

Спектрофотометричний метод аналізу

Підготували студентки гр. ПФ-41
Велигорська Мар'яна та Садова Марія

СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ

- * **Метод аналізу, що базується на визначенні спектра поглинання або вимірюванні світлопоглинання при певній довжині хвилі, яка відповідає максимуму кривої поглинання досліджуваної речовини.**
- * **Аналіз здійснюють за поглинанням речовинами монохроматичного випромінювання у видимій, УФ- і ІЧ-ділянках спектра.**

завдання спектрофотометричного методу

- * кількісне визначення величин, які характеризують поглинання даною речовиною монохроматичного випромінювання різних довжин хвиль.
- * До оптичного діапазону відносяться електромагнітні хвилі з довжиною від 100 до 10000 нм. Його розділяють на три області:
 - * • ультрафіолетову (УФ) – (100 – 380 нм.)
 - * • видиму – (380 – 760 нм.)
 - * • інфрачервону (ІЧ) – (760 – 10000 нм.)

Вибір оптимальних умов фотометричного визначення

- * Визначаючи в розчині одну світлопоглинаючу речовину, обирають звичайно максимальну смугу поглинання. Якщо таких смуг є декілька, то вибирають ту з них, яка є найінтенсивнішою.
- * Фотометричні вимірювання слід виконувати в інтервалі значень $A=0,1-0,8$, тоді вони мають мінімальну похибку.

Чутливість і точність методу

* Мінімальну концентрацію, яку можна визначити фотометричним методом, обчислюють із співвідношення

$$C_{\min} = A_{\min} / \epsilon l.$$

Точність фотометричних методів залежить від особливостей фотометричних реакцій, приладів та інших чинників. Вона змінюється в широкому діапазоні і становить приблизно 1 - 2% (відносних).

Головні способи фотометричних визначень

- * Спосіб градуйованого графіка
- * Спосіб молярного коефіцієнта поглинання
- * Спосіб добавок
- * Спосіб диференціальної фотометрії

Переваги фотометричних методів

- * Вимірювання в УФ частині спектра створили можливість визначати безбарвні інгредієнти, які поглинають світло в інтервалі 200 - 400 нм: що особливо широко використовують під час аналізу органічних речовин.
- * Фотометричні методи застосовують, визначаючи відносно низький вміст аналізованої речовини, особливо тоді, коли її вміст не перевищує 0,1 мас.%.
Точність визначення на звичайних фотометрах із застосуванням світлофільтрів коливається в межах 3 - 5%, а у випадку використання спектрофотометрів - 1 - 2%.

Недоліки фотометричних методів

- * До недоліків фотометричних методів слід віднести невисоку селективність багатьох реакцій, які використовують у фотометрії. Часто потрібно попередньо відокремити компоненти, що заважають визначенню. Це збільшує час проведення аналізу та зменшує точність.

ЗАКОНИ ПОГЛИНАННЯ СВІТЛА

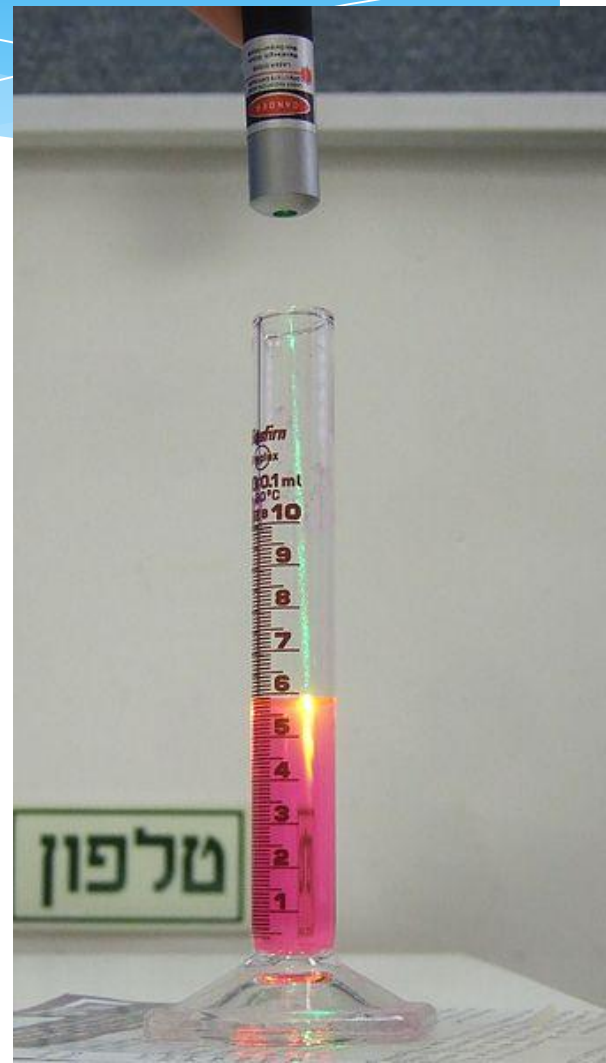
- * **Поглинання світла – це зменшення інтенсивності оптичного випромінювання (світла), що проходить через матеріальне середовище, за рахунок процесів його взаємодії з середовищем.**

