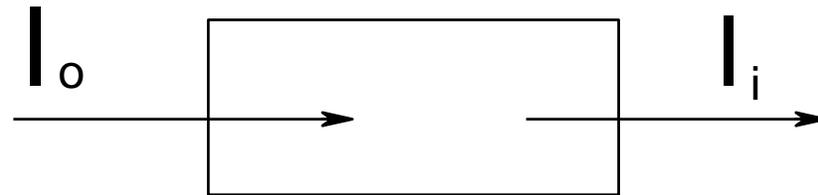


АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Спекроскопия

Абсорбционная спектроскопия

Основана на измерении поглощения электромагнитного излучения веществом



I_0 – интенсивность падающего светового потока

I_i – интенсивность светового потока, прошедшего через раствор

Оптическая плотность и пропускание

$$T = \frac{I_i}{I_0} \cdot 100 \%$$

$$A = \lg \frac{I_0}{I_i}$$

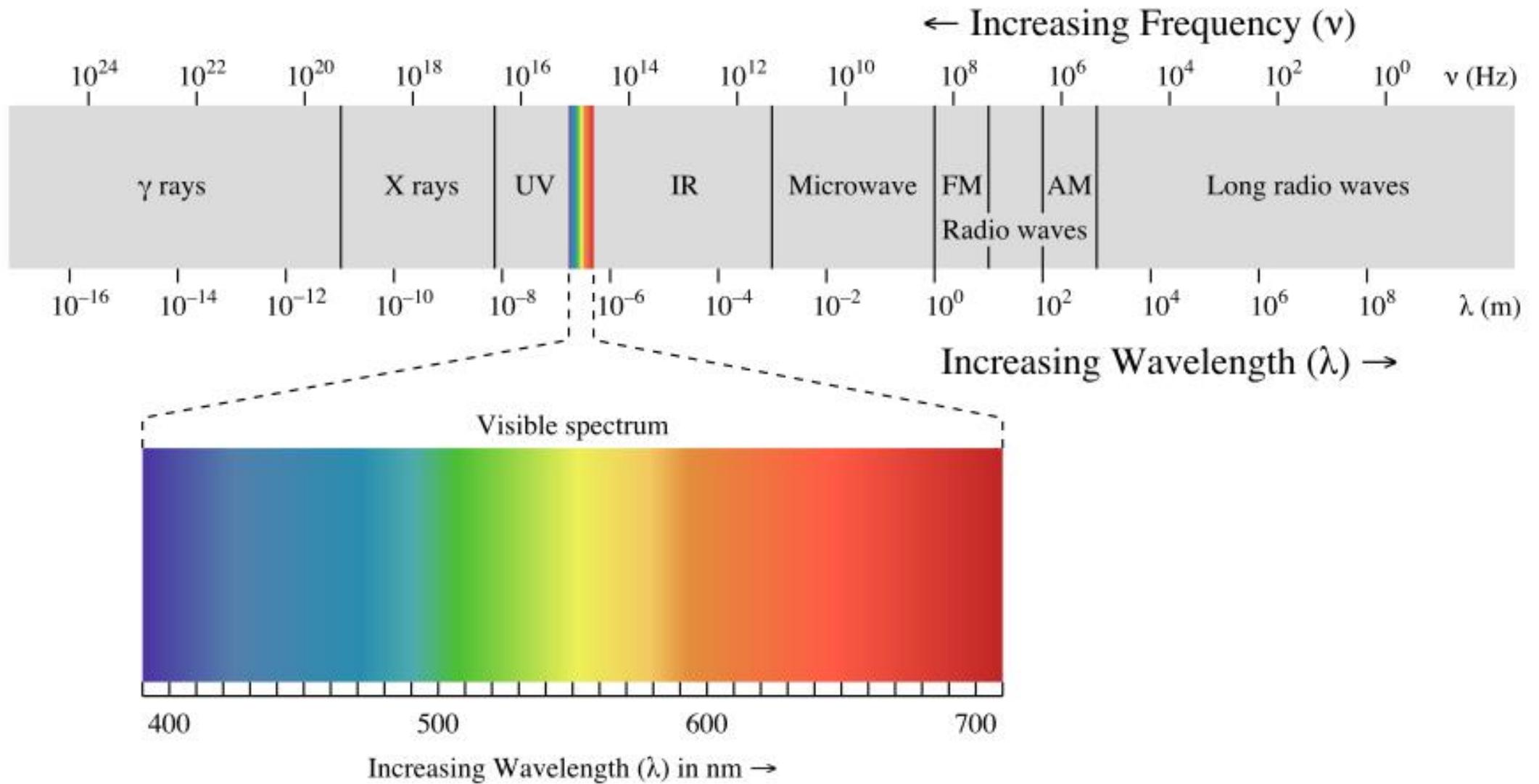
$$A = -\lg T$$

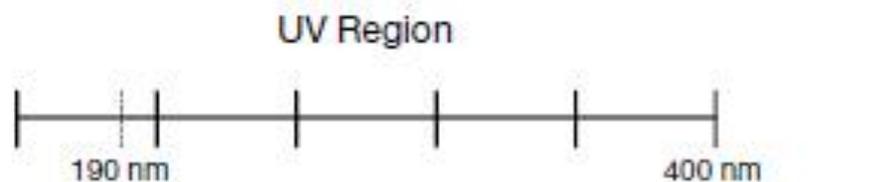
Области спектра

Ультрафиолетовая область: 200 – 380 нм

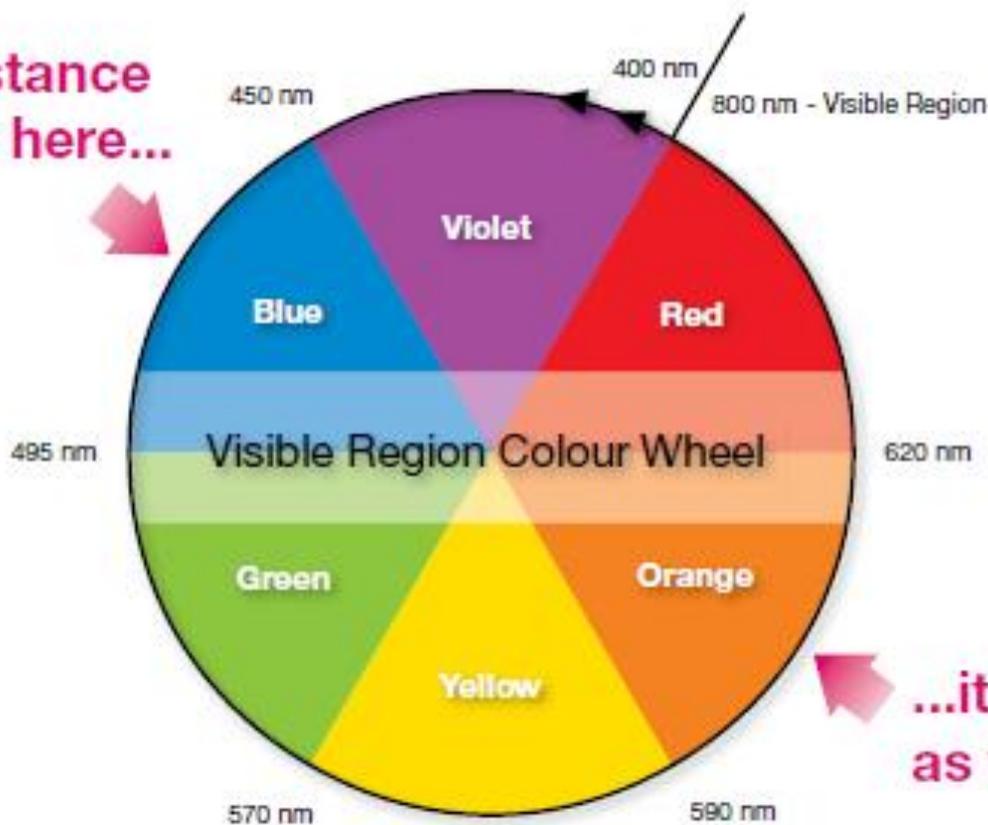
Видимая область: 380 – 750 нм

Ближняя инфракрасная область: 750 –
2500 нм





If a substance absorbs here...

