

## ЛЕКЦІЯ 8

Розділ 2. Сучасні інструментальні засоби наукових досліджень

Тема 2.1: Фізичні та фізико-хімічні методи наукових досліджень

### Лекція 8. Оптичні методи фізико-хімічного аналізу

#### План

- 1 Класифікація та характеристика оптичних методів аналізу
- 2 Молекулярна абсорбційна спектроскопія
- 3 Закони світло поглинання. Оптична густина розчину
- 4 Фотометрія. Сутність методу

#### 1 Класифікація та характеристика оптичних методів аналізу

Спектральні методи аналізу засновані на вимірюванні ефектів взаємодії електромагнітного випромінювання з речовиною. Загальний характер цих взаємодій залежить від зміни енергетичного стану атомів і молекул. При збудженні атомів (при передачі їм енергії) здійснюється зміна хоча б одного квантового числа. При цьому виникає випромінювання певної довжини хвилі і частоти (табл. 1).

Табл. 1 - Залежність довжини хвилі від зміни квантового числа і відповідні методи аналізу

Квантове число, яке змінюється (область)	Довжина хвилі, м	Метод аналізу
--	------------------	---------------

Головне (рентгенівська)	$10^{-8} - 10^{-10}$	Рентгенівська спектроскопія
Побічне(оптична) Інфрачервона Видима Ультрафіолетова	760-10 <sup>4</sup> нм 380-760 нм 100-380 нм	Оптичні методи аналізу Змінення коливального стану Змінення стану валентних електронів
Магнітне (мікрохвильова)	$10^{-3} - 10^{-1}$	Електронний парамагнітний резонанс
Ядерний спіт (радіочастотна)	$10^1 - 10^{-1}$	Ядерний магнітний резонанс

Оптичні методи аналізу засновані на вимірюванні ефектів взаємодії речовини з електромагнітними хвилями оптичного діапазону в діапазоні від 100 до 10000 нм. Оптичний діапазон підрозділяють на ультрафіолетову - УФ(100-380 нм), видиму - В(380-760 нм) і інфрачервону - ІЧ(760-10000 нм) області. За типом взаємодії електромагнітних хвиль з речовиною оптичні методи класифікують наступним чином:

- абсорбційні методи – які засновані на вимірюванні випромінювання, яке поглинуто речовиною(колориметрія, фотоколориметрія, спектрофотометрія, атомно-абсорбційний аналіз);

- емісійні методи – які засновані на вимірюванні інтенсивності світла, яке випромінює речовина(флюорометрія, емісійний спектральний аналіз, полум'яна

фотометрія):

- методи, які засновані на вимірюванні інтенсивності випромінювання, яке розсіяне(нефелометрія), або поглинуто (турбідиметрія) суспензією речовин;

- методи, які засновані на вимірюванні ефектів поляризаційних взаємодій (рефрактометрія, інтерферометрія, поляриметрія).

В оптичних методах аналізу можна вимірювати ефекти взаємодії з електромагнітними хвилями як молекул так і атомів. Тому і методи аналізу розподіляються на молекулярні (флюорометрія, колориметрія, фотоколориметрія, спектрофотометрія) і атомні (емісійний спектральний аналіз, полум'яна фотометрія, атомно-абсорбційний аналіз).

## 2 Молекулярна абсорбційна спектроскопія

Методи молекулярної абсорбційної спектроскопії відносяться до оптичних методів аналізу, які засновані на вимірюванні ефектів взаємодії речовини з електромагнітними хвилями оптичного діапазону. Метод засновано на вимірюванні поглинання (абсорбції) світлового потоку молекулами речовини. До молекулярно-абсорбційних методів відносять колориметрію (порівняння забарвлення аналізуемого і стандартного розчинів **візуально**), фотоколориметрію(вимірювання інтенсивності світового потоку, який пройшов через розчин, *фотоелектричним способом*) і спектрофотометрію(вимірювання інтенсивності **монохроматичного** світлового потоку, який пройшов через розчин *фотоелектричним способом*).