Основний закон світлопоглинання (Бугера-Ламберта-Бера)

- * встановлює залежність поглинальної здатності речовини від її природи, концентрації та товщини шару, через який проходить світло.

$$I = I_0 e^{-\alpha x}$$

де I — інтенсивність світла на глибині x матеріалу — I_0 інтенсивність світла на поверхні,
 α — коефіцієнт поглинання.



$$T = I/I_0 \quad (T \leq 1).$$

Коефіцієнтом пропускання прийнято вважати її відсотковий вираз

$$T, \% = T \cdot 100.$$

Оптичною густиною (A) називають

$$A = -\lg T = -\lg \frac{I}{I_0} = \lg \frac{I_0}{I}.$$

Згідно з законом Бугера-Ламберта-Бера

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon l C}, \quad \text{або} \quad I/I_0 = 10^{-\epsilon l C}, \quad \text{або} \quad -\lg T = A = \epsilon l C,$$

- * де ϵ - молярний коефіцієнт поглинання; l - товщина шару, що поглинає світло, см; C - концентрація розчину, моль/л.
- * Оптична густина розчину є адитивною величиною. Якщо розчин містить декілька забарвлених речовин, що поглинають, то $A = A_1 + A_2 + \dots + A_n$, де 1, 2, ... n - окремі речовини.

У випадку достатнього розведення розчину інтенсивність світла яке пройшло через суспензію або інше каламутне середовище, підпорядковується рівнянню, подібному до рівняння Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = -\lg \frac{I_t}{I_0} = klc$$

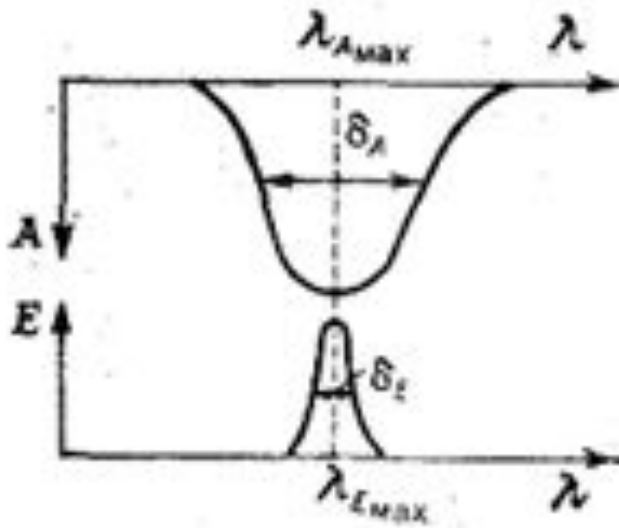
* де I_t - інтенсивність світла, яке пройшло через суспензію; I_0 - інтенсивність падаючого світла; l - товщина шару; k - молярний коефіцієнт помутніння розчину.

Обмеження закону Бугера-Ламберта-Бера

- * закон справедливий лише для монохроматичного випромінювання.
- * величина коефіцієнту є залежить від показника заломлення середовища, який практично не залежить від концентрації тільки у випадку малих її значень.
- * зміна концентрації викликає фізико-хімічні зміни частинок, які можуть поглинати світло.
- * температура під час вимірів повинна залишатися сталою.
- * пучок випромінювання повинен бути паралельним.

Правила Уолша

а) довжина хвилі, що відповідає максимальному поглинанню атомних парів, повинна дорівнювати довжині хвилі максимальної інтенсивності випромінювання джерела ;



б) півширина лінії поглинання атомних парів повинна бути принаймні в два рази більше півширини лінії випромінювання джерела.

