

ФОТОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

ФОТОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

Фотометричний метод аналізу (Фотометрія), сукупність методів мол.-абсорбційного спектрального аналізу, заснованих на поглинанні електромагнітного випромінювання у видимій, ІЧ та УФ областях молекулами визначається компонента або його з'єднання з відповідним реагентом. Концентрацію визначається компонента встановлюють за законом Бугера-Ламберта - Бера. Фотометричний метод включає візуальну фотометрію, спектрофотометрію і фотоколориметрія. Остання відрізняється від спектрофотометрії тим, що поглинання світла вимірюється гол. обр. у видимій області спектру, рідше - в ближніх УФ та ІЧ областях (тобто. в інтервалі довжин хвиль від ~ 315 до ~ 980 нм), а також тим, що для виділення потрібної ділянки спектра (шириною 10-100 нм) використовують не моно-хроматори, а вузькосмугові світлофільтри.

Іноді Фотометричний аналіз розуміють більш широко, як сукупність методів якісного і кількісного аналізу за інтенсивністю ІК, видимого і УФ випромінювання, що включає атомно-абсорбційний аналіз, фотометрію полум'я, Мутномір, нефелометрія, люмінесцентний аналіз, спектроскопію відображення і мол.- Абсорбційний спектральний аналіз.

Поняття фотометричні охоплює прийоми, які іменуються або іменувалися колориметричними, фотоелектроколориметричними, спектрофотометричними і власне фотометричними. Походження цих термінів зв'язано зі способом виміру світлопоглинання і типом застосовуваного для цієї мети приладу. Проте в основі всіх способів лежить поглинання світла обумовленою речовиною у видимій, ультрафіолетовій і інфрачервоній області спектра.

ІСТОРИЯ РОЗВИТКУ

Вважають, що одним з перших фотометричних методів застосував російський мінералог і хімік В.М. Севергин, який наприкінці XVIII - початку XIX століть. У другій половині XIX століття деякі методи цього типу використовували на заводах, наприклад у Нижньому Тагілі. Широке ж поширення фотометрія одержала в Радянському Союзі, починаючи з 30-х років XX століття. За кількістю наукових публікацій фотометричний метод займає перше місце. У дуже великому масштабі метод використовують у практиці аналізу найрізноманітніших об'єктів. Гідність цих прийомів у досить низькому межі виявлення, доступності та простоті, що сполучаються в багатьох випадках з достатньою вибірковістю й швидкістю; точність визначень також для ряду цілей цілком задовільна: відносна помилка звичайно становить 5-10%. Важливо і те, що фотометричні методи розроблені практично для всіх елементів і дуже багатьох органічних сполук.

Колись задовольнялися чисто утилітарним результатом: Емпірично підібрана кольорова реакція служила цілям визначення елемента або сполуки, але істота протікають при цьому процесів часом було незрозумілим. У перекладеній на російську мову в 1935 р. книзі Йоу «Колориметричний аналіз» маса методик, але майже немає відомостей про хімічний істоту описаних реакцій. Наприклад, визначення заліза по реакції з роданідом використовували широко, але склад поглинає світло комплексу не знали.

Однак з тих пір в хімії пофарбованих сполук досягнув величезний прогрес. Відомий механізм майже всіх широко застосовуваних у фотометрії реакцій, при розробці нових прийомів обов'язковим вважається з'ясування природи утворюються з'єднань і опис ряду їхніх фізико-хімічних властивостей, наприклад стійкості в розчині. Ці вимоги вироблені при активній участі відомих хіміків-аналітиків А.К. Бабко й А. Т. Пилипенко.

У великих масштабах ведуться успішні пошуки нових реагентів для фотометричного визначення елементів. Значний внесок внесли дослідження В. І. Кузнецова та С.Б. Саввіна, які запропонували реагенти групи торону і арсеназо - арсеназо I, арсеназо III, сульфохлорфенол С та інші, що дозволяють визначати багато елементів з низькою межею виявлення й високою вибірковістю. Ці реагенти виробляються й застосовуються в багатьох країнах. Особливо ефективні вони при визначенні торію, урану, рідкоземельних елементів, ніобію. В. П. живописців ввів у практику ефективні реагенти хромпіразол I і хромпіразол II, Ю. А. Банківський вивчив меркоптохінолін, що дозволяє досить вибірково фотометризувати реній і інші елементи. Запропоновано також люмогалліон - реагент для фотометричного визначення галію, молібдену, ніобію. Літій зручно визначати з використанням реагенту хіназоліназо. В аналітичній хімії берилію важливі методи, засновані на використанні берріллона II і IV. Чутливе фотометричне визначення титану забезпечується діхлорхромотроповою кислотою, яку описали В. І. Кузнецов та Н. Н. Басаргін.