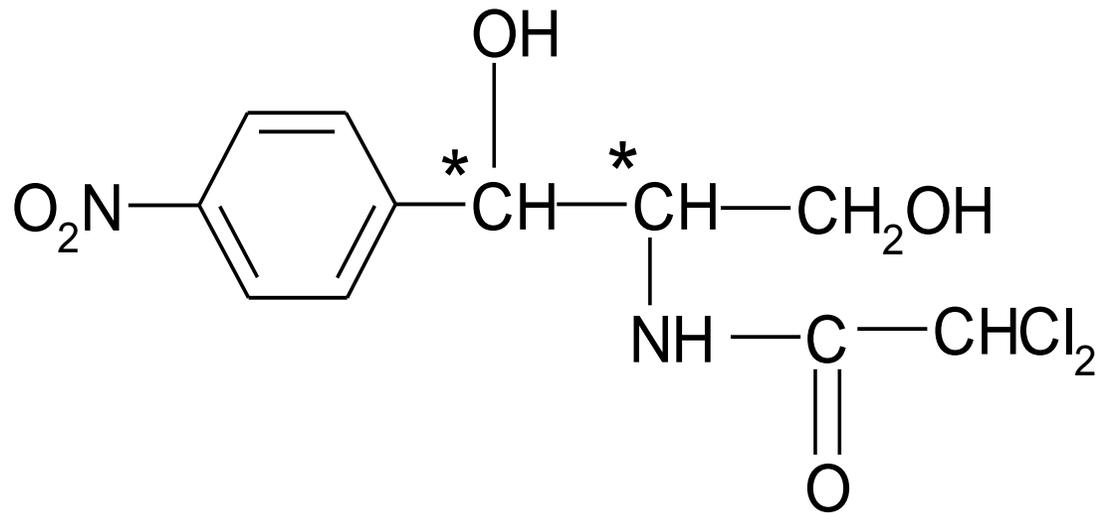


...it appears as this colour

Red	620-750 nm
Orange	590-620 nm
Yellow	570-590 nm
Green	496-570 nm
Blue	450-495 nm
Violet	380-450 nm

Хромофорные группы

Вещества поглощают электромагнитное излучение за счет наличия хромофорных групп



Ауксохромные группы

Если в молекуле имеется несколько хромофорных групп, то положение полос поглощения несколько смещается

На положение полос поглощения влияют **ауксохромные группы**:
-ОН, -NH₂, -OCH₃

Батохромный сдвиг наблюдается при смещении полосы поглощения в длинноволновую область спектра (для одного и того же хромофора в спектрах разных соединений)

Гипсохромный сдвиг – в коротковолновую

Увеличение или уменьшение интенсивности полосы поглощения называют **гиперхромным или гипохромным эффектом**

Закон Бугера-Ламберта-Бера

Оптическая плотность раствора прямо пропорциональна толщине поглощающего слоя и концентрации

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

A – оптическая плотность

l – длина оптического пути, толщина поглощающего слоя (см)

C – концентрация

ε – молярный показатель погашения, величина постоянная для данной субстанции при данной длине волны

Закон Бугера-Ламберта-Бера

Закон Бугера-Ламберта: Оптическая плотность прямо пропорциональна толщине поглощающего слоя, т.е.

