

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**БРАТСКИЙ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫЙ КОЛЛЕДЖ**  
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«БРАТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Специальность 35.04.02  
«Технология комплексной переработки древесины»

## **МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ**

### ***ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА***

*по дисциплине*  
**«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА»**

Братск 2019

Составила (разработала) Павлова Н.М., преподаватель кафедры химико - механических дисциплин

Рассмотрено на заседании кафедры химико-механических дисциплин

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

\_\_\_\_\_

(Подпись зав. кафедрой)

Одобрено и утверждено редакционным советом

\_\_\_\_\_

(Подпись председателя РС)

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

№ \_\_\_\_\_

## Содержание

Введение.....	4
1 Классификация оптических методов анализа.....	7
2 Фотометрический анализ.....	8
2.1 Методы фотометрического анализа.....	8
2.2 Колориметрические методы анализа.....	9
3 Теоретические основы фотометрического метода анализа.....	11
3.1 Основной закон светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера.....	12
3.2 Ограничения и условия применения закона Бугера-Ламберта-Бера.....	14
3.3 Выбор условий для фотометрических определений.....	15
3.4 Спектр поглощения.....	17
3.5 Светофильтры.....	19
3.6 Фотометрическое титрование.....	20
4 Аппаратура фотометрического метода анализа.....	23
4.1 Фотоэлементы и фотоэффект.....	23
4.2 Фотоэлектроколориметры.....	27
5 План самостоятельного изучения тем фотометрического метода анализа....	35
6 Практические работы.....	38
Заключение.....	48
Список использованных источников.....	49

## Введение

Физико-химические методы анализа основаны на наблюдении за изменением физических свойств анализируемой системы, происходящим в результате определенных химических реакций. Характерной особенностью физико-химических методов анализа в отличие от химических является то, что используется не просто взаимодействие веществ с реактивом, но и взаимодействие электрического тока или различного вида полей и излучений с веществом.

Физико-химические методы анализа основаны на определении изменения физических свойств системы (коэффициента преломления света, электрической проводимости, поглощение света и др.), происходящих в результате химических или электрохимических реакций. Интенсивность физического сигнала зависит от концентрации определяемого компонента.

Между химическими и физико-химическими, физико-химическими и физическими методами не всегда можно провести четкую границу.

Например, измерение электрической проводимости растворов (кондуктометрия) не требует проведения химических реакций и относится к физическим методам, тогда как определение изменения электрической проводимости при титровании кислоты щелочью (кондуктометрическое титрование) является физико-химическим методом.

Иногда физико-химические и физические методы объединяют под общим названием инструментальные методы, так как для измерения сигналов используется аппаратура.

Наиболее распространенными являются физико-химические методы анализа. В зависимости от использованных свойств различают следующие группы физико-химических методов анализа:

Оптические методы анализа. Это методы анализа, основанные на использовании оптических свойств анализируемых веществ. К ним относят:

-спектрофотометрический анализ – поглощение электромагнитного излучения оптического диапазона;

-нефелометрический и турбидиметрический анализ – рассеяние и поглощение света взвесями вещества;

-люминесцентный анализ – измерение вторичного электромагнитного излучения вещества, возникающего вследствие поглощения первичного электромагнитного излучения;

-поляриметрический анализ – вращение плоскости поляризации света растворами веществ;

-рефрактометрический анализ – определение коэффициентов преломления света жидкими веществами;

Электрохимические методы анализа. Это методы, основанные на использовании электрохимических свойств исследуемых веществ. К ним относятся:

-электрогравиметрический анализ – определение ведут по массе выделенного на электроде вещества при электролизе раствора;

-кулонометрический анализ – определение количества электричества, затраченного на реакцию с определяемым веществом;

-полярографический анализ – определяют зависимость тока, протекающего через электрохимическую ячейку, от приложенного к электроду потенциала;

-потенциометрический анализ – определяют зависимость потенциала электрода от состава раствора;

-кондуктометрический анализ – определение ведут по зависимости электрической проводимости раствора от концентрации ионов в растворе.

Хроматографические методы анализа. Это методы, основанные на способности разделяемых компонентов по-разному сорбироваться соответствующими сорбентами. К ним относятся:

-газовая и газожидкостная хроматография;

-ионообменная хроматография;

-бумажная и тонкослойная хроматография и др.

Кроме перечисленных, к физико-химическим методам относят:

-радиометрический метод анализа.

-масс-спектральный метод анализа и др.

Различают прямые и косвенные физико-химические методы анализа.

В прямых методах измеряемое свойство (сигнал) зависит от концентрации определяемого компонента непосредственно. Например, определить концентрацию ионов водорода можно измерением потенциала стеклянного электрода в водном растворе. Обычно для определения содержания вещества строят калибровочный график для ограниченного участка концентраций.

В косвенных методах изменение свойства системы используется для определения момента завершения реакции между определяемым веществом и реагентом (нахождение конечной точки титрования).

Физико-химические методы анализа имеют следующие достоинства:

1. Селективность. Некоторыми методами анализа (спектральным,

полярографическим, масс-спектроскопическим и др.) можно одновременно определять качественно и количественно десятки компонентов.

2. Высокая скорость выполнения анализа – экспрессность. Для проведения анализа физико-химическими методами в ряде случаев требуется несколько минут.

3. Предел обнаружения ниже, чем химических методов. Физико-химическими методами можно проводить анализ при очень малом содержании компонента «показано в таблице 1». Чувствительность физико-химических методов превосходит чувствительность гравиметрического и титриметрического анализа.

Таблица 1 – Предел обнаружения физико-химических методов анализа

Метод	Предел обнаружения, г	Метод	Предел обнаружения, г
Фотометрия	$10^{-6}$	Газовая хроматография	$10^{-11}$
Люминесценция	$10^{-10}$	Радиоизотопный анализ	$10^{-15}$
Полярография	$10^{-8}$	Масс-спектрометрия	$10^{-12}$
Кулонометрия	$10^{-10}$	Кинетический анализ	$10^{-11}$

4. Физико-химические методы легко автоматизируются, что позволяет проводить в производственных условиях автоматический контроль технологических процессов и автоматическое регулирование их.

Автоматический контроль производства обеспечивает непрерывное наблюдение за производственным процессом и автоматическую запись результатов наблюдения.

Чтобы получить надежные результаты при использовании физико-химических методов анализа и наиболее полно использовать возможность этих методов, необходимо понимать как процессы химического взаимодействия веществ, так и закономерности возникновения и измерения физических сигналов.

В качестве контролирующих приборов применяют различные автоматические анализаторы. Любой автоматический анализатор состоит из следующих основных частей:

-блока контролирования – сосуда, в котором развиваются регулируемые процессы и происходит изменение регулируемых параметров;

-измерительного блока – прибора, определяющего значение регулируемого параметра;

-регистрирующего блока – прибора, регистрирующего значение регулируемого параметра. Регистрирующий блок может быть указывающим или автоматически записывающим.

## **1 Классификация оптических методов анализа**

К оптическим методам анализа относят физические методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом.

По типу взаимодействия электромагнитных излучений с определяемым веществом оптические методы классифицируют следующим образом.

Абсорбционные методы анализа – основаны на способности вещества поглощать электромагнитные излучения молекулами или атомами.

Отсюда различают молекулярно-абсорбционные и атомно-абсорбционные. К молекулярно-абсорбционным методам анализа относят фотометрические методы: колориметрию, фотоколориметрию, спектрофотометрию.

Эмиссионные методы анализа – основаны на измерении интенсивности света, излучаемого веществом. Различают молекулярно-эмиссионные и атомно- эмиссионные.

К молекулярно-эмиссионным методам анализа относят флюориметрию. К атомно-эмиссионным методам анализа относят: эмиссионный спектральный анализ, пламенную фотометрию и т.д.

Рефрактометрические и поляриметрические методы анализа - основаны на измерении эффектов поляризационных взаимодействий.

Нефелометрические и турбидиметрические методы анализа - основаны на измерении интенсивности рассеянного света суспензией или на измерении интенсивности прошедшего света через суспензию.

## 2 Фотометрический анализ

### 2.1 Методы фотометрического анализа. Их классификация

Фотометрические методы анализа основаны на измерении интенсивности светового потока, прошедшего через вещество, его раствор, а также пропущенного или отражённого суспензией вещества. К собственно фотометрическим методам, относят методы, основанные на использовании:

- ультрафиолетовой (УФ, 10-400 нм);
- видимой (В, 400-800 нм);
- инфракрасной (ИК, 800-1000 нм) областей спектра.

Вещества в зависимости от состава могут поглощать лучи в УФ-, В- или ИК- области спектра. Вещества, поглощающие в видимой области спектра, окрашены, их цвет зависит от лучей, максимально проходящих через раствор. Если же вещества не имеют окраски, то проводят химическую реакцию, получая химический продукт, который подвергают фотометрическому определению. Такие реакции называют фотометрическими.

Классифицируют фотометрические методы «в соответствии с рисунком 1» в зависимости от длины волны, способа измерений, ширины полосы, измеряемого излучения.