Речовина здатна вибірково поглинати випромінювання певної довжини хвилі. При цьому енергетичний стан молекули змінюється, вона збуджується. Загальна енергія молекули  $E$  складається з енергії руху електронів  $E_e$ , енергії коливання атомів у молекулі –  $E_k$ , і енергії обертання молекули -  $E_{об}$ :

$$E = E_e + E_k + E_{об}.$$

Поглинання випромінювання низьких енергій(ІЧ) призводить лише к зміненню обертальної або коливальної енергій(енергія поглинається окремими функціональними групами) і такі спектри поглинання звуть молекулярними. В ультрафіолетовій і видимій частинах спектру поглинання енергії призводить до переходу електронів на деяких орбіталях(головним чином на зовнішніх) на більш високі енергетичні рівні, і такі спектри поглинання звуть електронними.

Табл.2 Залежність кольору розчину від поглиненої частки спектру

Колір поглиненої частки спектру	Поглинена частка спектру, нм	Додатковий (спостерігаємий) колір розчину
Фіолетовий	400-450	Жовто-зелений
Синій	450-480	Жовтий
Зелено-синій	480-490	Оранжевий
Синьо-зелений	490-500	Червоний
Зелений	500-560	Пурпурний
Жовто-зелений	560-575	Фіолетовий
Жовтий	575-590	Синій
Оранжевий	590-625	Зелено-синій
Червоний	625-750	Синьо-зелений

Розчини речовин в залежності від області поглинання можуть бути безбарвними(якщо речовина поглинає випромінювання у УФ, або ІЧ областях спектру). Якщо розчин речовини поглинає електромагнітне випромінювання якоїсь довжини хвилі у видимій частині спектру, то він забарвлений. Колір розчину буде характеризуватися тією часткою світла, яка пройшла крізь нього(не була поглинута). Цей колір відрізняється від кольору поглиненої частки випромінювання

і зветься додатковим (доповнює колір поглинутої частки світла до білого).  
Залежність кольору розчину від поглиненої частки спектру наведена у табл. 2.

### **3 Закони світлопоглинання. Оптична густина розчину**

Крім кольору розчину, який залежить від природи речовини, важливою характеристикою є кількість поглинутого світлового випромінювання, яке визначається законами світлопоглинання.

**Перший закон світлопоглинання (закон Бугера-Ламберта)** – відносна кількість поглинутого випромінювання не залежить від інтенсивності падаючого випромінювання: кожний шар рівної товщини поглинає однакову частку монохроматичного потоку енергії, що проходить крізь нього.

:

$$I = I_0 \cdot 10^{-k \cdot L},$$

$I_0$  - інтенсивність світлового потоку, який падає на розчин;

$I$  - інтенсивність світлового потоку, який пройшов крізь розчин;

$L$  – товщина поглинаючого шару, см;

$k$  - коефіцієнт пропорційності, який відповідає оборотній товщині шару, що поглинає, щоб потік ослабшав у 10 разів.

Якщо  $k = \frac{1}{L}$ , то  $\frac{I}{I_0} = 10^{-1} = \frac{1}{10}$ .

**Другий закон світлопоглинання (закон Бера)** – величина поглинання прямо пропорційна числу часток речовини, що поглинає:

$$k = \varepsilon \cdot C,$$

де  $\varepsilon$  - молярний коефіцієнт поглинання (оптична густина) розчину з молярною концентрацією 1 моль/л у кюветі товщиною 1 см, який залежить від природи речовини;

$C$  – молярна концентрація речовини, моль/л.

