

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ВЕЩЕСТВА В ВОДЕ

Лунёва А.В., студ.; Винниченко Н.Г., доц., к.т.н., доц.

(ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет», г. Донецк, ДНР)

Спектрофотометрическими методами анализа называются методы, основанные на взаимодействии вещества с электромагнитным излучением. Различают методы атомной и молекулярной спектроскопии. Методы атомной спектрофотометрии основаны на явлениях поглощения (например, атомно-абсорбционный) и испускания (например, эмиссионная фотометрия пламени) света свободными атомами, а также их люминесценции (например, атомно-флуоресцентный). Методы оптической молекулярной спектроскопии в зависимости от характера взаимодействия излучения с исследуемым веществом и способу его измерения делят на: абсорбционную спектроскопию, нефелометрию, турбидиметрию, люминесцентный анализ [2].

1. Абсорбционная спектроскопия, т.е. анализ по поглощению излучения включает:

- спектрофотометрический анализ – основан на определении спектра поглощения или измерении светопоглощения при строго определённой длине волны λ , эта спектральная линия соответствует максимуму кривой поглощения данного вещества;

- фотоколориметрический анализ – основан на измерении интенсивности окраски исследуемого окрашенного раствора или сравнении её с интенсивностью окраски стандартного раствора с применением упрощённых способов монохроматизации (светофильтры).

2. Анализ, основанный на использовании рассеяния света взвешенными частицами (нефелометрия) и поглощении света в результате светорассеяния (турбидиметрия).

3. Молекулярный люминесцентный анализ (флуориметрический) основан на измерении интенсивности излучения, испускаемого в результате поглощения фотонов молекулами.

В абсорбционной спектроскопии используют поглощение электромагнитного излучения в УФ, видимой (традиционно называют спектрофотометрия) и ИК-областях спектра (ИК-спектрометрия). Наибольшее распространение получили фотометрические методы анализа, основанные на поглощении в видимой области спектра, т.е. в интервале длин волн 400...760 нм. Энергия фотонов в этих областях спектра достаточна для переходов электронов в молекуле с одного энергетического уровня на другой. Основной вклад в изменение энергии молекулы вносит электронный переход, но у молекулы чисто электронный переход не осуществим – он сопровождается изменением колебательной и вращательной энергий. Поэтому молекулярный спектр поглощения состоит из множества спектральных линий. Линии с близкой энергией сливаются в одну полосу поглощения. Возвращаясь в исходное состояние, молекула чаще теряет поглощённую энергию в виде теплоты, реже – в виде излучения. Поскольку возбуждаемых молекул по сравнению с их общим числом мало, выделившаяся теплота не влияет на состояние изучаемой системы [1].

Количественное поглощение системы излучения описывается законами Бугера–Ламберта–Бера и аддитивности.

Мерой светопоглощения служат величины, называемые пропусканием и оптической плотностью.

Пропускание:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{или} \quad T = \frac{I}{I_0} 100\%, \quad (1)$$

где I – интенсивность прошедшего потока; I_0 – интенсивность падающего потока.

Оптическая плотность:

$$A = lg \frac{1}{T} = lg \frac{I_0}{I}. \quad (2)$$

Если раствор образца совсем не поглощает света, пропускание равно 100 %, а оптическая плотность – нулю. При полном поглощении света пропускание равно нулю, а оптическая плотность – бесконечности. Исследования Бугера (1698 – 1758) и Ламберта (1728 – 1777) показали, что оптическая плотность прямо пропорциональна толщине кюветы. Зависимость оптической плотности раствора поглощающего вещества от его молярной концентрации установил Бер (1825 – 1863). Закон, объединяющий в себе обе эти зависимости, называется законом Бугера–Ламберта–Бера. Применительно к спектрофотометрии в УФ-видимой области спектра его записывают следующим образом:

$$A = \varepsilon_{\lambda} l c, \quad (3)$$

где ε_{λ} – молярный коэффициент поглощения при данной длине волны; l – толщина поглощающего слоя (кюветы); c – концентрация поглощающего вещества.

На практике зависимость A от концентрации определяемого вещества при постоянной l и конкретных условиях аналитического определения изображают в виде градуировочного графика – прямой линии, проходящей через начало координат (рис. 1).