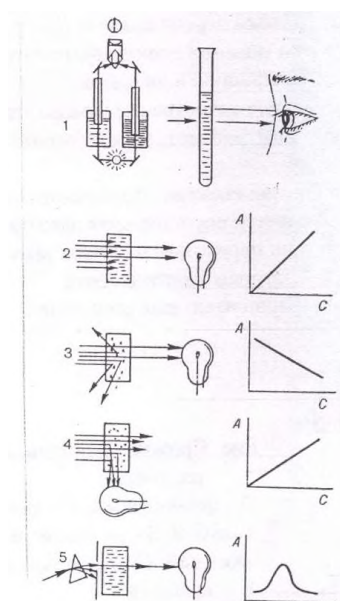


Рисунок 1 – Фотометрические методы анализа



1- колориметрия, 2- фотоколориметрия, 3- турбидиметрия, фототурбидиметрия, 4- нефелометрия, фотонепелометрия, 5-спектро. фотометрия.

Колориметрия и фотоколориметрия – методы, основанные на измерении интенсивности светового потока, прошедшего через исследуемые вещества, визуальным и фотоэлектрическим способом;

Нефелометрия и фотонепелометрия – методы, основанные на измерении интенсивности светового потока, рассеянного суспензией вещества визуальным и фотоэлектрическим способом;

Турбидиметрия и фототурбидиметрия – методы, основанные на измерении интенсивности светового потока, прошедшего через суспензию вещества визуальным и фотоэлектрическим способом;

Спектрофотометрия– метод, основанный на измерении поглощения монохроматического излучения (определенной длины волны) ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областей спектра. Такие измерения проводят с помощью спектрофотометров.

Фотометрические методы широко применяются для анализа различных компонентов пищевых продуктов (белков, жиров, сахаров, крахмала витаминов, минеральных веществ). Эти методы имеют низкий предел обнаружения, достаточно высокую точность. Точность фотометрических методов в зависимости от индивидуальных особенностей фотометрической реакции и применяемой аппаратуры колеблется в широких пределах. Обычно относительная ошибка определения этими методами составляет 1-2%.

## **2.2 Колориметрические методы анализа.**

Колориметрические методы анализа относятся к визуальным методам анализа. Визуальными называют такие методы, при которых интенсивность окраски анализируемого раствора оценивают невооруженным взглядом. К визуальным методам относятся:

- метод стандартных серий;
- метод колориметрического титрования;
- метод уравнивания.

Метод стандартных серий. При выполнении анализа методом стандартных серий интенсивность окраски анализируемого окрашенного раствора сравнивают с окрасками серии специально приготовленных стандартных растворов (при одинаковой толщине слоя).

Метод дублирования (колориметрическое титрование). Метод дублирования, или колориметрического титрования, основан на сравнении окраски анализируемого раствора с окраской другого раствора - контрольного. Для приготовления контрольного раствора готовят раствор, содержащий все компоненты исследуемого раствора, за исключением определяемого вещества, все употребившиеся при подготовке пробы реактивы, и к нему добавляют из бюретки стандартный раствор определяемого вещества. Когда этого раствора будет добавлено столько, что интенсивности окраски контрольного и анализируемого раствора уравниваются, считают, что в анализируемом растворе содержится столько же определяемого вещества, сколько его было введено в контрольный раствор.

Оба указанных выше метода удобны тем, что для выполнения их не требуется специальной аппаратуры. Однако эти методы дают приближенные результаты.

Метод уравнивания. Этот метод основан на уравнивании окрасок анализируемого раствора и раствора с известной концентрацией определяемого вещества (эталонного раствора). Существуют два варианта выполнения колориметрического определения этим методом.

По первому варианту окраски двух растворов с разной концентрацией окрашенного вещества уравнивают путем изменения толщины слоев этих растворов при одинаковой силе проходящего через растворы светового потока. В момент равенства окрасок отношение толщин слоев двух сравниваемых растворов обратно пропорционально отношению их концентраций, измерив толщину слоев двух одинаково окрашенных растворов и зная концентрацию одного из этих растворов, легко можно рассчитать концентрацию окрашенного вещества в другом растворе. Для измерения толщины слоя, через который проходит световой поток, можно применять стеклянные цилиндры или пробирки, а при более точных определениях специальные приборы - колориметры.

По второму варианту для уравнивания окрасок двух растворов с различной концентрацией окрашенного вещества через слои растворов одинаковой толщины пропускают световые потоки различной интенсивности.

В этом случае оба раствора имеют одинаковую окраску, когда отношение логарифмов интенсивностей падающих световых потоков равно отношению концентраций. По второму варианту определение может быть выполнено только, с помощью фотоколориметра.

### 3 Теоретические основы фотометрического метода анализа

Фотометрический анализ (молекулярная абсорбционная спектроскопия) относится к оптическим методам анализа. Он основан на способности вещества поглощать электромагнитные излучения оптического диапазона.

Это взаимодействие приводит к различным энергетическим переходам, которые регистрируются экспериментально в виде поглощения излучения, отражения и рассеяния электромагнитного излучения.

Электромагнитные излучения или свет могут быть описаны двумя способами.

Первый исходит из волновой природы света и необходим для объяснения таких оптических явлений, как отражение и рассеяние электромагнитного излучения, этот способ применяют также для объяснения процессов интерференции, дифракции и преломления света

Второй способ исходит из корпускулярной природы света и объясняет процессы поглощения и испускания электромагнитного излучения атомами и молекулами.

Электромагнитное излучение может быть охарактеризовано следующими параметрами: длиной волны ( $\lambda$ ), частотой ( $\nu$ ) или волновым числом ( $\bar{\nu}$ ) и соответствующей им энергией излучения ( $E$ ).

Длина волны ( $\lambda$ ) - расстояние, проходимое волной за время одного колебания. Для измерения длины волны используют единицу системы СИ - метр (м) или подходящие для данного диапазона кратные единицы: нанометр ( $1\text{ нм} = 1 \cdot 10^{-9}\text{ м}$ ), микрометр ( $1\text{ мкм} = 1 \cdot 10^{-6}\text{ м}$ ).

Частота ( $\nu$ ) - число раз в секунду, когда электрическое (или магнитное) поле достигает своего максимального положительного значения. Для измерения частоты используют единицу системы СИ - герц ( $1\text{ Гц} = 1\text{ с}^{-1}$ ).

Длина волны электромагнитного излучения связана с его частотой,

$$\lambda = c / \nu, \quad (1)$$

где  $c$  - скорость света в данной среде.

Волновое число ( $\bar{\nu}$ ) - число длин волн, укладывающихся в единицу длин. Измеряют волновое число в обратных сантиметрах  $\text{см}^{-1}$ .

$$\bar{\nu} = 1 / \lambda \quad (2)$$

где  $\lambda$  - длина волны, нм.

Связь между волновой и корпускулярной природой света описывается уравнением Планка

$$\Delta E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda = h \cdot c \cdot \nu, \quad (3)$$

где  $\Delta E$  - изменение энергии элементарной системы в результате поглощения или испускания фотона с энергией  $h\nu$  ( $h$ - постоянная Планка).

Таким образом, все четыре величины -  $E$ ,  $\nu$ ,  $\lambda$ - связаны между собой формула (3). Каждую из них можно рассматривать в качестве характеристики энергии квантов электромагнитного излучения. При этом величина  $\nu$  связана с энергией прямо пропорционально:  $E = h \cdot \nu$ , а величина  $\lambda$  обратно пропорциональна:  $E = hc / \lambda$ .

Оптический спектр включает ультрафиолетовую (УФ), видимую (В) и инфракрасную (ИК) области «показано в таблице 2»

Таблица 2 – Область оптических спектров

Спектральная область	Длина волны, нм
Ультрафиолетовая	10-400
Видимая	400-800
Инфракрасная	800- 1000

В основе фотометрического анализа лежит избирательное поглощение света частицами (молекул или ионами) вещества в растворе, при некоторых длинах волн светопоглощение происходит интенсивно, а при некоторых – свет не поглощается. Это можно объяснить следующим образом. При поглощении света изменяется внутренняя энергия молекулы вещества, и молекула переходит на более высокий энергетический уровень. Каждая молекула обладает определенным набором возбужденных квантовых состояний, отличающихся значением энергии, и поэтому интенсивно поглощаются те кванты света  $h\nu$ , энергия которых равна энергии возбуждения молекулы. Характер поглощения зависит от природы вещества, на этом основан качественный анализ. Для количественных определений используют зависимость светопоглощения от концентрации.

### 3.1 Основной закон светопоглощения. Закон Бугера-Ламберта-Бера

Атом, ион или молекула, поглощая квант света, переходит в более высокое энергетическое состояние. Обычно это бывает переход с основного, невозбужденного уровня на один из более высоких, чаще всего на первый

возбужденный уровень. Вследствие поглощения излучения при прохождении его через слой вещества интенсивность излучения уменьшается и тем больше, чем выше концентрация светопоглощающего вещества. Любое вещество поглощает электромагнитные колебания с определёнными длинами волн. Одни вещества поглощают колебания с длинами волн от 400 до 760 нм (видимый свет), такие вещества являются окрашенными. Наряду с поглощением в видимом участке спектра при анализе обычно интересуются поглощением в части ультрафиолетового участка спектра (200 – 400 нм) и в части инфракрасного участка. Поглощение света различными веществами различно и на этой основе может быть осуществлён их качественный и количественный анализ.