Атомно-абсорбційний спектрометр



Атомно-абсорбційна спектрометрія

* У процесі абсорбції електрон переходить з основного енергетичного рівня на більш високий у результаті фотонного збудження, тобто в результаті опромінення світлом з визначеною частотою, що задовольняє умову:

*
$$E^* - E_0 = h\nu.$$

* При цьому інтенсивність світла даної частоти знижується. Так само як і в молекулярній абсорбційній спектроскопії в атомно-абсорбційній спектрометрії діє закон Ламберта—Бугера—Бера

*
$$A = \lg(I_0/I) = klc$$

Принцип дії атомно-абсорбційного спектрометра

- * **Джерело світла**
- * У відповідності з правилами Уолша, джерело світла повинно бути достатньо вузькосмуговим. Тому виникає необхідність мати окреме джерело світла на кожен аналізований елемент.
- * В якості вузькосмугових джерел світла застосовують:
- * *Лампу з порожнистим катодом*
- * *Безелектродну лампу*
- * *Перестроюваний лазер*

- * **Лампа з порожнистим катодом** - спеціальний вид ламп, використовуваний в атомно-абсорбційній спектроскопії як джерело випромінювання з лінійчатим спектром і для настройки частоти у лазерних джерелах.
- * Спектр випромінювання лампи з порожнистим катодом - це атомний спектр матеріалу катода, що включає також лінії, що випускаються збудженими атомами газу-наповнювача. З такого спектру за допомогою звичайного дифракційного монохроматора виділяється одна найбільш інтенсивна лінія, яка і використовується для атомно-абсорбційного визначення елемента.

- * **Безелектродна лампа**- освітлювальний прилад, принцип дії якого заснований на газовому розряді в високочастотному електромагнітному полі. Відсутність ниток розжарювання або електродів дозволяє підвищити довговічність лампи і її потужність.
- * Лампи збуджуються ємнісним або індукційним способом.
- * Лампи такого типу вимагають екранування щоб не випромінювати перешкоду.

* Лазер

- * Фізичною основою роботи лазера служить явище вимушеного (індукованого) випромінювання. Суть явища полягає в тому, що збуджений атом здатний випромінювати фотон під дією іншого фотона без його поглинання, якщо енергія останнього дорівнює різниці енергій рівнів атома до і після випромінювання. Відбувається посилення світла.
- * Таким чином таке явище відрізняється від спонтанного випромінювання, в якому випромінювані фотони мають випадкові напрямку поширення, поляризацію і фазу.

Атомізатор

- * Атомізатор - пристрій, який перетворює речовину проби в атомний пар.
- * Існують різні методи атомізації:
 - * Нагрівання
 - * Вплив електромагнітним випромінюванням (а саме світлом)
 - * Бомбардування прискореними частинками

Методи атомізації

- * На практиці застосовують такі методи атомізації:
- * Полум'я - зазвичай використовується полум'я від горючих газів у суміші з окислювачами.
- * Пропан / повітря - низькотемпературне полум'я, більш за все придатне для аналізу елементів, які легко атомізуються, наприклад лужних металів. В даний час використовується досить рідко. Використовується там, де доставка ацетилену або занадто дорога, або взагалі не доступна.
- * Ацетилен / повітря - полум'я з температурою до 2300-2600С (температура залежить від співвідношення потоків ацетилен / повітря), найбільш поширене у використанні.
- * Ацетилен / азоту - високотемпературне полум'я (до 3200С), застосовується при аналізі важкоатомізуючих елементів і для усунення різних впливів.

Методи атомізації

- * Електротермічна атомізація - проба поміщається в кювету, виконану з електропровідного матеріалу. Через кювету пропускають струм, який розігріває кювету, та яка знаходиться всередині проби. Переваги даного методу в тому, що речовина залишається в замкнутому об'ємі, і на відміну від приладів з полум'яною атомізацією, не несеться газовим потоком.
- * Генерація гідридів - метод визначення елементів, здатних утворювати летючі газоподібні гідриди - миш'яку, фосфору, сурми, селену, телуру, германію, олова. Далі гідриди розкладаються при нагріванні (або за допомогою полум'я, або з використанням електричного трубчастого нагрівача), утворюють атомний пар, який і викликає поглинання світла.

