

# 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

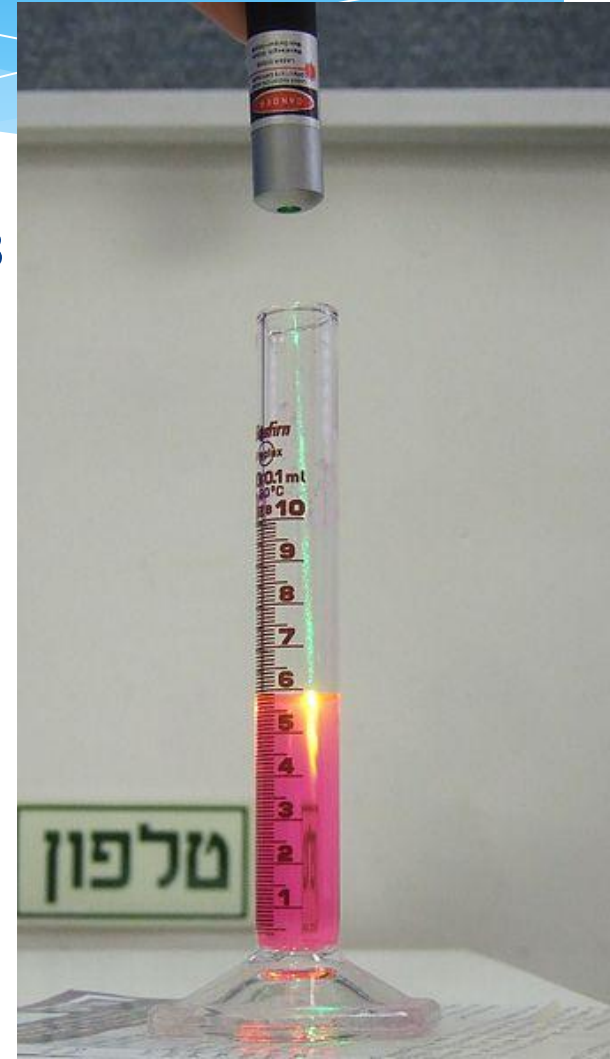
- \* **Поглинання світла – це зменшення інтенсивності оптичного випромінювання (світла), що проходить через матеріальне середовище, за рахунок процесів його взаємодії з середовищем.**

# 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,  
 $\alpha$  — 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  $\epsilon$  - 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:

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

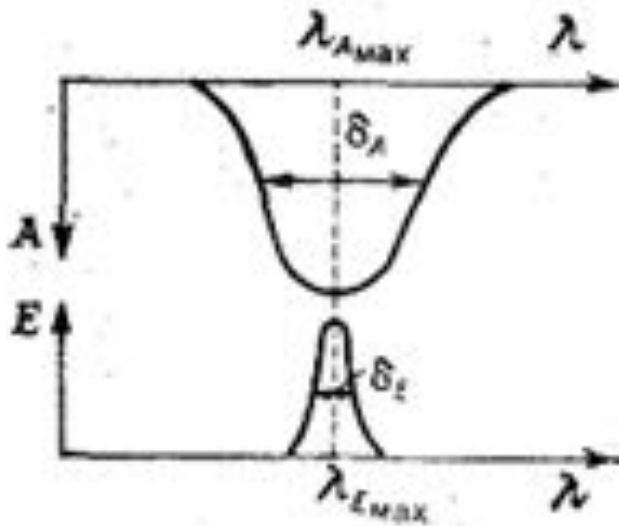
\* де  $I_t$  - інтенсивність світла, яке пройшло через суспензію;  $I_0$  - інтенсивність падаючого світла;  $l$  - товщина шару;  $k$  - молярний коефіцієнт помутніння розчину.

# Обмеження закону Бугера-Ламберта-Бера

- \* закон справедливий лише для монохроматичного випромінювання.
- \* величина коефіцієнту  $\epsilon$  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:

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

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

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



# 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

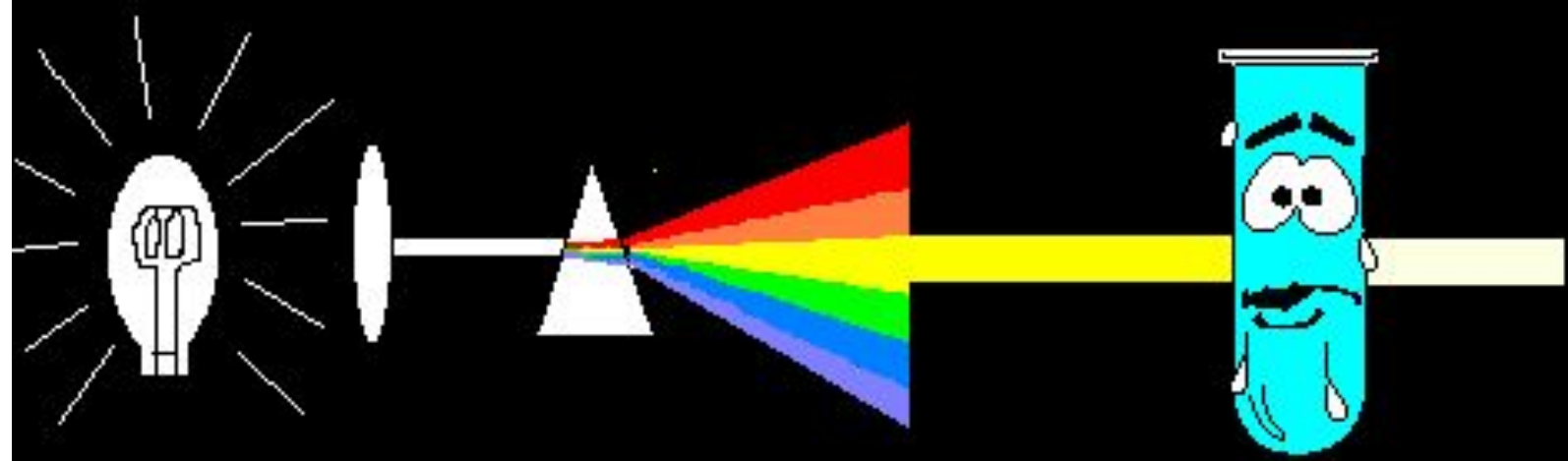
- \* При виборі інтервалу концентрацій стандартних розчинів керуються наступними положеннями:
- \* а) він повинний охоплювати область можливих змін концентрації досліджуваного розчину; бажано, щоб оптична щільність досліджуваного розчину відповідала приблизно середині калібрувальної кривої;
- \* б) бажано,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