Если пропустить через слой раствора пучок света с интенсивностью  $I_0$ , то после прохождения через этот слой его интенсивность уменьшится до  $I$ . Потерями излучения вследствие рассеяния и отражения можно пренебречь. И тогда уменьшение интенсивности света, прошедшего через раствор, характеризуется коэффициентом пропускания или просто пропусканием  $T$

$$T = I / I_0, \quad (4)$$

где  $I$  - интенсивности прошедшего светового потока;  
 $I_0$  - падающего светового потока.

Коэффициент пропускания может изменяться от 0 до 1. Иногда его величину выражают в процентах. Взятый с обратным знаком логарифм  $T$  называется оптической плотностью  $A$

$$- \lg T = - \lg \frac{I}{I_0} = \lg \frac{I_0}{I} = A \quad (5)$$

где  $A$  – оптическая плотность.

В соответствии с уравнениями (4) и (5) величина оптической плотности может принимать любые положительные значения от 0 до бесконечности, однако практически измеряемые величины редко превышают 2,5. Рабочим диапазоном обычно является область от 0,1 до 1,0 единиц оптической плотности.

Уменьшение интенсивности света при прохождении его через раствор подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера, который является основным законом светопоглощения.

$$I = I_0 10^{-\epsilon Cl}, \quad (6)$$

где  $l$  - толщина светопоглощающего слоя, см;  
 $C$  - концентрация раствора, моль/дм<sup>3</sup>.  
 $\epsilon$  - молярный коэффициент поглощения.

Молярный коэффициент поглощения - постоянная величина, зависящая от природы вещества, поглощающего свет. От длины волны падающего света и от температуры.

Физический смысл молярного коэффициента становится ясным, если принять  $l = 1$  см и  $C = 1$  моль/дм<sup>3</sup>, тогда  $A = \epsilon$ . Следовательно, молярный коэффициент поглощения равен оптической плотности одно-молярного раствора при толщине слоя 1 см.

С учётом данных уравнений, уравнение (6) преобразуется в следующее

$$I / I_0 = 10^{-\epsilon Cl}, \quad (7)$$

Или, если учесть уравнение (5) получим

$$A = \epsilon Cl, \quad (8)$$

Следовательно, оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации вещества, поглощающего свет.

### 3.2 Ограничения и условия применения закона Бугера-Ламберта - Бера.

В соответствии с уравнением (8) зависимость оптической плотности от концентрации графически выражается прямой линией, выходящей из начала координат. Опыт показывает, что линейная зависимость сохраняется не всегда. При практическом применении закона Бугера-Ламберта-Бера необходимо учитывать следующие условия.

Закон справедлив для монохроматического света. Чтобы отметить это, в уравнение вводят индексы  $A_l = \epsilon_l \cdot C \cdot l$ .

Индекс указывает, что величины  $A$  и  $\epsilon$  относятся к монохроматическому излучению с длиной волны  $\lambda$ .

Коэффициент  $\epsilon$  в уравнении (8) зависит от показателя преломления среды. Если концентрация раствора сравнительно невелика, его показатель преломления остаётся таким же, каким он был у чистого растворителя, и отклонений от закона по этой причине не наблюдается.

Изменение показателя преломления в высококонцентрированных растворах может явиться причиной отклонений от основного закона светопоглощения.

Температура при измерениях должна оставаться постоянной хотя бы в пределах нескольких градусов.

Пучок света должен быть параллельным.

Если при изменении концентрации будет изменяться природа частиц вследствие, например, кислотно-основного взаимодействия, полимеризации, диссоциации и т.д, то зависимость  $A$  от  $C$  не будет оставаться линейной, так как молярный коэффициент поглощения вновь образующихся и исходных частиц не будет в общем случае одинаковым.

### 3.3 Выбор условий для фотометрических определений

Фотометрическое определение компонентов следует проводить при условиях, обеспечивающих полноту образования поглощающего (окрашенного) соединения в растворе, отсутствие отклонения от основного закона светопоглощения, наибольшую точность и чувствительность анализа.

Выбор длины волны светового потока.

Для измерения светопоглощения исследуемого раствора выбирают длину волны, светового потока, соответствующую максимуму полосы поглощения, для чего измеряют оптическую плотность раствора при разных длинах волн и строят график зависимости в координатах  $(A-\lambda)$  – спектр поглощения. Работа в области максимума поглощения обеспечивает наибольшую чувствительность и точность определения.

Выбор светофильтра.

Для монохроматизации светового потока в фотоэлектроколориметрах применяют набор светофильтров.

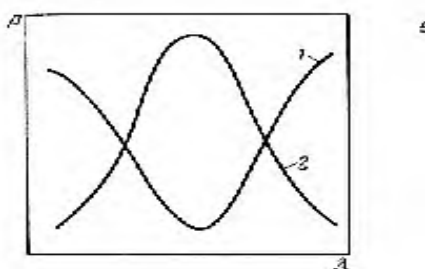


Рисунок 2 - Спектральные характеристики

1- спектральная характеристика светофильтра,

## 2- спектральная характеристика исследуемого раствора.

Светофильтры – это специальные стёкла, пропускающие излучения определённого интервала длин волн. Для количественного анализа исследуемого компонента по светопоглощению выбирают светофильтр, пропускающий излучение, которое исследуемый компонент поглощает, т.е. минимум поглощения света светофильтром должен совпадать с максимумом поглощения раствора «в соответствии с рисунком 2».

При выборе светофильтров удобно пользоваться и таблицей дополнительных цветов (показано в таблице 3).

Таблица 3 - Окраска раствора в зависимости от поглощенной части спектра

Интервал длин волн поглощенного излучения, нм	Окраска исследуемого раствора	Окраска подходящего светофильтра
380 – 420	Фиолетовый	Желто - зелёный
420 - 440	Синий	Жёлтый
440 - 470	Голубой	Оранжевый
470 - 500	Голубовато-зелёный	Красный
500 - 520	Зелёный	Пурпурный
520 - 550	Желто-зелёный	Фиолетовый
550 – 580	Желтый	Синий
580 - 620	Оранжевый	Голубой
620 - 680	Красный	Голубовато-зелёный
680 - 780	Пурпурный	Зелёный

Фотометрические приборы имеют определённую погрешность измерения оптической плотности, что приводит к погрешности определения концентрации исследуемого компонента в растворе. Минимальная относительная погрешность получается тогда, когда оптическая плотность исследуемого раствора находится в интервале 0,1 – 1,0

Толщина поглощающего слоя. В соответствии с уравнением Бугера-Ламберта-Бера увеличение толщины поглощающего слоя позволяет понизить предел обнаружения исследуемого вещества при прочих равных условиях. Однако при толщине поглощающего слоя больше 5 см возрастают потери на рассеяние света. Поэтому для фотометрирования растворов обычно используют кюветы с толщиной поглощающего слоя 1-5 см.



Условия проведения фотометрической реакции. В результате проведения фотометрической реакции исследуемый компонент переводят в окрашенное соединение (исследуемое вещество + реагент = окрашенное соединение).

Количество образовавшегося окрашенного соединения эквивалентно количеству исследуемого вещества. Поэтому количество исследуемого вещества определяют путём измерения светопоглощения полученного окрашенного соединения. Условия проведения фотометрической реакции должны обеспечивать полноту образования и устойчивость получающегося окрашенного соединения.

На образование окрашенного соединения существенное влияние оказывает рН. Для выбора оптимального значения рН необходимо изучить влияние рН на интенсивность окраски раствора при постоянных концентрациях исследуемого вещества и реагента. Интенсивность окраски измеряют при длине волны, соответствующей максимальному поглощению раствора. Значение рН выбирают, таким образом, чтобы достигалось по возможности максимальное светопоглощение.

Реагент добавляют к исследуемому веществу в количестве достаточном для обеспечения полного перевода определяемого компонента в окрашенное соединение. Оптимальной концентрацией реагента является такая, выше которой дальнейшее добавление реагента не увеличивает выхода поглощающего соединения (т.е. не увеличивает светопоглощение раствора) на верхней границе диапазона определяемых содержаний исследуемого компонента.

### **3.4 Спектр поглощения.**

Все окрашенные соединения характеризуются избирательным поглощением света. Молярный коэффициент светопоглощения окрашенного вещества и оптическая плотность раствора различны для различных длин волн света, проходящего через окрашенный раствор. Для полной характеристики окрашенных растворов различных соединений пользуются их спектрами поглощения (кривыми светопоглощения). Графическая зависимость между поглощением и длиной волны светового потока называется спектром поглощения вещества «в соответствии с рисунком 3».

Для получения спектра поглощения, т.е. кривой светопоглощения, построенной в координатах  $A-\lambda$  или  $\epsilon-\lambda$ , проводят серию измерений оптической плотности раствора или молярного коэффициента поглощения при различных длинах волн в интересующей области спектра. Измерения проводят через 10-20 нм, а найдя границы максимума, промеряют эту область через 1-2 нм. По полученным данным строят кривую «в соответствии с рисунком 3».