Методика визначення концентрації речовини в розчині

- * Фотометричні методи визначення концентрації розчинів засновані на порівнянні поглинання при пропущенні світла стандартними і досліджуваними розчинами.
- * Для визначення змісту речовини методом каліброваного графіка готують серію з 5–8 стандартних розчинів різних концентрацій.

Методика визначення концентрації речовини в розчині

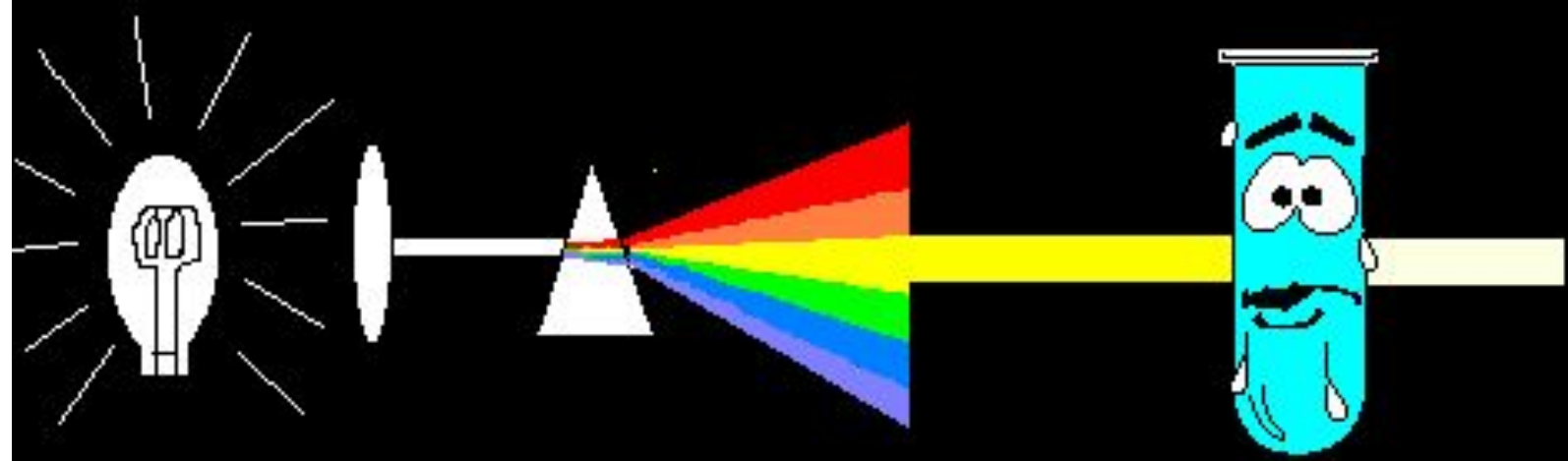
- * При виборі інтервалу концентрацій стандартних розчинів керуються наступними положеннями:
- * а) він повинний охоплювати область можливих змін концентрації досліджуваного розчину; бажано, щоб оптична щільність досліджуваного розчину відповідала приблизно середині калібрувальної кривої;
- * б) бажано, щоб у цьому інтервалі концентрацій дотримувався основний закон світлопоглинання, тобто графік $A = f(C)$ був лінійним;
- * в) інтервал робочих значень λ , що відповідає інтервалу стандартних розчинів, повинний забезпечувати максимальну відтворюваність результатів вимірів.

Призначення, принцип дії і будова спектрофотометра.