**Об'єднаний закон Бугера-Ламберта-Бера** - інтенсивність світлового

випромінювання, яке пройшло крізь розчин, залежить від молярної концентрації  $C$  і товщини шару речовини  $l$ :

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon C l},$$

В логарифмічній формі закон має вигляд:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon C l = D.$$

Вираз  $\lg \frac{I_0}{I} = D$  зветься оптичною густиною. Відношення інтенсивності світла, яке пройшло скрізь розчин, до інтенсивності падаючого світлового потоку зветься пропусканням:  $T = \frac{I}{I_0}$ . Оптична густина і пропускання пов'язанні між собою:

$$D = \lg \frac{1}{T} = -\lg T.$$

Ці величини є основними кількісними характеристиками поглинаючої спроможності розчинів.

Згідно закону Бугера-Ламберта-Бера оптична густина прямо пропорційна концентрації речовини (якщо молярний коефіцієнт поглинання і товщина поглинаючого шару постійні) і графічно ця залежність має вигляд прямої (рисунок 3.5). При досить високих концентраціях ця залежність порушується, тому треба перевіряти підпорядкованість поглинання розчину закону Бугера-Ламберта-Бера в досліджуємому діапазоні концентрацій.

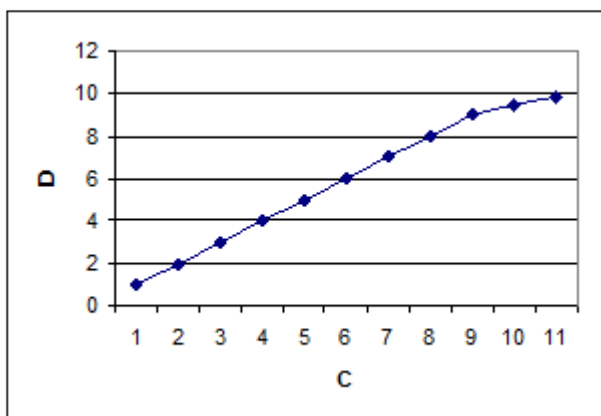


Рис 2 Залежність оптичної густини від концентрації

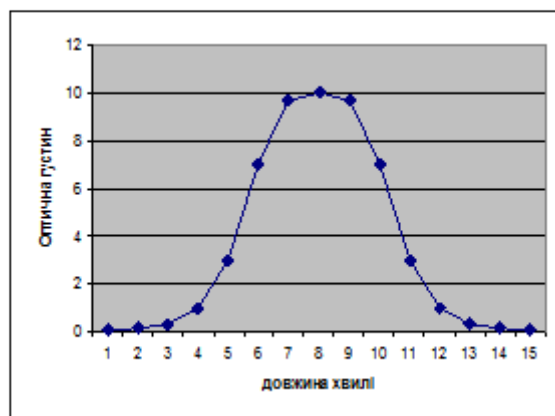


Рис.3 Спектр поглинання

Поглинання світлового потоку залежить від довжини хвилі. Графічне зображення цієї залежності зветься спектром поглинання (рис. 3). Спектр поглинання знаходять експериментально, вимірюючи оптичну густину даного розчину при різних значеннях довжини хвилі. При виконанні аналізу виміри здійснюють при довжині хвилі, яка відповідає максимальному значенню оптичної густини.

#### **4 Фотометрія. Сутність методу**

. В фотоколориметрії (фотометрії) визначаємий компонент за допомогою хімічних (фотометричних) реакцій переводять у кольорову сполуку, а потім вимірюють оптичну густину забарвленого розчину фотоелектричним методом. Концентрацію визначають будуючи градуіровочний графік, або іншим методом (метод стандартів, метод додатку). Вимірювання завжди виконують по відношенню до розчину порівняння (нульового), у який не додають реактиву для одержання кольорової сполуки і оптичну густину якого вважають нульовою. Для виміру оптичної густини використовують фотоколориметри, наприклад, колориметр фотоелектричний концентраційний КФК-2 (рис. 4).