Кривые светопоглощения вещества обычно снимают при помощи спектрофотометров, измеряющих оптическую плотность (или пропускание) растворов в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра.

Менее качественно можно снять спектры поглощения и при помощи фотоколориметров или фотометров, снабженных набором узкополосных светофильтров.

Различают спектры поглощения в УФ, В, ИК областях спектра. Возникновение спектров поглощения в УФ и В областях спектра объясняется поглощением электронами молекул и ионов квантов света определенной энергии и их переходом на более высокие орбитали (электронные спектры). В ИК- области под действием квантов света химические связи молекул переходят в колебательные и вращательные движения (молекулярные спектры)

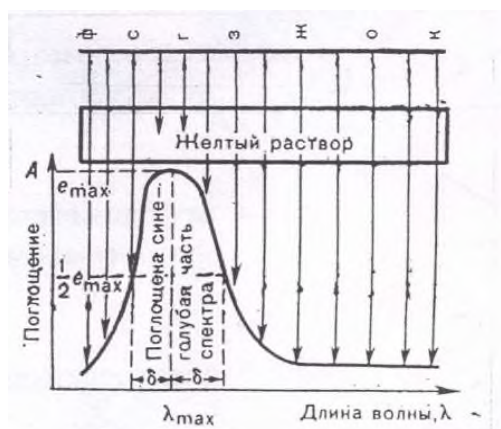


Рисунок 3 - Кривая поглощения света раствором

Ф - фиолетовый; С - синий; Г - голубой; З - зелёный; Ж - желтый; О - оранжевый; К - красный.

В спектре поглощения вещества обычно наблюдаются максимумы поглощения, характеризуемые тремя величинами - частотой  $\nu$  (или длиной  $\lambda$ ) световой волны, соответствующей максимуму, величиной молярного поглощения и шириной полосы поглощения. Длина волны, при которой наблюдается максимальное поглощение света, обозначается через  $\lambda_{\max}$ , молярный коэффициент светопоглощения -  $\epsilon_{\max}$ . Область максимального поглощения лучей характеризуется шириной полосы поглощения -  $2\delta$  (в соответствии с рисунком 3).

Длина волны максимума характерна для каждого вещества. Величина молярного поглощения  $\epsilon$  в максимуме определяет чувствительность и точность фотометрических определений. Чем больше  $\epsilon$ , тем интенсивнее окраска,

чувствительнее и точнее метод фотометрического анализа. Ширина полосы поглощения влияет на избирательность фотометрического анализа.

### 3.5 Светофильтры.

Для увеличения чувствительности и точности фотометрического определения целесообразно использовать поглощение не смешанного (белого) света, а лишь тех лучей, которые максимально поглощаются фотометрируемым окрашенным раствором.

Для того чтобы из всей видимой области спектра выделить лучи определенных длин волн, на пути световых потоков перед поглощающими растворами помещают избирательные поглотители света, называемыми светофильтрами.

Необходимость применения светофильтров при фотометрическом анализе обусловлена следующими причинами.

Известно, что свет, проходящий через окрашенный раствор, не является монохроматическим, т. е. не представляет собой света определенной длины волны. Он состоит из лучей более или менее широкой области спектра. Окрашенный раствор поглощает не все лучи спектра в одинаковой степени. Часть лучей поглощается раствором сильно, а другая часть – почти не поглощается. Иначе говоря, окрашенные соединения избирательно поглощают видимые лучи и в видимом спектре этих соединений наблюдаются полосы поглощения.

Светофильтры пропускают из сложного излучения лишь ту часть спектра, которая поглощается окрашенным раствором, т. е. лишь лучи в определенном интервале (ширина полосы поглощения-  $2\delta$  «в соответствии с рисунком 3»).

При помощи светофильтров удастся выделить ту спектральную область, в которой расположен максимум поглощения в спектре исследуемого вещества. Чем уже область максимального пропускания лучей применяемого светофильтра, тем выше его избирательность к лучам этого интервала длин волн. В качестве светофильтров применяют цветные стекла и пленки.

Правильный подбор светофильтра имеет большое значение для результатов анализа. Светофильтры выбирают, исходя из спектра поглощения определяемого вещества так, чтобы максимум поглощения раствора соответствовал минимуму поглощения (максимуму пропускания) светофильтра.

Иногда при подборе светофильтра для фотометрирования используют менее точный, но более быстрый прием – выбирают светофильтр по цвету исследуемого раствора (потаблице). Светофильтр должен иметь окраску, дополнительную к окраске анализируемого раствора. «показано в таблице 3».

Набор светофильтров для фотометрирования окрашенных растворов должен удовлетворять следующим требованиям:

1. Максимумы пропускания светофильтров должны перемещаться от фильтра к фильтру по спектру, захватывая более или менее одинаковые участки последнего.

2. Светофильтр должен полностью поглощать ультрафиолетовые и инфракрасные лучи.

3. Светофильтр должен пропускать лучи узкого интервала длин волн, имея при этом высокое значение коэффициента пропускания.

### **3.6 Фотометрическое титрование**

Фотометрическое и спектрофотометрическое титрование основано на фотометрическом способе индикации точки эквивалентности в титриметрическом анализе. Для применения фотометрического титрования необходимо, чтобы один из компонентов реакции, либо определяемое вещество, либо титрант, либо продукт – обладал оптическим поглощением. Так как при титровании происходят изменения концентрации определяемого вещества, титранта и продуктов реакции, в титруемом растворе будут наблюдаться изменения поглощения. Построив график зависимости поглощения от объёма титранта, определяют точку перегиба кривой титрования, которая является точкой эквивалентности. Определение объёма титранта в точке эквивалентности при фотометрическом титровании проводят графически, по точке пересечения прямых участков кривой титрования, соответствующей объёму титранта. Зная объём титранта, рассчитывают концентрацию раствора. Характер изменения оптической плотности меняется в зависимости от поглощающего компонента реакции. Рассмотрим наиболее часто встречающиеся случаи кривых фотометрического титрования.

По поглощению анализируемого вещества «в соответствии с рисунком 4». По мере титрования концентрация вещества уменьшается и достигает минимума в точке эквивалентности. Поглощение раствора также уменьшается, достигает минимума в точке эквивалентности, затем остаётся неизменным (или незначительно уменьшается вследствие разведения). Перегиб кривой титрования является точкой эквивалентности. Так как в перегибе поглощение раствора может изменяться плавно, точку эквивалентности определяют, продолжив прямые участки кривой титрования до пересечения.

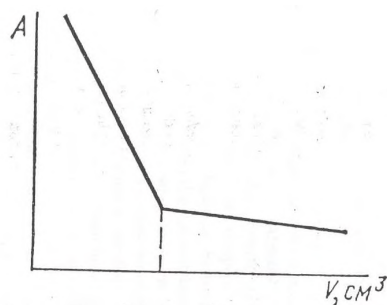


Рисунок 4 – Кривая фотометрического титрования по поглощению анализируемого вещества

По поглощению титранта «в соответствии с рисунком 5». Пока происходит взаимодействие титранта с веществом, титрант в растворе отсутствует, и поглощение раствора не изменяется. После достижения точки эквивалентности в растворе появляется избыток титранта, концентрация его по мере титрования растёт, соответственно увеличивается поглощение.

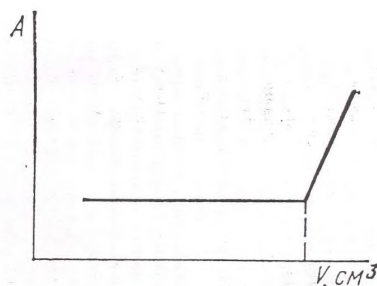


Рисунок 5 – Кривая титрования по поглощению титранта

По поглощению продукта реакции «в соответствии с рисунком 6». По мере титрования концентрация продукта реакции возрастает, поглощение раствора также увеличивается. После достижения точки эквивалентности, вследствие прекращения образования продукта реакции, поглощение раствора остаётся неизменным.

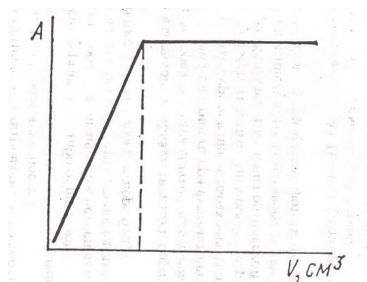


Рисунок 6 – Кривая титрования по поглощению продукта реакции

По поглощению и анализируемого вещества и титранта «в соответствии с рисунком 7». До достижения точки эквивалентности поглощение раствора уменьшается вследствие уменьшения концентрации вещества; после достижения точки эквивалентности – увеличивается, вследствие возрастания концентрации титранта.