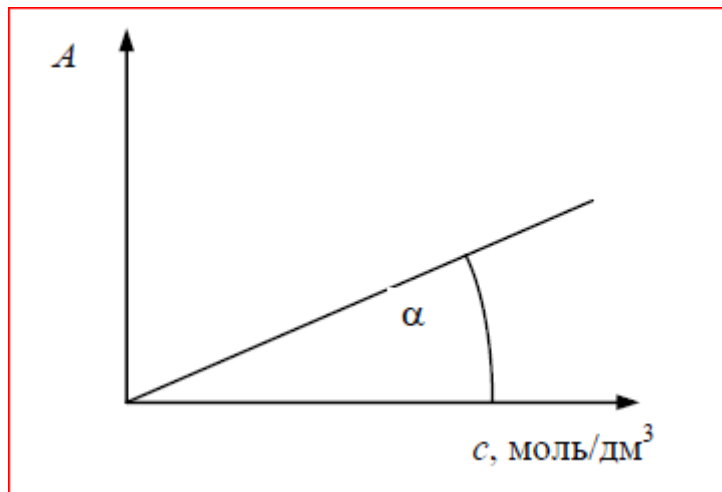


Рисунок 1 – Градуировочный график

При этом молярный коэффициент поглощения ε_{λ} , определяющий предел обнаружения метода, будет равен тангенсу угла наклона градуировочной прямой к оси абсцисс, если концентрация выражена в моль/дм³. Если концентрация выражена в массовых единицах, тогда угловой коэффициент составит коэффициент поглощения K . Чем больше наклон градуировочного графика к оси концентраций, тем более чувствительным является данный фотометрический метод.

Можно рассчитывать ε_{λ} по результатам измерения оптической плотности раствора заданной концентрации по формуле:

$$\varepsilon_{\lambda} = \frac{A_{min}}{l c}. \quad (4)$$

Можно также использовать табличные данные. Теоретическое значение молярного коэффициента поглощения составляет

$$\varepsilon_{\lambda} \cong n \cdot 10^5. \quad (5)$$

Для наиболее интенсивно окрашенных соединений эта величина обычно составляет $\varepsilon_{\lambda} \cong n \cdot 10^4$. Тогда, пользуясь уравнением закона Бугера–Ламберта–Бера, можно определить нижнюю границу диапазона определяемых содержаний веществ c_{min} по формуле:

$$c_{min} = \frac{A_{min}}{\varepsilon_{\lambda} l}. \quad (6)$$

Полагая $l = 1$ см и $A_{min} = 0,005$, получим:

$$c_{min} = \frac{0,005}{10^4 \cdot 1} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/дм}^3. \quad (7)$$

Если необходимо еще более понизить предел обнаружения, можно увеличить толщину поглощаемого слоя или сконцентрировать вещество, например, экстракцией.

Стенки кюветы рассеивают некоторую долю падающего излучения и вместе с раствором обуславливают частичное поглощение. Для компенсации этого эффекта на практике для измерения I_0 используют идентичную кювету с чистым растворителем.

Наблюдаемые отклонения от закона Ламберта–Бера могут быть вызваны следующими причинами:

- Концентрация поглощающих частиц столь велика, что между ними происходят *электростатические взаимодействия*. В результате этого оптическая плотность перестаёт быть прямо пропорциональна концентрации. В разбавленных растворах электростатические взаимодействия пренебрежимо малы.[3] Поэтому измерения стараются проводить в растворах с концентрацией определяемого вещества не выше 0,01 М.

- В результате *побочных реакций* частиц определяемого вещества между собой (ассоциация, диссоциация) или с растворителем могут получаться продукты с другими малярными коэффициентами поглощения.

- При использовании *недостаточно монохроматического света* наблюдаются отклонения концентрационной зависимости оптической плотности от линейности. Этот эффект особенно выражен в случаях, когда малярный коэффициент поглощения сильно зависит от длины волны, т.е. на краях полосы поглощения. Поэтому обычно стараются работать в максимуме поглощения.

- Рассеянный свет также искажает измеренные значения оптической плотности.

Закон аддитивности. Оптическая плотность – экстенсивное свойство вещества. Поэтому оптическая плотность смеси веществ равна сумме оптических плотностей каждого из них. Это справедливо при условии

подчинения каждого вещества закону Бугера–Ламберта–Бера и в отсутствии химических взаимодействий между ними. Итак, для смеси m веществ при одной и той же длине волны имеем:

$$A = \varepsilon_1 c_1 l + \varepsilon_2 c_2 l + \dots + \varepsilon_m c_m l. \quad (8)$$

Спектры двух веществ и их суммарный спектр представлены на рис.2. Принцип аддитивности (суммирования) оптических плотностей широко используют в аналитической химии.