$$A = k \cdot l$$

l – толщина поглощающего слоя

k – коэффициент пропорциональности

Закон Бера: Оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации поглощающего вещества

$$A = k \cdot c$$

Закон аддитивности

Если анализируемый раствор содержит несколько веществ, не взаимодействующих друг с другом, то при данной длине волны оптическая плотность раствора равна сумме оптических плотностей каждого компонента (при той же длине волны)

Для 1 вещества: $A_1 = k \cdot l \cdot C_1$

Для 2 вещества: $A_2 = k \cdot l \cdot C_2$

Для раствора 1 и 2 веществ:

$$A = A_1 + A_2 = k \cdot l \cdot C_1 + k \cdot l \cdot C_2$$

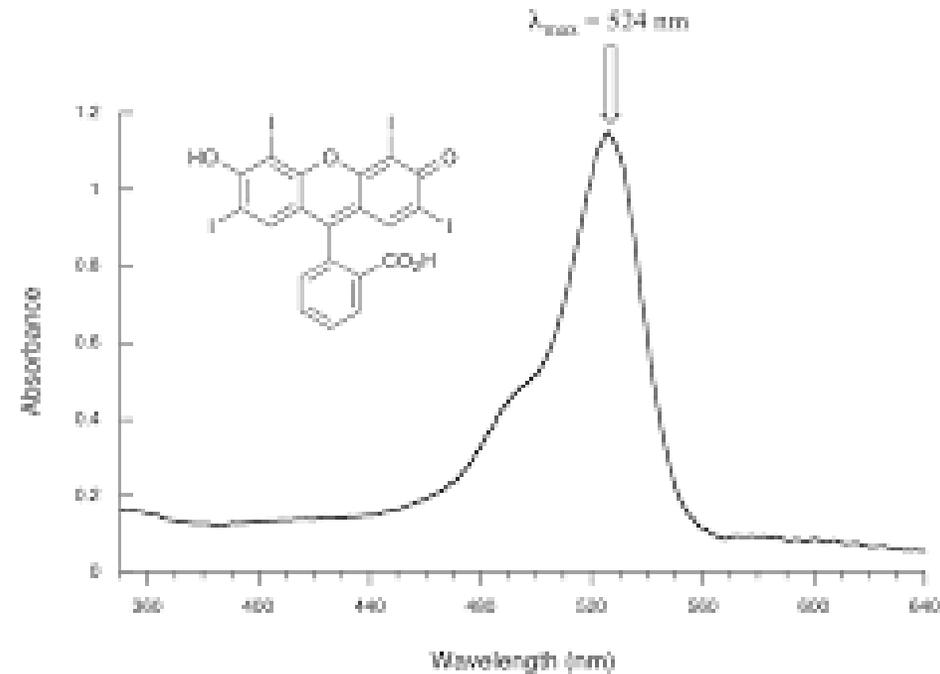
Удельный и молярный показатели погашения

Удельный показатель погашения $E_{1\text{см}}^{1\%}$ - оптическая плотность 1% раствора при толщине поглощающего слоя 1 см

Молярный показатель погашения ε - оптическая плотность 1 М раствора при толщине поглощающего слоя 1 см