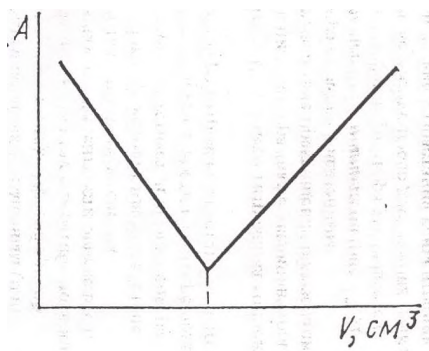


Рисунок 7 – Кривая фотометрического титрования по поглощению анализируемого вещества и титранта

В зависимости от типа применяемого прибора различают фотометрическое и спектрофотометрическое титрование. Для проведения фотометрического титрования разработаны специальные титраторы «в соответствии с рисунком 8», в которых свет от источника излучения 1, через конденсор 2, светофильтр 3 поступает на кювету с титруемым раствором 8 и фиксируется фотоэлементом 5, ток которого регистрируется измерительным прибором 6. Раствор в кювете перемешивается магнитной мешалкой 7, титрование раствора производится блоком автоматического титрования 4.

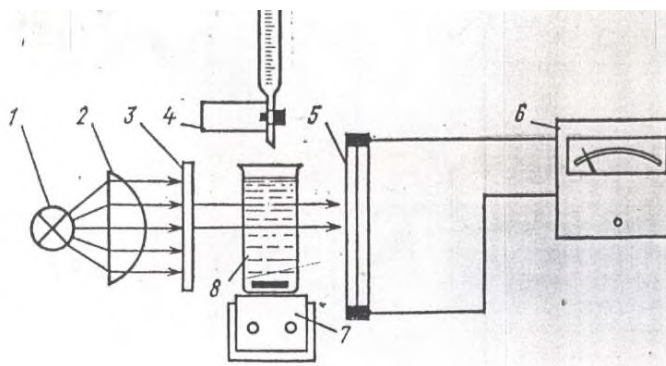


Рисунок 8 – Фотометрический титратор

## **4 Аппаратура фотометрического метода анализа**

В основе метода измерения интенсивности светопоглощения лежит измерение ослабления светового потока после прохождения его через раствор поглощающего вещества. Для этого сравнивают два потока: один, проходящий через исследуемый раствор, другой – через раствор сравнения (раствор, содержащий реактивы, кроме определяемого вещества) или растворитель. Поглощение раствора сравнения принимают за ноль, и поглощение анализируемого раствора измеряют относительно поглощения раствора сравнения. Интенсивности световых потоков измеряют фотоэлектродиметрически после преобразования излучений в электрический сигнал. В качестве приемника и анализатора светового потока в фотометрических приборах служит фотоэлемент.

### **4.1 Фотоэлементы и фотоэффект**

Фотоэлемент превращает световую энергию в электрическую. Преобразование световой энергии в электрическую, в фотоэлементе осуществляется в результате отрыва электронов от атомов различных веществ под воздействием световой энергии. Это явление фотоэффекта.

Фотоэффект был открыт Столетовым в 1888 году, но объяснён только в начале XX в. на основании квантовой теории М. Планка.

В фотоэлементах используется явление фотоэффекта. Фотоэффектом называют отрыв электронов от атомов вещества под действием светового потока.

Простейший фотоэлемент – фотоэлемент с запирающим слоем «в соответствии с рисунком 9» состоит из железной пластинки, покрытой слоем полупроводника, например селена, на слой селена нанесена тонкая полупрозрачная плёнка золота или платины.

На границе соприкосновения полупроводника с металлом образуется тонкий слой, обладающий односторонней проводимостью, так называемый запирающий слой. Этот слой пропускает электроны от полупроводника к металлу, но не пропускает их обратно.

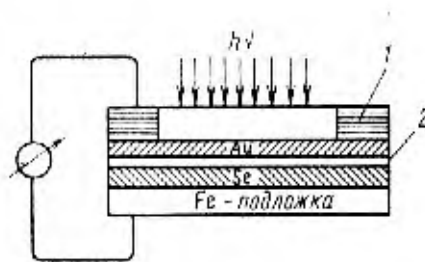


Рисунок 9 - Схема фотоэлемента с запирающим слоем

- 1- контактное кольцо,
- 2- запирающий слой.

При освещении фотоэлемента электроны выбиваются фотонами из атомов селена:  $Se^0 + h\nu = Se^+ + e^-$

Из слоя селена электроны попадают в слой золота (или платины) и заряжают его отрицательно. В обратном направлении электроны проходить не могут из-за наличия запирающего слоя. В результате на границе полупроводника и проводника (золота или платины) возникает разность потенциалов, и во внешней цепи появляется электрический ток, который измеряют гальванометром.

Возникающий фототок прямо пропорционален интенсивности падающего светового потока. Этот закон сформулирован Столетовым формула (9).

Квант света может выбить из атома металла только один электрон. Чем интенсивнее световой поток, то есть, чем больше квантов данной энергии будет падать на поверхность металла, тем больше число электронов будет вырвано и тем, следовательно, будет больше фототок

$$i = kI, \tag{9}$$

где  $i$  – величина фототока, Ма;

$k$ - коэффициент пропорциональности;

$I$  – интенсивность света, лк.

Для различных фотоэлементов существует спектральная область, в которой наблюдается фотоэффект, т.е. фотоэлементы имеют определённую



спектральную характеристику. Например, для селенового фотоэлемента область спектральной чувствительности находится в диапазоне 300 – 800 нм.

При фотометрировании должен быть выбран такой фотоэлемент «в соответствии с рисунком 10», у которого максимум спектральной чувствительности находится в области лучей, задерживаемых раствором (в области максимума на его спектре).

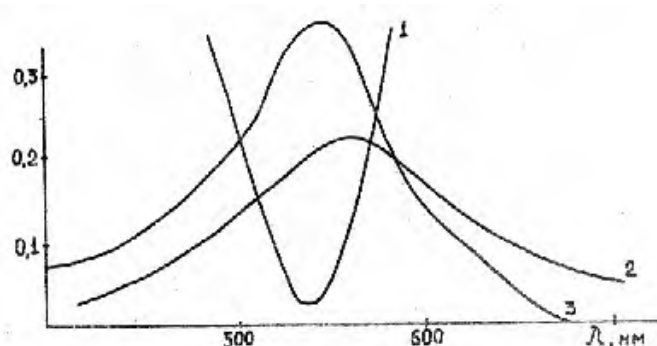


Рисунок 10 -. Спектральные характеристики

- 1 – спектральная характеристика светофильтра,
- 2 – спектральная характеристика фотоэлемента,
- 3 – спектральная характеристика исследуемого раствора.

В фотоколориметрии обычно употребляют три типа фотоэлементов:

- с запирающим слоем (вентильные);
- с внешним фотоэффектом (газонаполненные или вакуумные);
- с внутренним фотоэффектом (фотосопротивления).

Вентильный фотоэлемент (с запирающим слоем). Наиболее распространенным является селеновый фотоэлемент, принцип действия которого подробно рассмотрен в этом методическом пособии «в соответствии с рисунком 9».

Селеновые фотоэлементы высокочувствительны, проявляют малую инерционность и хорошие эксплуатационные качества. К этой группе фотоэлементов относятся сернистосеребряные (запирающий слой – сульфид серебра) и сернистоталлиевые (запирающий слой – сульфид таллия). Эти фотоэлементы, так же как и селеновые, высокочувствительные. Они используются для измерения световых потоков в видимой и ближней инфракрасной области спектра, так как чувствительны к излучению в более широкой области, чем селеновые фотоэлементы.

Фотоэлементы с внешним фотоэффектом. Наиболее распространены кислородно-цезиевые и сурьмяно-цезиевые. Первые используются при

спектрофотометрических определениях в видимой и инфракрасной области спектра, а вторые – в видимой и ультрафиолетовой. Работа фотоэлементов с внешним фотоэффектом основана на переходе электронов под действием света из светочувствительного катода к аноду.

Основными недостатками этих фотоэлементов являются необходимость использования внешнего напряжения и малая чувствительность, требующая обязательного применения ламповых усилителей. Однако из-за чувствительности к излучению в широком интервале длин волн они применяются в наиболее совершенных приборах – спектрофотометрах.

Более удобны вакуумные фотоэлементы, которые, хотя и уступают газонаполненным в чувствительности, но отличаются меньшей инерционностью и меньшей зависимостью чувствительности от приложенного напряжения.

Фотоэлементы с внутренним фотоэффектом (фотосопротивления). В основе работы фотосопротивлений лежит уменьшение сопротивления вещества под действием излучения определенной длины волны. В этом случае могут применяться различные полупроводники, из которых чаще всего используются теллурид (сплав сульфида и окиси теллура), сульфид свинца и селен. Теллуридные и селенистые свинцовые фотосопротивления более чувствительны в инфракрасной области спектра, однако применение их ограничено.

При работе с фотоэлементами следует иметь в виду следующие обстоятельства, влияющие на точность и воспроизводимость результатов:

1. Спектральная и интегральная чувствительность фотоэлемента со временем уменьшается (у селеновых фотоэлементов чувствительность по истечению одного года понижается не более чем на 1%) и при большой эксплуатационной нагрузке “старение” фотоэлемента вызывает необходимость его замены.