Світовий потік від джерела 1 проходить через систему лінз, теплозахисний 2, нейтральний 3 і кольоровий 4 світлофільтри, кювету 5 з розчином порівняння, чи кювету 6 з робочим розчином, світло розподільну пластину 7 і попадає чи на фотодіод 8 (при довжині хвилі 590-980 нм), чи на фотоелемент (315-540 нм), у яких перетворюється на електричний сигнал, пропорційний пропусканню розчину. Останній вимірюється або мікро амперметром (КФК-2), або обробляється за допомогою мікропроцесору і надається у цифровому вигляді (КФК-2МП). Кювети 5 і 6 розташовані на пересувній платформі, яка дозволяє по черзі вводити в світловий потік ці розчини. Прилад має декілька кольорових світлофільтрів 4, полоси пропускання яких охоплюють усю видиму частину оптичного діапазону.

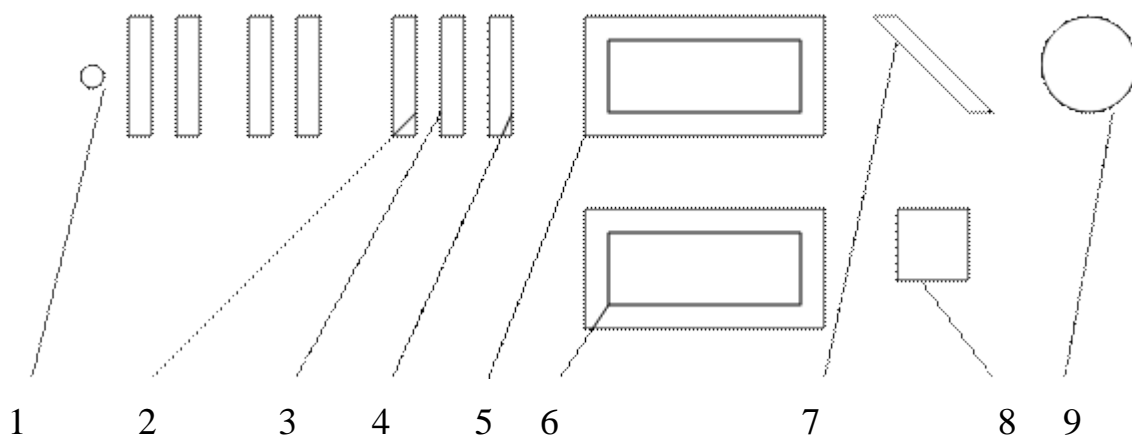


Рис. 4- Принципова оптична схема приладу КФК-2: 1-джерело випромінювання; 2-теплозахисний світлофільтр; 3-нейтральний світлофільтр; 4-кольорові світлофільтри; 5-кювета з розчином порівняння; 6-кювета з робочим розчином; 7-світло розподільна пластина; 8-фотодіод; 9-фотоелемент.

Світлофільтри підбирають в залежності від спектру поглинання речовини, що визначається: максимум поглинання розчину повинен відповідати максимуму пропускання світлофільтру.

**Висновок.** Оптичні методи аналізу базуються на взаємодії речовин з електромагнітним випромінюванням. До оптичного діапазону відносять електромагнітні хвилі з довжиною ( $\lambda$ ) від 100 до 10000 нм. Його поділяють на три області: • ультрафіолетову (УФ) – 100-380 нм; • видиму – 380-760 нм; • інфрачервону (ІЧ) – 760-10 000 нм.

### Питання для самоконтролю

1. Дати класифікацію та характеристику оптичних методів аналізу.
2. Що собою представляє оптичний діапазон електромагнітних хвиль?
3. В чому суть методу молекулярної абсорбційної спектроскопії?
4. Сформулюйте основні закони світлопоглинання.
5. Що представляє собою фотоколориметрія?



### **Рекомендована література**

1. Алесковский Б.Б и др. Физико-химические методы анализа. – Л., Химия. – 1988. – 373 с.
2. Химическая энциклопедия в 5 т. / под ред. И. Л. Кнунянца. – М.: Советская энциклопедия, 1990.