Спектр поглощения

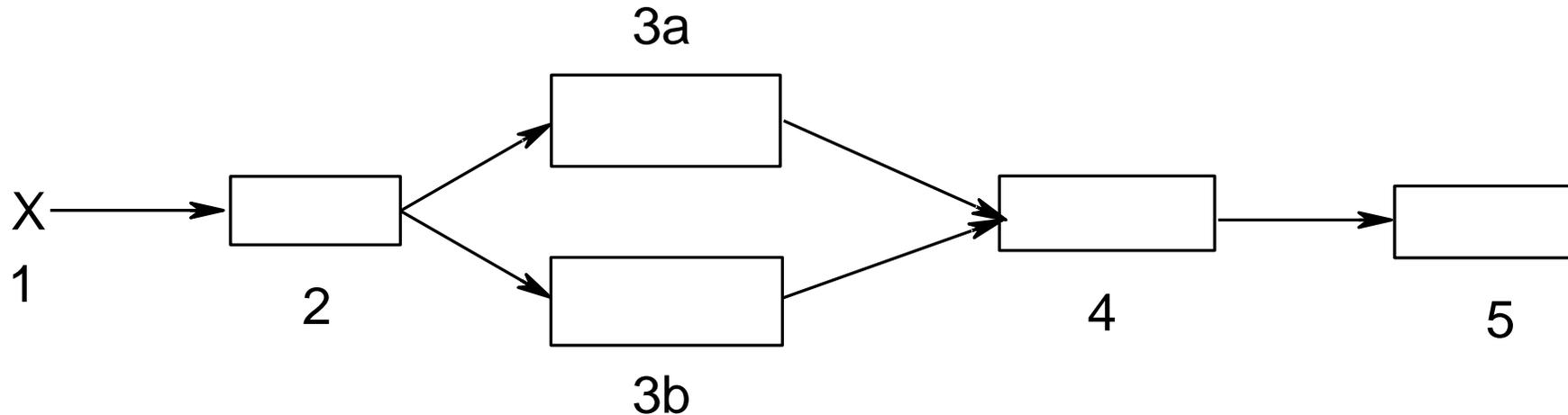
Графическая зависимость оптической плотности A от длины волны λ



Методы абсорбционного анализа

- ☐ Фотоэлектроколориметрия
- ☐ УФ/Вид - спектрофотометрия

Фотоэлектроколориметер



1 – Источник излучения (лампа накаливания)

2 – Монохроматор (светофильтр, пропускающий излучение 20-50 нм)

3a, 3b – кюветы с анализируемым раствором и раствором сравнения

4 – приемник излучения (фотоэлемент)