2. Для фотоэлементов характерно явление “утомления”, т.е. уменьшение силы фототока при длительном непрерывном освещении. Поэтому для получения воспроизводимых результатов во время работы для фотоэлемента необходим “отдых”, т.е. временное прекращение его облучения. Обычно при работе с фотоэлементами создают постоянную периодичность его облучения и “отдыха”.

3. Для того чтобы наблюдалась линейная зависимость между силой фототока во внешней цепи фотоэлемента и интенсивностью падающего на него светового потока, сопротивление гальванометра должно быть по возможности малым и не должно превышать внутреннее сопротивление фотоэлемента.

## 4.2 Фотоэлектроколориметры

Для измерения оптической плотности ( светопропускания ) окрашенных растворов применяют фотоэлектроколориметры. Их классифицируют на однолучевые с прямой схемой измерения (прямопоказывающие) и двухлучевые с компенсационной схемой.

Эти приборы предназначены для измерения коэффициентов пропускания или оптической плотности растворов. Современные приборы позволяют проводить измерения в видимой области спектра (400 -760 нм) и в примыкающих к ней ультрафиолетовой (300 -400 нм) и инфракрасной (760 - 1000 нм) областях.

Приемниками излучения являются фотоэлементы разных типов, монохроматизаторами - светофильтры с шириной полосы пропускания 10 - 15 нм (интерференционные светофильтры) или 30 - 50 нм (абсорбционные светофильтры).

Спектральные характеристики светофильтров приводятся либо в виде графической зависимости пропускания от длины волны, либо в виде таблиц с указанием длины волны, соответствующей максимальному пропусканию данного светофильтра. В последних моделях колориметров, например КФК-3, в качестве монохроматизаторов применяют дифракционные решетки.

Принцип работы фотоэлектроколориметров состоит в сравнении интенсивности потоков света, прошедшего через растворитель ( $I_0$ ) и через исследуемый раствор ( $I$ ).

Фотоэлектроколориметры КФК- колориметры фотоэлектрические концентрационные - являются современными моделями отечественных фотометров. Особенностью последних моделей таких приборов - КФК-2МП и КФК-3 - является наличие микропроцессорной системы (МПС), предназначенной для обработки аналоговой информации, поступающей от колориметров.

Несомненным достоинством МПС является то, что она в качестве результата измерения выдает непосредственно концентрацию вещества. При этом колориметр КФК-2МП позволяет получать значения концентрации, изменяющейся во времени, через каждые 5 секунд. На шестиразрядном индикаторном устройстве производится индикация типа выполняемой задачи, результатов ее решения, значений констант градуировочного графика и интервала времени.

Колориметр КФК-3 снабжен, кроме того, термопечатающим устройством для вывода результатов измерения на бумажную ленту. Оптические схемы колориметров КФК-2 и КФК-2МП практически одинаковы. Оба колориметра оснащены набором из одиннадцати светофильтров, спектральные характеристики которых показаны в таблице 4.

Таблица 4 – Спектральные характеристики светофильтров

Номер светофильтра	Длина волны, соответствующая максимуму пропускания, нм		Ширина полосы пропускания, нм	
	КФК-2	КФК-2МП	КФК-2	КФК-2МП
1	315±5	315±5	35±15	35±15
2	364±5	340±10	25±10	≤45
3	400±5	400±5	45±10	45±10
4	440±10	440±10	40±15	40±15
5	490±10	490±10	35±10	35±10
6	540±10	540±10	25±10	25±10
7	590±10	590±10	25±10	25±10
8	670±5	670±5	20±5	20±5
9	750±5	750±5	20±5	20±5
10	870±5	870±5	25±5	25±5
11	980±5	980±5	25±5	25±5

#### 4.2.1 Фотоэлектродиметр КФК – 3

Фотометр фотоэлектродиметрический КФК-3 предназначен для измерения коэффициента пропускания и оптической плотности прозрачных жидкостных растворов, и прозрачных твёрдых образцов, а также для определения концентрации вещества в растворах после предварительной градуировки фотометра.

Принцип действия фотометра основан на сравнении светового потока прошедшего через растворитель или контрольный раствор, по отношению, к которому производится измерение, и светового потока, прошедшего через исследуемую среду.

Световые потоки фотоприёмником преобразуются в электрические сигналы, которые обрабатываются микро-ЭВМ фотометра и представляются на цифровом табло в виде коэффициента пропускания, оптической плотности, концентрации.

Нить лампы 1 «в соответствии с рисунком 11» изображается конденсором 2 в плоскости диафрагмы  $D_1$ , заполняя светом щель диафрагмы. Далее диафрагма  $D_1$  изображается вогнутой дифракционной решёткой 4 и вогнутым зеркалом 5 в плоскости такой же щелевой диафрагмы  $D_2$ . Дифракционная решетка и зеркало 5 создают в плоскости диафрагмы  $D_2$  растянутую картинку спектра. Поворачивая дифракционную решетку вокруг оси параллельной штрихам решетки, выделяют щелью диафрагмы  $D_2$  излучение любой длины волны от 315 до 990 нм. Объектив 7, 8 создаёт в кюветном отделении слабо сходящийся пучок света и формирует увеличенное



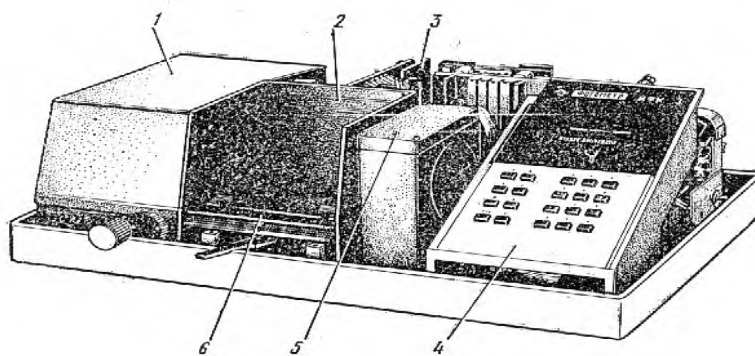


Рисунок 13 - Вид фотометра без кожуха

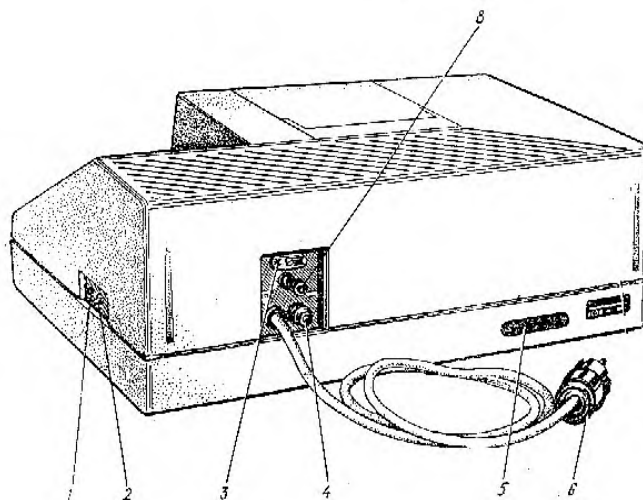


Рисунок 14 - Вид фотометра сзади

В фотометрический блок входят: осветитель, монохроматор, кюветное отделение, кюветодержатель, фотометрическое устройство.

Монохроматор 1 «в соответствии с рисунком 13» служит для получения излучения заданного спектрального состава и состоит из корпуса, узла входной щели, сферического зеркала, дифракционной решетки, узла выходной щели и синусного механизма.

Ручка 2 «в соответствии с рисунком 12» служит для поворота дифракционной решетки через синусный механизм и установки требуемой длины волны.

Кюветное отделение 6 «в соответствии с рисунком 13» представляет собой корпус, который с помощью болтов крепится к корпусу монохроматора. В

правой части этого корпуса расположен карман 5 с крышкой, в котором размещено фотометрическое устройство. В фотометрическое устройство входит фотодиод и усилитель постоянного тока.

В кюветодержатель устанавливаются кюветы с растворителем (контрольным раствором) и исследуемым раствором и помещают их в кюветное отделение 6 «в соответствии с рисунком 13».

Кюветодержатель устанавливают в кюветное отделение на столик так, чтобы две маленькие пружины находились с передней стороны.

Ввод в световой пучок одной или другой кюветы осуществляется поворотом рукоятки 4 «в соответствии с рисунком 12» до упора влево или вправо. При установке рукоятки до упора влево в световой пучок вводится кювета с растворителем, при установке рукоятки до упора вправо в световой пучок вводится кювета с исследуемым раствором.

При открытой крышке кюветного отделения шторка перекрывает световой пучок. К фотометру прилагается набор прямоугольных кювет и светофильтры.