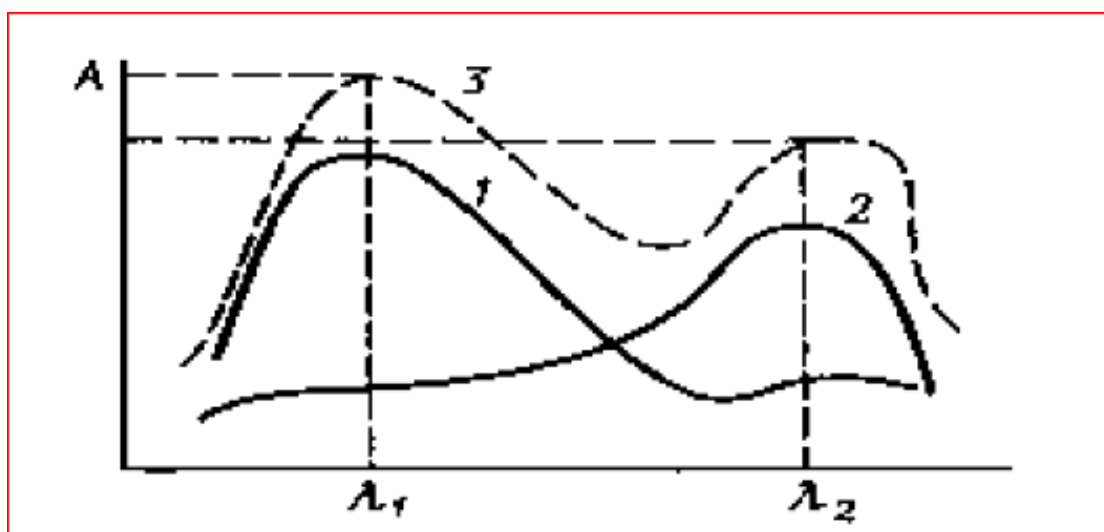


Рисунок 2 – Спектр поглощения двухкомпонентной смеси: 1 – спектр компонента А; 2 – спектр компонента Б; 3 – суммарный спектр

Определение содержания вещества методом спектрофотометрии можно проводить как непосредственно, так и с использованием специальных фотометрических реагентов. Химические реакции, используемые в фотометрическом анализе, несмотря на различие в их химизме, должны обязательно сопровождаться возникновением или ослаблением светопоглощения раствора.

Аппаратура для измерения поглощения света. Прибор для измерения светопоглощения должен выполнять две основные задачи:

- 1) разложение полихроматического света и выделение нужного интервала длин волн;
- 2) измерение поглощения света веществом.

Каждый спектральный прибор включает: источник излучения, устройство для выделения нужного интервала длин волн (монохроматор или светофильтр), кюветное отделение, детектор, преобразователь сигнала, индикатор сигнала. Порядок расположения узлов может быть разным (рис.3, 4).

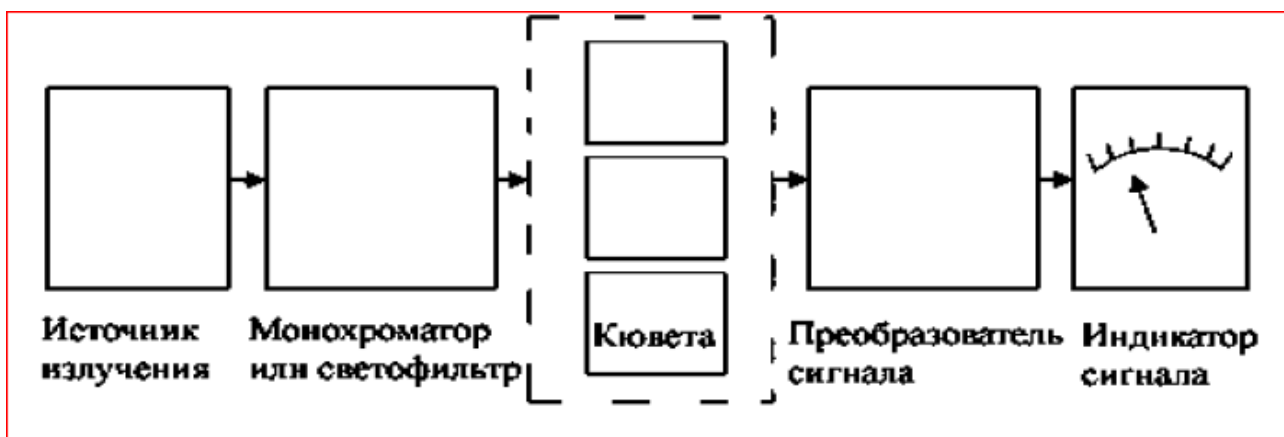


Рисунок 3 – Основные узлы абсорбционных приборов

Техническая характеристика прибора:

- диапазон измерений коэффициента пропускания 3...100 %;
- абсолютная погрешность измерения коэффициента пропускания 1%;
- стандартное отклонение пропускания, не более 0,1 %.

