через кювету потоков излучения измеряется приемником излучения. Прибор может быть выполнен в двухлучевом варианте, когда поток излучения одновременно проходит через кюветы с исследуемым раствором и растворителем (или специально подобранным раствором сравнения); часто приборы выполняют по однолучевой схеме, когда поток излучения проходит поочередно через кюветы с раствором сравнения и исследуемым раствором.

Источники излучения

- вольфрамовые лампы накаливания ($350 \div 1000$ нм),
- газонаполненные лампы (водородная, ртутная - $200 \div 350$ нм),
- штифт Нернста - столбик, спрессованный из оксидов редкоземельных элементов (ИК - излучение в области $1,6 \div 2,0$ или $5,6 \div 6,0$ мкм),
- Глобар - штифт из карборунда SiC ($2 \div 16$ мкм).

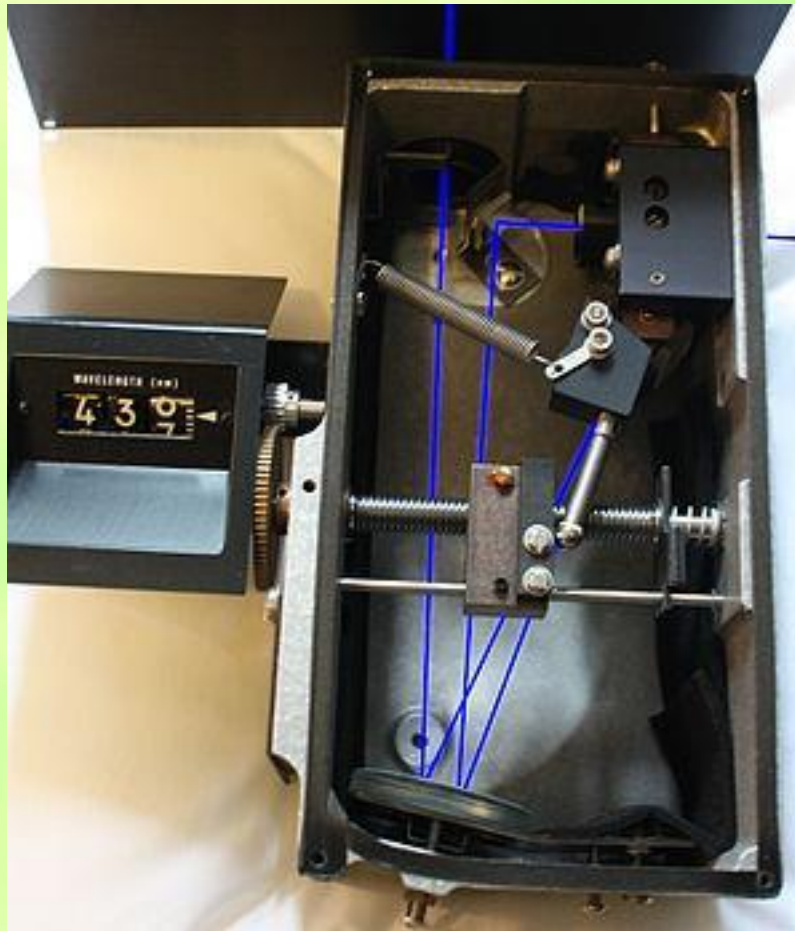
Монохроматизация излучения

- Устройства для выделения части излучения основаны на использовании различных оптических явлений: интерференции, дифракции, поглощении света, дисперсии. Выделить абсолютно монохроматическое излучение невозможно, на практике получают более или менее узкий интервал длин волн; этого достигают бездисперсионными (светофильтры) и дисперсионными (монохроматоры) способами.

Светофильтры обычно используются в видимой части спектра.



Монохроматоры



Оптическая схема
монохроматора Эберта-Фасти

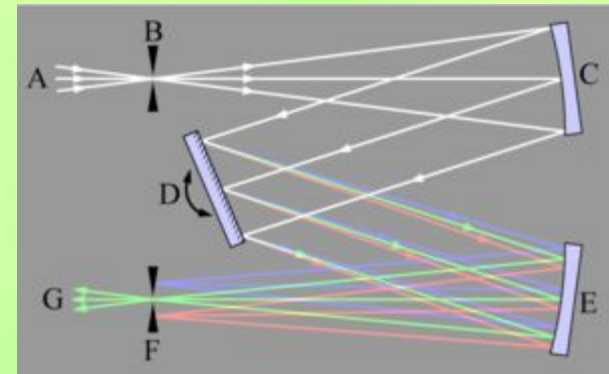


Схема работы монохроматора
Черны-Тернера.



Приемники излучения

- В качестве приемников излучения в абсорбционных приборах используют в основном **фотоэлементы**. Приемник излучения должен реагировать на излучение в широком диапазоне длин волн. Кроме того, он должен быть чувствительным к излучению небольшой интенсивности, быстро откликаться на излучение, давать электрический сигнал, который легко умножить и иметь относительно низкий уровень фона.
- Для приема сигнала в видимой и УФ - областях обычно применяют фотоэлементы с внешним фотоэффектом: сурьмяно-цезиевый (180 - 650 нм) и кислородно-цезиевый (600 - 1100 нм).
- Фотоэлементы для работы в УФ - области должны иметь оконца из кварца или кремния.

- При измерении излучения с низкой интенсивностью используют **фотоумножители**.
- ИК - излучение, как правило, обнаруживают по повышению температуры зачерненного материала (Pt, Sb и др.), помещенного на пути потока. Один из методов заключается в использовании термопары или термоэлемента, состоящего из нескольких термопар. При этом измеряют термо ЭДС, возникающую на стыке разных металлов.
- Принцип действия болометра основан на изменении электросопротивления материала при нагревании.
- Промышленностью выпускаются различные приборы абсорбционной спектроскопии: колориметры, фотометры, фотоэлектроколориметры, спектрофотометры и т.д., в которых используют различные комбинации источников излучения, монохроматоров и приемников излучения.

Набор кювет



Спектрофотометр - UNICOM