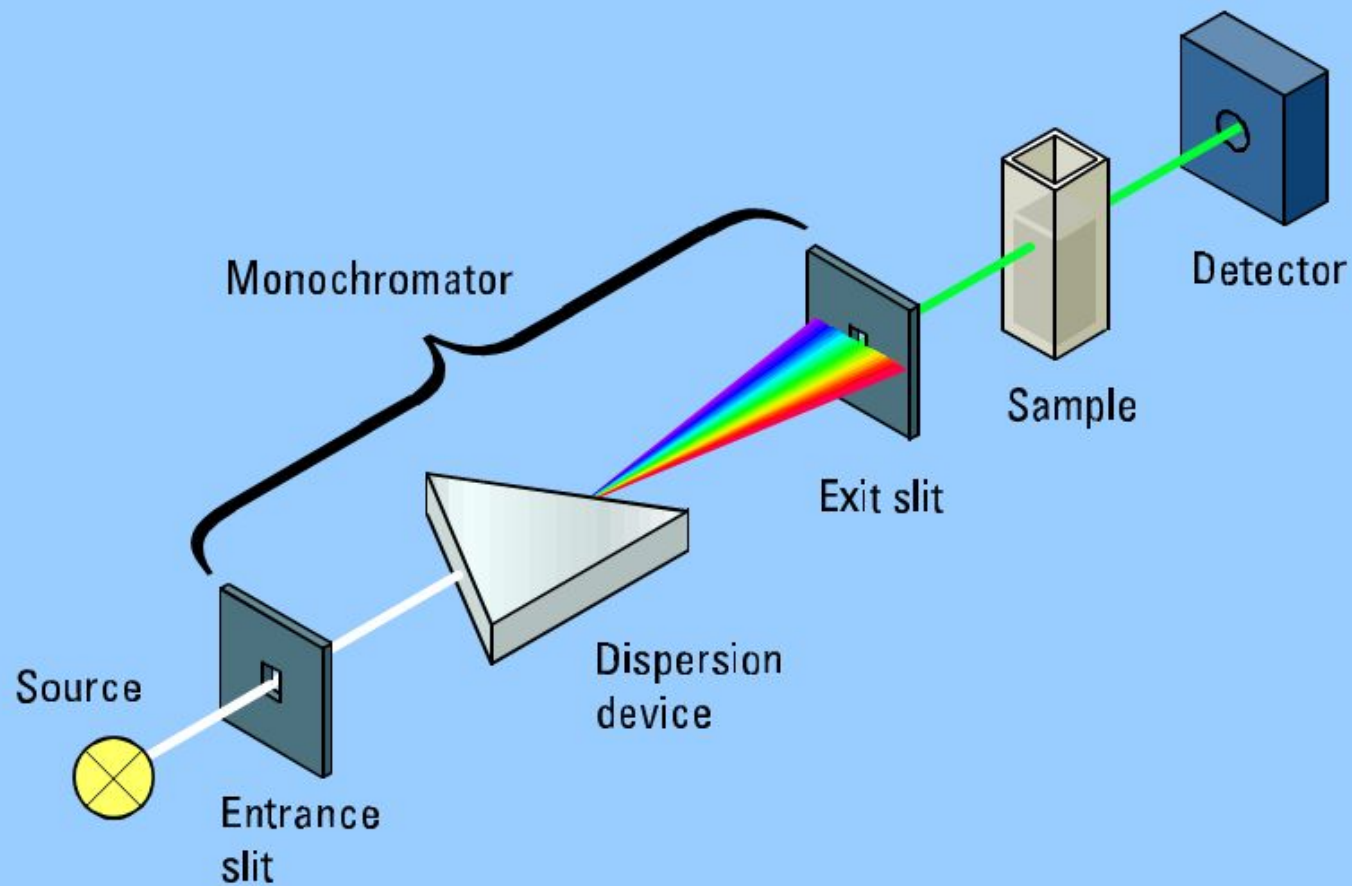
Структурну схему спектрофотометра можна представити у виді наступних основних блоків:

- * джерело світла,
- * монохроматор,
- * к'юветне відділення,
- * фотоелемент,
- * пристрій, що реєструє.

0.21



будова спектрофотометра



УФ-ВИД спектрофотометри фірми PG Instruments



- * Недорогі двохструменеві УФ-ВИД спектрофотометри з фіксованою шириною щілини - 2 нм и діапазоном довжини хвилі 190-1100 нм (Т60 New Century) / 325-1100 нм (Т60 Aurora).

УФ-ВИД спектрофотометри T70 и T70+

- * Двохпроменеві спектрофотометри з діапазоном довжини хвилі 190-1100 нм, з підвищеною точністю установки довжини хвилі. Модель T70+ має змінну ширину щілини - 0.5, 1.0, 2.0 и 5.0 нм. Спектрофотометр T70 з фіксованою шириною щілини світлопропускання 2 нм.



УФ-ВИД спектрофотометри T90 и T90+

* Двохпроменеві спектрофотометри з діапазоном довжини хвилі 190-1100 нм, з підвищеною точністю установки довжини хвилі. Модель T90+ має змінну ширину щілини - 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 и 5.0 нм. Спектрофотометр T90 з фіксованою шириною щілини світлопропускання 2 нм.





Дякуємо за увагу!