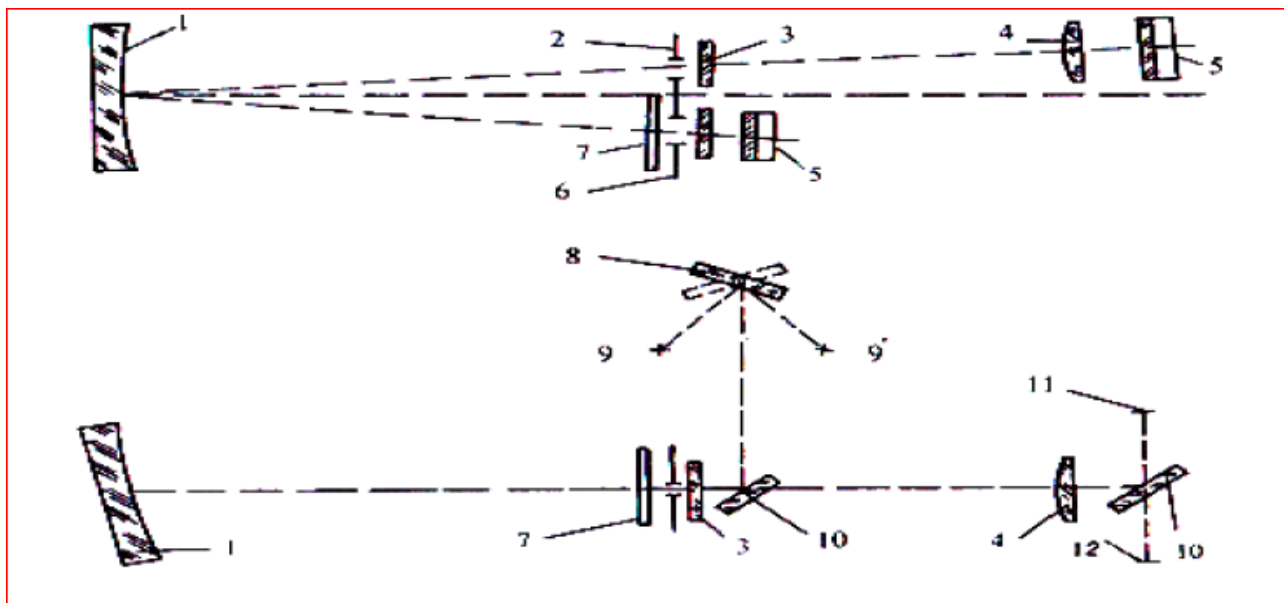


Рисунок 4 – Блок-схема спектрофотометра СФ-46: 1 – дифракционная решетка; 2 и 6 – выходная и входная щели; 3 – линза; 4 – светочувствительная линза; 5 – поворотное зеркало; 7 – светофильтр; 8 – система зеркал (сферических и плоских); 9 и 9' – источники излучения; 10 – плоскоповоротное зеркало; 11 и 12 – светочувствительные фотоэлементы

Возможность использования атомно-абсорбционной спектроскопии для определения большинства элементов периодической системы, высокая селективность и чувствительность, точность и быстрота измерений, а также доступность автоматизации определений способствовали широкому применению этого метода не только в металлургической, горной и химической промышленности (где традиционно применяется инструментальный анализ), но и в мало освоенных аналитиками областях, в сельском хозяйстве, экологических исследованиях, пищевой промышленности, биохимии и медицине (табл. 1).

Таблица 1 – Приборы атомно-абсорбционной спектроскопии

Прибор	Техническая характеристика
Спектрофотометр атомно-абсорбционный С-115	Определение концентрации химических элементов в жидких пробах различного происхождения (190...860 нм). Атомизаторы – пламя и графитовая печь
Спектрофотометр атомно-абсорбционный С-115 М1	Определение концентрации химических элементов в жидких пробах различного происхождения (190...900 нм). Атомизатор – пламя
Атомно-абсорбционный спектрофотометр автоматизированный ААС-А	Определение химических элементов в водных растворах (190...900 нм). Атомизатор – пламя
Атомно-абсорбционный спектрометр серии «КВАНТ» с плазменным или электротермическим атомизатором	Определение микроэлементов и токсичных элементов по атомным спектрам, прежде всего металлов

Перечень ссылок

1. Якунина, И. В. Методы и приборы контроля окружающей среды. Экологический мониторинг / И. В. Якунина, Н. С. Попов. – Тамбов: Издательство «ТГТУ», 2009. - С. 57 – 63.
2. Фотометрический контроль : Фотометрия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/fotometrisheskiy-metod-dlya-kontrolya-effektivnosti-antibakterialnoy-terapii>. - Загл. с экрана.
3. Лурье, Ю. Ю. Унифицированные методы анализа вод /Ю.Ю.Лурье. – 2-е изд. – Москва : Издательство «Химия», 1973. - С. 361 – 372.