Правила работы с прибором:

1. Прогреваем прибор 15-20 минут.
2. Открываем крышку 5 «в соответствии с рисунком 12» и ручкой 2, расположенной в левой части панели, устанавливаем нужную длину волны. Значение длины волны высвечивается на верхнем цифровом табло.
3. Далее устанавливаем нулевое значение в режиме “С” без кювет, для этого при открытой шторке нажимаем клавишу Г(2). На нижнем цифровом табло слева от мигающей запятой высветится символ Г. После этого нажать клавишу С(3). На табло высветится значение С (0,000 – 0,001), означающее, что начальный отсчет пропускания (100 %) или оптической плотности (0,000) установился на фотометре правильно.
4. В кюветное отделение устанавливаем в дальнюю ячейку кюветодержателя кювету с холостой пробой (раствор сравнения). А в ближнюю ячейку, кювету с градуировочным раствором 1 (т.е. раствор с наименьшей концентрацией 2,5 мл).
5. Рычагом 4 «в соответствии с рисунком 12» устанавливаем кювету с холостой пробой так, чтобы луч проходил через раствор, переведя рычаг 4 в крайнее левое положение до упора. Закрываем крышку 5 и нажимаем клавишу Г(2), через 1-2 секунды на клавишу С(3). На табло высветится концентрация = 0,000.
6. Открываем шторку, переводим рычаг 4 «в соответствии с рисунком 12» в крайнее правое положение, введя тем самым рабочий раствор в зону прохождения луча. Закрываем шторку и на табло высвечивается

оптическая плотность раствора. С последующими растворами производим те же самые операции в порядке возрастания концентраций.

#### 4.2.2 Фотоэлектродетектор КФК - 2

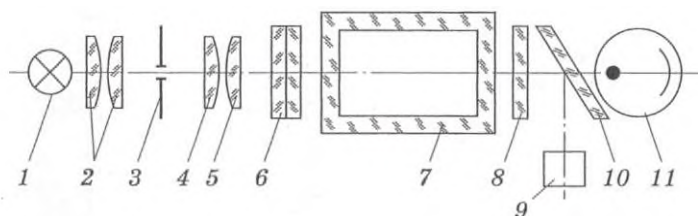


Рисунок 15 - Оптическая схема фотоэлектродетектора КФК-2

1 - источник света, 2 - конденсор, 3 - диафрагма, 4, 5 - линзы объектива, 6 - светофильтр, 7 - кювета, 8 - защитное стекло, 9 - фотодиод (590- 980 нм), 10 - пластинка, делящая световой поток на два, 11 - фотоэлемент (315-540 нм).

Измерения на фотоэлектродетекторе КФК-2 проводят в следующем порядке:

1. С помощью шнура и выключателя 2 «сеть» включают прибор в сеть за 15 мин до начала измерений и прогревают при открытой крышке кюветного отделения. Если необходимо, корректируют установку стрелки микроамперметра на нуль по шкале коэффициентов пропускания (верхняя шкала)! с помощью потенциометра «нуль» «в соответствии с рисунком 15».

2. С помощью ручки 3 вводят необходимый светофильтр.

3. Устанавливают минимальную чувствительность прибора. Для этого ручку 5 ставят в положение «1» и ручки 6 - в крайнее левое положение. При этом положения «1», «2», «3» ручки 5, отмеченные на лицевой панели черным цветом, должны использоваться при работе со светофильтрами в области 315 - 540 нм, а положения «1», «2», «3», отмеченные красным цветом, - при работе со светофильтрами в области 590 - 980 нм.

4. В кюветное отделение помещают кюветы с исследуемым раствором и с раствором сравнения. Крышку кюветного отделения закрывают.

5. Ручкой 4 в световой поток вводят кювету с раствором сравнения и ручками 6 и 5 устанавливают отсчет «100» по верхней шкале микроамперметра.

6. Поворотом ручки 4 заменяют кювету с раствором сравнения кюветой с



исследуемым раствором и снимают отсчет по шкале коэффициентов светопропускания (верхняя шкала) или в единицах оптической плотности (нижняя шкала).

### 4.2.3 Фотометрические титраторы

Приборы для фотометрического титрования либо выпускаются в виде готовых титраторов, либо могут быть собраны из самостоятельно существующих приборов и принадлежностей.

В любом случае в комплект установки входит три основных узла:

-фотометрический блок;

-блок автоматического титрования ВАТ-15 или бюретка для титранта;

-электромешалка или магнитная мешалка. Титратор, «в соответствии с рисунком 16» состоит из фотометрического блока на базе КФК-2 и титровальной установки.

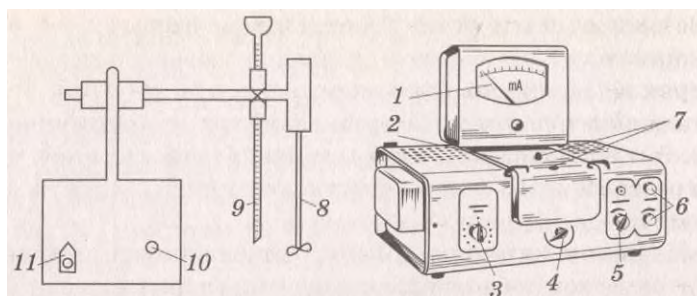


Рисунок 16 - Установка для фотометрического титрования

1 - регистрирующий прибор, 2 - кюветное отделение, 3 - ручка переключения светофильтров, 4- ручка переключения кювет, 5 - ручка включения фотоприемников, 6- ручка установки 100%-го пропускания «грубо» и «точно», 7- отверстия в крышке кюветного отделения для ввода мешалки и микробюретки, 8- механическая мешалка, 9– микробюретка, 10- тумблер включения мешалки, 11 - ручка регулировки скорости перемешивания.

Порядок титрования с помощью установки фотометрического титрования, следующий:

1. В кюветное отделение фотоколориметра 2 вставляют кюветодержатель с двумя кюветами, в одной из которых находится раствор анализируемого вещества, а во второй - раствор сравнения (растворитель).

2. Меняя светофильтры с помощью ручки 3, снимают спектр поглощения исследуемого раствора, измеряя оптическую плотность относительно раствора сравнения в диапазоне длин волн от 400 до 750 нм. На основании полученного спектра выбирают оптимальную длину волны.

3. Ручкой 3 устанавливают выбранный светофильтр и производят замену

кюветодержателя.

4. Устанавливают кювету размером 5 x 5 см, в которой будет проводиться титрование.

5. Настраивают прибор. Для этого в кювету наливают воду и ручками б устанавливают стрелку показывающего прибора на 100 по шкале светопропускания T.

6. Заполняют кювету анализируемым раствором до метки на стенке кюветы.

7. Ручку 4 приводят в крайнее правое положение до упора.

8. Вставляют в отверстие 7 стеклянную мешалку 8 и носик микробюретки 9.

9. Ручкой 11 устанавливают нужное число оборотов мешалки, а затем включают ее тумблером 10. Скорость перемешивания подбирают таким образом, чтобы не было глубокого конуса воронки в растворе.

10. Из микробюретки добавляют титрант порциями по 0,20 - 0,50 мл. Отсчет показаний по шкале оптической плотности снимают после добавления каждой порции титранта.

11. Строят кривую титрования в координатах оптическая плотность - объем титранта. Точку эквивалентности находят как точку пересечения двух прямолинейных участков на кривой титрования.

## **5 План самостоятельного изучения тем блока «Фотометрические методы анализа»**

### **5.1 Закон Бугера-Ламберта-Бера. Основной закон светопоглощения**

Пользуясь данным учебным пособием, и соответствующей учебной литературой (с целью закрепления изученного материала), попробуйте ответить на следующие вопросы:

1. В каком диапазоне длин волн происходит поглощение электромагнитных колебаний окрашенными веществами.
2. Что происходит с интенсивностью светового потока при прохождении через слой окрашенного раствора.
3. Что характеризует и как определяется величина светопропускания( $T$ ). В каком интервале может изменяться коэффициент светопропускания.
4. Что характеризует и как определяется величина оптической плотности( $A$ ). В каком интервале может меняться величина оптической плотности.
5. Как читается основной закон светопоглощения. Именами каких ученых он был назван. Связь между какими величинами была описана в этом законе.
6. Попробуйте записать уравнение закона Бугера-Ламберта-Бера через величины  $I$  и  $A$ .
7. Какова зависимость между концентрацией раствора и его поглощением. Как выглядит эта зависимость на графике, от чего это зависит.
8. Какие условия ограничивают применение закона Бугера-Ламберта-Бера.
9. Дать определение молярному коэффициенту поглощения ( $\epsilon$ ), в чем его физический смысл.

### **5.2 Спектр поглощения и его основные характеристики**

Используя дополнительный материал по теме «Светофильтры» и лекционный материал, данный преподавателем, составьте краткий конспект по предложенному плану:

1. Дайте определение спектру поглощения. Для чего пользуются этой зависимостью.
2. Как правильно и в каких координатах построить кривую светопоглощения раствора. (Для ответа на этот вопрос руководствуйтесь рисунком в разделе «Светофильтры»).
3. Максимумы поглощения, наблюдаемые в спектре поглощения вещества, характеризуются: длиной волны, величиной молярного поглощения, шириной полосы.
4. Дать определение этим характеристикам и указать на что они влияют.

### **5.3 Выбор условий фотометрических определений**

Основными условиями проведения фотометрических определений являются: выбор длины волны светового потока, выбор светофильтра, выбор толщины слоя раствора.