# Призначення, принцип дії і будова спектрофотометра.

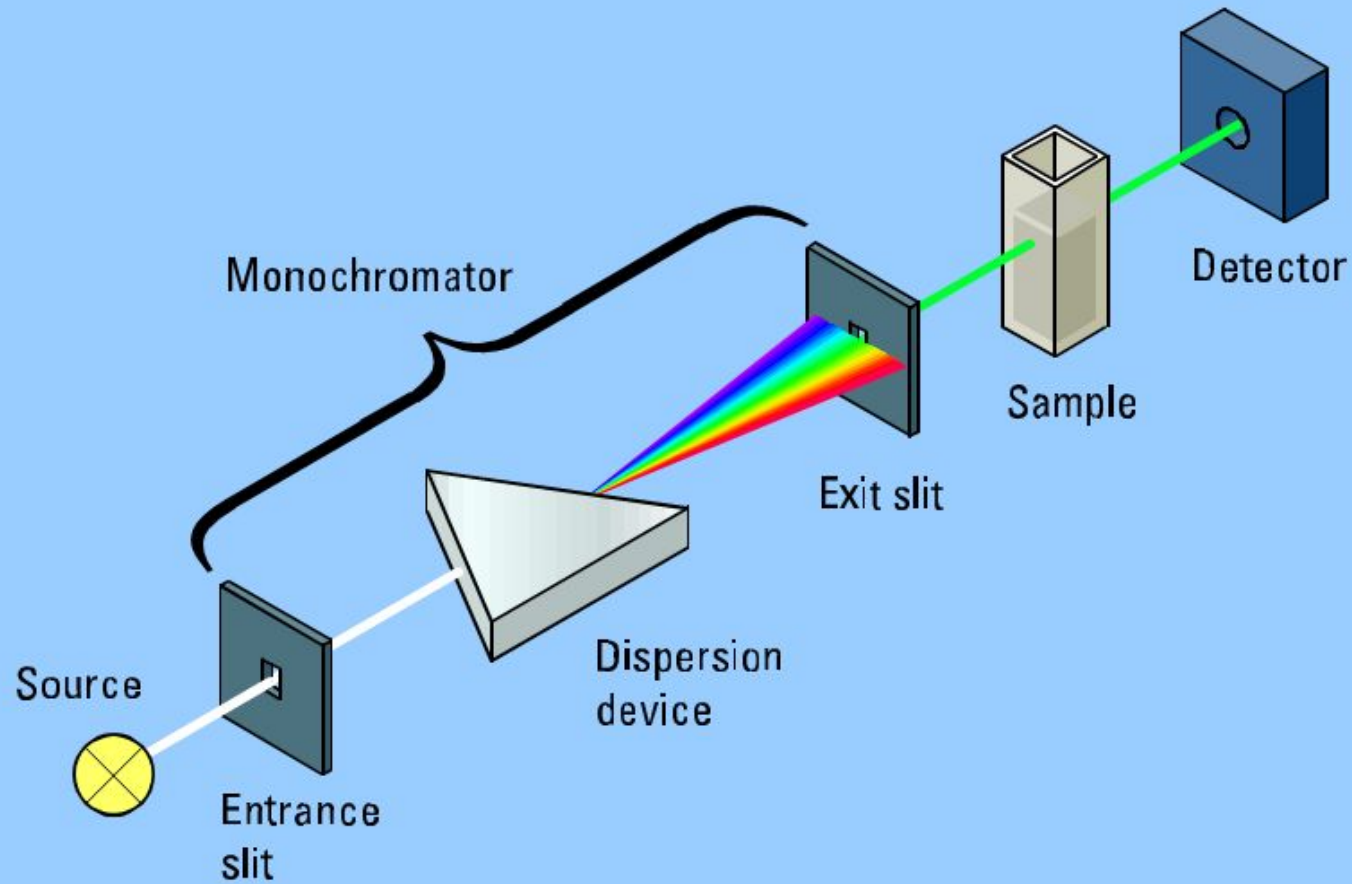
Структурну схему спектрофотометра можна представити у виді наступних основних блоків:

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

0.21



# будова спектрофотометра



# УФ-ВИД спектрофотометри фірми PG Instruments



- \* Недорогі двохструменві  
УФ-ВИД  
спектрофотометри з  
фіксованою шириною  
цілини - 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!