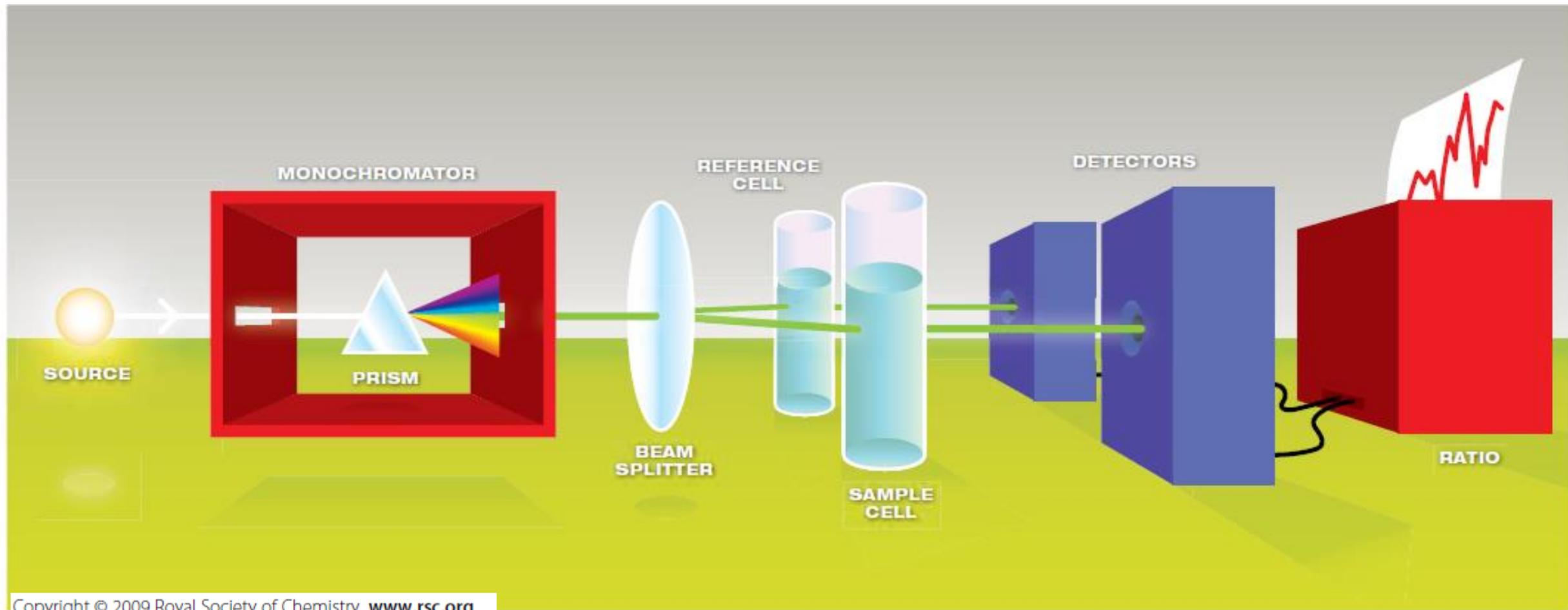
5 – регистрирующее устройство

Фотоэлектроколориметрия.

Недостатки

- ❑ Немонохроматичность излучения (снижается точность и воспроизводимость измерений)
- ❑ Нельзя получить непрерывный спектр поглощения (измеряется оптическая плотность с несколькими светофильтрами)
- ❑ Фотометрируются только окрашенные растворы (измеряется поглощение в видимой области спектра)
- ❑ Относительная ошибка метода составляет 3%

Спектрофотометрия



Спектрфотометрия. Преимущества

- ❑ Монохроматичность излучения (измерения проводят при определенной длине волны)
- ❑ Проводятся измерения в УФ-, видимой области спектра (можно фотометрировать как окрашенные, так и бесцветные растворы)
- ❑ Получают непрерывный спектр поглощения
- ❑ Можно анализировать многокомпонентные системы без разделения входящих в их состав веществ

Условия проведения измерений

□ Выбор аналитической длины волны

Это длина волны, при которой проводят фотометрические измерения

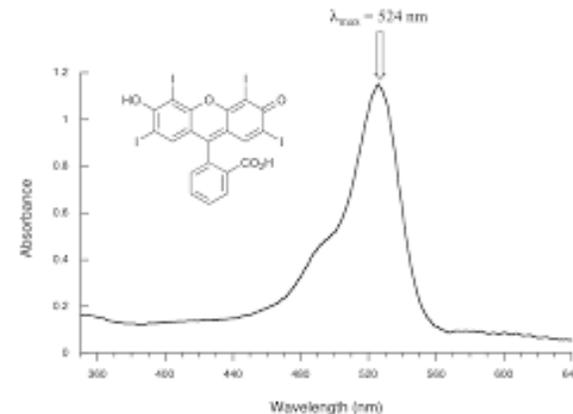
❖ выбирают длину волны (светофильтр),

соответствующую

максимуму

самой интенсивной

полосы поглощения



Условия проведения измерений

- Допустимый рабочий интервал измерения оптической плотности - 0.2 – 0.8, наименьшая ошибка измерений при значении оптической плотности 0.434