Розроблено і з великою користю застосовуються фотометричні методи, засновані на використанні раніше відомих реагентів. Так І. П. Алімарін з співр. ввели в обіг важливий метод визначення ніобію по реакції з роданідом; створено багато цікавих методів з використанням катіонних барвників - кристалічного фіолетового, діамантового зеленого і аналогічних; антипірілметан застосований для фотометричного визначення титану - цей метод широко відомий. Створений широко застосовуваний метод визначення кремнію, фосфору і миш'яку у вигляді гетерополисполучень.

У ряді аналітичних центрів синтезуються й випробовуються нові фотометричні реагенти.

Велика роль у розвитку загальної теорії фотометричних методів належить відомим хімікам-аналітикам А. К. Бабко, А.Т. Пилипенко і їхнім колегам. Так, Н. П. Кромарь глибоко вивчив рівноваги в багатокомпонентних системах, застосовуваних у фотометрії, запропонував способи визначення молярних коефіцієнтів поглинання - основного показника, що характеризує межу виявлення. Метрологічні питання фотометрії досліджували А. К. Бланк, В. Ф. Барковський, І. А. Блюм.

Найчастіше фотометричні методи використовують для визначення малих концентрацій речовин. Однак можна визначати й більші кількості, якщо використовувати так звану диференціальну фотометрію. Цей прийом в даний час добре відомий, його активно пропагував Ю. А. Чернихів.

АПАРАТУРА І ТЕХНІКА ФОТОМЕТРИЧНИХ ВИМІРЮВАНЬ

Приладами для фотоколориметрії служать фотоелектроколориметри (ФЕК), що характеризуються простотою оптичної і електричної схем. Більшість фотометрів має набір з 10-15 світлофільтрів і являє собою двопроменеві прилади, в яких пучок світла від джерела випромінювання (лампа розжарювання, рідко ртутна лампа) проходить через світлофільтр і дільник світлового потоку (зазвичай призму), який ділить пучок на два, що направляються через кювети з досліджуваним розчином і з р-ром порівняння. Після кювет паралельні світлові пучки проходять через калібровані ослабителі (діафрагми), призначені для зрівнювання інтенсивностей світлових потоків, і потрапляють на два приймачі випромінювання (фотоелементи), підключені з диференціальної схеми до нуля-індикатором (гальванометр, індикаторна лампа). Недолік приладів - відсутність монохроматора, що призводить до втрати селективності вимірювань; гідності фотометрів - простота конструкції і висока чутливість завдяки великій світлосилі. Вимірюваний діапазон оптичної щільності складає приблизно 0,05-3,0, що дозволяє визначати мн. елементи та їх сполуки. в широкому інтервалі змістів - від $\sim 10^{-6}$ до 50% за масою. Для додаткового підвищення чутливості і селективності визначень істотне значення мають добір реагентів, що утворюють інтенсивно забарвлені комплексні сполуки. з обумовленими речовинами, вибір складу розчинів і умов вимірювань. Похибки визначення становлять близько 5%.

При т. з. диференціальному фотометричному аналізу оптична щільність аналізованого розчину вимірюють щодо оптичної щільності (яка не повинна бути менше 0,43) розчину порівняння. Останній містить визначається компонент в концентрації, близької до концентрації цього компонента в аналізованому розчині. Це дозволяє визначати порівняно великі концентрації в-в з похибкою 0,2-1% (у випадку спектрофотометрії). При фотометрическом титруванні отримують залежність оптич. щільності титруемого розчину від обсягу додаємо титранту (криву титрування). За зламу на цій кривій визначають кінцеву точку титрування і, отже, концентрацію досліджуваного компонента в розчині.

Фотометричні методи визначення концентрації розчинів засновані на порівнянні поглинання або пропускання світла стандартними і досліджуваними розчинами. Ступінь поглинання світла фотометрованих розчином вимірюють за допомогою спеціальних оптичних приладів - фотоколориметрія і спектрофотометрів, в яких світлова енергія, що проходить через фотометрованих розчин, за допомогою фотоелементів перетворюється в електричну. Відповідно до законів фотоелектричного ефекту, сила виникає фотоструму прямо пропорційна інтенсивності світла, падаючого на фотоелемент. Отже, відношення інтенсивностей світлових потоків, що містяться у вираженні основного закону світлопоглинання, може бути замінено рівним йому ставленням фотострумів. Це і використовують у фотометричному аналізі, де фактично вимірюють не світлопоглинання розчинів, а значення виникають фотострумів.



ЗАГАЛЬНІ ЗАУВАЖЕННЯ ПРИ РОБОТІ НА ФОТОКОЛОРИМЕТРІ

Надійність результатів вимірювань при роботі на фотоколориметрі і фотометрії забезпечується, в першу чергу, правильною установкою (юстировкой) і експлуатацією приладів. Тому приступати до вимірювань можна тільки після ретельного ознайомлення з пристроєм приладу і правилами його експлуатації. Вимірювання на фотоелектричних приладах можна починати через 15-20 хв після включення приладу для того, щоб встановився режим напруження лампи освітлювача. Велике значення для отримання правильних результатів має чистота кювет. Кювети завжди повинні бути ретельно вимиті; бажано зберігати їх заповненими дистильованою водою. Брати кювети при вимірах можна тільки за бічні стінки, через які не проходить поглинається світловий потік.