Условия проведения измерений

□ Выбор раствора сравнения

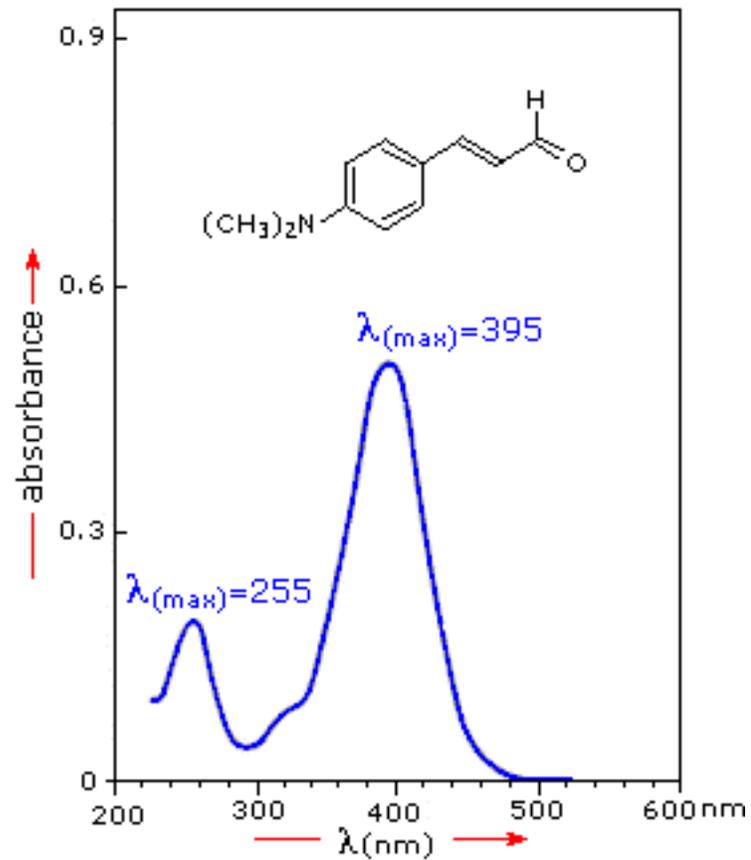
Если в анализируемом растворе поглощает только само анализируемое вещество, то в качестве раствора сравнения берут чистый растворитель

Если в растворе кроме анализируемого вещества содержатся другие компоненты, то раствор сравнения должен содержать все эти компоненты в тех же количествах, что и в анализируемом растворе, но без определяемого вещества

Применение фотометрических методов

- Качественный анализ
- Количественный анализ

Качественный анализ



Качественный анализ

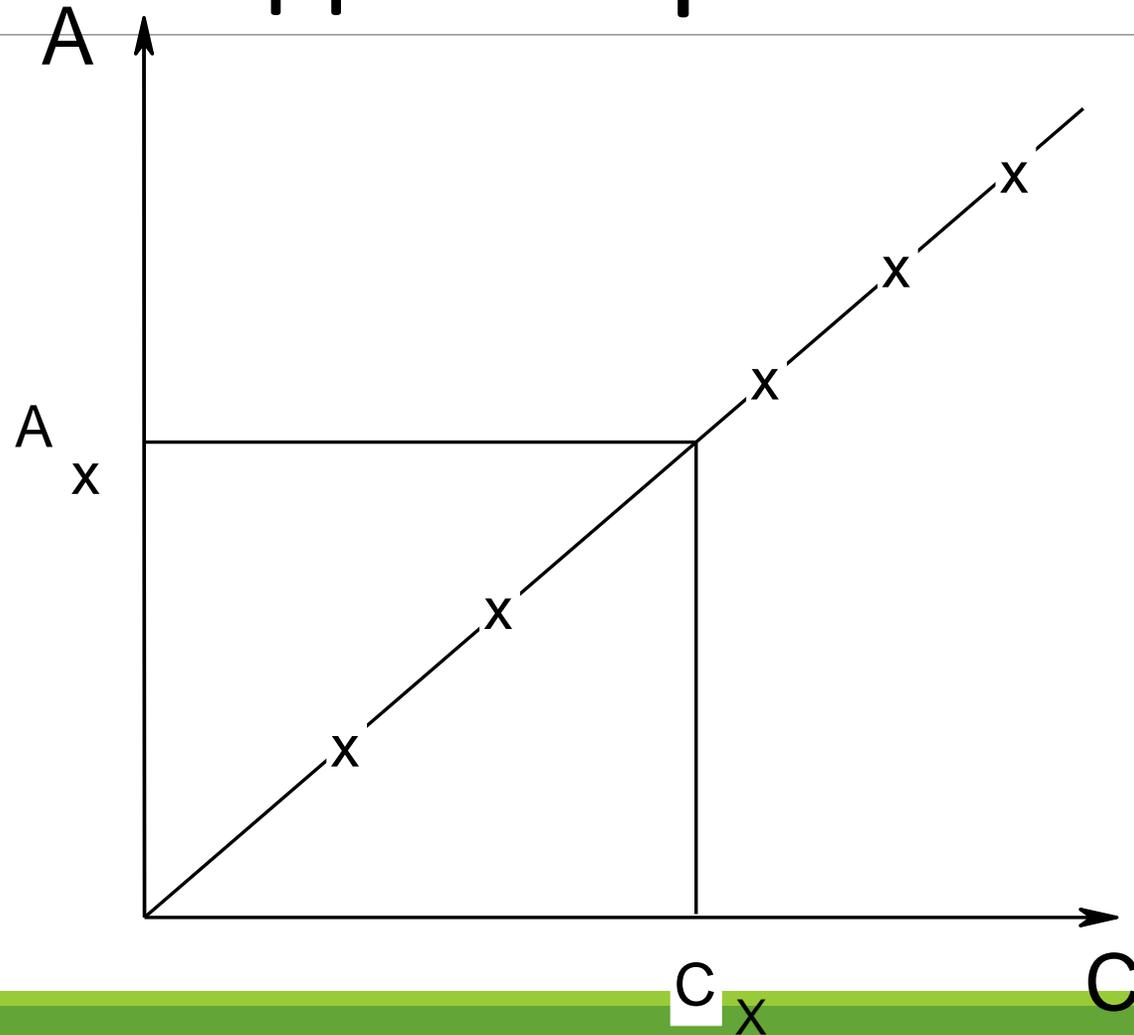
- ❑ Сравнение спектра поглощения анализируемого раствора со спектром поглощения раствора стандартного образца– положение максимумов минимумов, точек перегиба должно совпадать;
- ❑ В нормативной документации указано положение максимумов, минимумов, точек перегиба, которое должно быть на спектре поглощения анализируемого образца (разница не должна превышать ± 2 нм).

Количественный анализ. Способы определения концентрации анализируемого раствора

1. Метод калибровочной (градуировочной) кривой

- Готовят серию стандартных растворов с точно известной концентрацией
- Измеряют оптическую плотность растворов при заданных условиях
- Строят график зависимости оптической плотности от концентрации (по полученным данным)
- Измеряют оптическую плотность анализируемого раствора при заданных условиях
- По калибровочной кривой определяют концентрацию анализируемого раствора

Метод калибровочной кривой



Количественный анализ. Способы определения концентрации анализируемого раствора

2. С использованием раствора стандартного образца

Готовят стандартный раствор с точно известной концентрацией

Измеряют оптическую плотность стандартного раствора в заданных условиях

Измеряют оптическую плотность анализируемого раствора в заданных условиях

Составляют пропорцию:

$$\frac{A_{st}}{A_x} = \frac{C_{st}}{C_x}$$

$$C_x = \frac{A_x \cdot C_{st}}{A_{st}}$$

Количественный анализ. Способы определения концентрации анализируемого раствора

3. С использованием показателя поглощения

Измеряют оптическую плотность анализируемого раствора в кювете с толщиной поглощающего слоя

Исходя из основного закона светопоглощения рассчитывают концентрацию анализируемого раствора:

$$C_x = \frac{Ax}{\varepsilon \cdot l}$$

Количественный анализ. Способы определения концентрации анализируемого раствора

4. Метод добавок

Измеряют оптическую плотность раствора с неизвестной концентрацией $A_x - C_x$

В тех же условиях измеряют оптическую плотность раствора с неизвестной концентрацией, к которому добавили точно известное количество определяемого вещества $A_{x+a} - C_x + C_a$

Составляют пропорцию:

$$\frac{A_x}{A_{x+a}} = \frac{C_x}{C_x + C_a}$$

$$C_x = \frac{A_x C_a}{A_{x+a} - A_x}$$