Розчини порівняння (нульові розчини).

Вимірювання оптичної щільності стандартного і досліджуваного забарвлених розчинів завжди проводять по відношенню до розчину порівняння (нульового розчину). В якості розчину порівняння можна використовувати аліквотну частина досліджуваного розчину, що містить всі надбудови, окрім реагенту, утворить з визначальним іоном забарвлене з'єднання. У тому випадку, коли сам реагент має забарвлення, розчин порівняння готують таким чином: До невеликої кількості дистильованої води додають реагент і всі компоненти (крім визначається) в тих самих кількостях, що і при приготуванні забарвлених розчинів визначуваної речовини. Потім розчин доводять водою до необхідного об'єму і перемішують. Якщо додається реагент і всі інші компоненти розчину порівняння безбарвні і, отже, не поглинають променів у видимій області спектру, то як розчин порівняння можна використовувати дистильовану воду.

При невеликому надлишку реагенту оптичні густини розчинів забарвленого комплексу і чистого реагенту доцільніше вимірювати окремо по відношенню до чистого розчинника та потім непрямим прийомом визначити оптичну щільність? А, обумовлену поглинанням тільки аналізованого комплексу.

Поправка на холостий досвід.

Виділення визначених компонентів із розбавлених розчинів і відділення їх від заважають елементів при аналізі речовин високого ступеня чистоти виробляють зазвичай хімічним шляхом за допомогою різних реактивів, посуду, апаратури. Хоча для цих цілей, як правило, застосовують спеціально очищені хімічні та двічі перегнанню воду, все ж вони можуть містити визначену домішка, а скляна і кварцова апаратура теж частково розчиняється під дією застосовуваних кислот, лугів і т.д. Тому при фотометричних визначеннях мікродомішок елементів завжди проводять холостий досвід, тобто проробляють всі ті ж операції з реактивами тільки без аналізованої речовини. Зазвичай в отриманому розчині майже завжди виявляють якусь кількість шуканого речовини. Цю поправку на холостий досвід віднімають з отриманого результату визначення. Для досягнення більш високої чутливості (за інших рівних умов) необхідно, щоб поправка на холостий досвід була б значно менше визначається кількості домішки. При кількісній оцінці межі виявлення велике значення має коректна постановка холостого досвіду. Зазвичай холостий досвід виконують без аналізованого зразка з усіма доданими реактивами, проводячи їх через всі стадії аналізу, передбачені методикою. Однак отримані таким чином результати можуть виявитися не завжди коректними, оскільки залишки матриць у розчині проби можуть впливати на результати визначення мікроелементів, в той час як в розчині холостого досвіду, що не містить розчиненої проби, подібних впливів немає. Для більш суворого обліку впливу сольового фону розчиненої проби слід використовувати методику проведення холостого досвіду із застосуванням двох різних наважок проби або з введенням у розчин холостого досвіду якоїсь частини аналізованої проби, що додається в фотометрованих розчин. В останньому випадку знаходять зміст що визначається мікрокомпонента в фотометрованих (згадуваному) і холостому розчинах, а потім розраховують фактичний зміст визначається елемента в холостий пробі по рівняннях.

ПЕРЕВАГИ І НЕДОЛІКИ

Переваги:

1. Дозволяє проводити масові і серійні аналізи (однотипні);
2. полегшують працю аналітика;
3. дозволяє аналізувати контроль виробництва.

Недоліки:

1. необхідний прогрів приладу не менше 15-20 хв. для стабільного нахилу лампи;
2. необхідно враховувати, що чутливість фотоелементу залежить від його робочої поверхні;
3. з часом фотоелемент втомлюється знижується його чутливість, порушується лінійність;
4. для одержання лінійної залежності величини фотоструму від інтенсивності світлового потоку необхідно, Щоб опір гальванометра не перевищувало, а бажано було нижче внутрішнього опору фотоелемента

ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ

Фотометричні методи аналізу застосовуються для контролю різноманітних виробничих процесів. Ці методи можуть бути застосовані для аналізу великих і малих змістів, але особливо цінною їх особливістю є можливість визначення домішок (до 10^{-5} ... $10^{-6}\%$). Методи абсорбційної спектроскопії використовують у хімічній, металургійній, фармацевтичній та інших галузях, а також у медицині та сільськогосподарському виробництві.

Промисловістю випускаються прилади для абсорбційної спектроскопії: колориметри, фотометри, фотоелектроколориметри, спектрофотометри і т. д., в яких використовують різні комбінації освітлювачів, монохроматорів і приймачів світла