Используя материал данного учебного пособия и соответствующей учебной литературы, сформулируйте и запишите, как осуществляется выбор соответствующих условий для проведения фотометрических определений:

1. Каковы условия проведения фотометрических определений.
2. Как правильно выбрать соответствующую длину волны.

### **5.4 Светофильтры**

Так как одним из условий фотометрических определений является монохроматизация светового потока, необходимо использование светофильтров. Пользуясь дополнительным материалом темы «Светофильтры»:

1. Дайте определение светофильтрам и укажите, для чего они используются.
2. Каковы причины, обуславливающие необходимость применения светофильтров в фотометрическом анализе.
3. Как правильно осуществить подбор светофильтра:
  - по спектральным характеристикам светофильтра и анализируемого вещества «в соответствии с рисунком 10»;
  - по цвету исследуемого раствора, используя таблицы 3 и 4 .
4. Как влияет толщина поглощающего слоя на фотометрические определения. Какая толщина слоя обычно используется.

### **5.5 Фотоэлементы**

Составьте краткий конспект, используя лекционный материал, материал методического пособия и дополнительный материал «Фотоэлементы» по следующему плану:

1. Какова роль фотоэлемента. На каком законе основан его принцип действия.
2. На какие три группы делятся фотоэлементы. Охарактеризуйте каждую из них. Укажите достоинства и недостатки.
3. Подробно, разберите принцип действия простейшего фотоэлемента с запирающим слоем «в соответствии с рисунком 9».

Используя дополнительный материал раздела «Классификация фотометрических методов анализа» ответьте на следующие вопросы:

1. Какие области спектра различают и почему.
2. Какие реакции называют фотометрическими.
3. Дайте определения колориметрическому, фотоколориметрическому и спектрофотометрическому методам анализа.
4. Попробуйте самостоятельно составить таблицу «Классификация оптических методов анализа», пользуясь материалом данного учебного пособия.

Используя материал учебника Курс аналитической химии 2т. А.П. Крешков, А.А. Ярославцев стр.272 параграф, 11 самостоятельно составьте краткий конспект по следующему плану:

1. Дайте определение каждому из перечисленных колориметрических методов.
2. Кратко запишите суть каждого метода колориметрии.
3. По какой формуле определяют концентрацию анализируемого раствора в каждом методе.
4. Дайте определение стандартному раствору.
5. Дайте определение контрольному раствору.

## 6 Практические работы

### Практическая работа №1

#### «Определение концентрации вещества в растворе методом калибровочного графика»

Цель работы:

-научиться на практике применять знания, полученные при изучении теоретических основ фотометрических методов анализа;

-развивать навыки и умения в решении аналитических задач;

-научиться строить калибровочный график по данным фотометрических измерений и с его помощью определять концентрацию исследуемого вещества.

Для определения концентрации вещества в растворе методом калибровочного графика, готовят серию разведений стандартного раствора.

Замеряют на КФК оптическую плотность каждого из приготовленных растворов и по полученным данным строят калибровочный график в координатах «А – С».

Измерения начинают с раствора, имеющего наименьшую концентрацию. Полученные значения оптической плотности (А) откладывают на вертикальной оси, а известные значения концентрации (С) стандартных растворов откладывают соответственно на горизонтальной оси.

Затем измеряют оптическую плотность исследуемого раствора и по графику определяют его концентрацию, соответствующую данному значению оптической плотности «в соответствии с рисунком 17».

Приготовление стандартных и анализируемого растворов проводят в строго одинаковых условиях, добавляя к ним равные количества реактивов, растворителей и т.д.

Индивидуальное задание для выполнения работы необходимо получить у преподавателя.

Задания для выполнения практической работы.

При определении содержания исследуемого вещества в растворе необходимо:

-по данным фотометрирования стандартного раствора построить калибровочный график в координатах А – С;

-по данной оптической плотности на графике определить содержание исследуемого вещества;

-определить содержание исследуемого вещества в данной пробе.

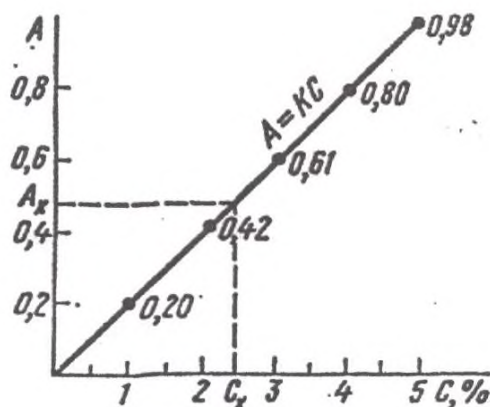


Рисунок 17 - Калибровочный график фотометрического определения

A – оптическая плотность раствора,

C - концентрация вещества.

### Задание 1

При фотоколориметрическом определении никеля из стандартного раствора, содержащего никель приготовили ряд разведений в мерных колбах вместимостью 100 см<sup>3</sup>. измерили оптические плотности и получили следующие данные:

$C_{ст}$ мг Ni	10	20	30	40	50	60
$A_{ст}$	0,12	0,25	0,37	0,50	0,62	0,75

Определить концентрацию никеля в анализируемом растворе, если его оптическая плотность равна 0,30.

### Задание 2

Для определения кремния в сталях был построен калибровочный график по чистой двуокиси кремния. При этом были получены следующие данные по шкале оптических плотностей:

C мг/см <sup>3</sup> , SiO <sub>2</sub>	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2
A	0,15	0,29	0,43	0,61	0,74	0,90

Навеску стали 0,253 г растворили в кислоте и после соответствующей обработке получили 100 см<sup>3</sup> окрашенного раствора, оптическая плотность которого была 0,56. Определить содержание кремния в стали в %.

### Задание 3

Для определения содержания марганца в образце приготовили стандартный раствор с содержанием марганца 0.1 г/дм<sup>3</sup>. В мерные колбы на 100 см<sup>3</sup> отобрали указанные ниже объёмы из приготовленного стандартного раствора и после доведения водой до метки определили оптические плотности.

V см <sup>3</sup>	2	4	6	8	10
A	0,340	0,492	0,650	0,878	0,981

Из навески 1,5 г образца после соответствующей обработке получили 200 см<sup>3</sup> раствора, содержащего марганец. 10 см<sup>3</sup> этого раствора так же поместили в мерную колбу на 100 см<sup>3</sup> и довели объём до метки. Оптическая плотность этого раствора составила 0,975. определить % содержание марганца в образце.

## Практическая работа №2

### «Решение задач на закон Бугера-Ламберта-Бера».

Цель работы:

- научиться на практике применять знания, полученные при изучении теоретических основ, закона Бугера-Ламберта-Бера;
- развивать навыки и умение в решении аналитических задач;
- решение задач следует сопровождать подробными математическими вычислениями.

Чтобы успешно выполнить практическую работу, необходимо вспомнить теоретические основы закона Бугера-Ламберта-Бера. Для этого, поработайте с методическим пособием «Фотометрический метод анализа».

Внимательно рассмотрите разделы этого пособия и выпишите себе в тетрадь для практических работ, основные формулы(4,5,6,7,8)этого материала  
 Дайте объяснение всем величинам, входящим в эти уравнения.



Фотометрический метод анализа основан на измерении интенсивности светового потока, прошедшего через окрашенный раствор.

Основой количественного анализа является закон Бугера-Ламберта-Бера.

Для решения задач, уравнение закона Бугера-Ламберта-Бера следует выразить через величину оптической плотности (формула 10):

$$A = \varepsilon \cdot \ell \cdot C, \quad (10)$$

где  $A$  - оптическое поглощение раствора;

$\varepsilon$  - коэффициент молярного поглощения;

$\ell$  - толщина слоя анализируемого раствора, см;

$C$  - концентрация раствора, моль/дм<sup>3</sup>.

При количественных определениях фотометрического метода анализа, можно пользоваться следующими уравнениями:

#### Метод стандартных растворов.

Концентрацию анализируемых растворов рассчитывают по формулам(11,12,13):

$$C_x = \frac{C_{ст} \cdot \ell_{ст}}{\ell_x}, \quad (11)$$

$$C_x = \frac{C_{ст} \cdot A_x}{A_{ст}}, \quad (12)$$

$$C_x = \frac{C_{ст} \cdot V_{ст}}{V_x}, \quad (13)$$

где  $C_x, C_{ст}$  - концентрация анализируемого и стандартного растворов, соответственно. Концентрация анализируемого раствора ( $C_x$ ) будет получена в тех же единицах, что и концентрация стандартного раствора ( $C_{ст}$ );

$\ell_x, \ell_{ст}$  - толщина слоя анализируемого и стандартного растворов, соответственно, см;

$V_x, V_{ст}$  - объём анализируемого и стандартного растворов, см<sup>3</sup>;

$A_x, A_{ст}$  - оптическое поглощение анализируемого и стандартного растворов, соответственно.

Решение задач следует сопровождать исчерпывающими объяснениями и подробными математическими вычислениями.

Примеры решения задач.

Задача 1.

Рассчитайте молярное поглощение окрашенного раствора железа с сульфосалициловой кислотой, содержащего  $4 \cdot 10^{-3}$  г/дм<sup>3</sup> железа. Если толщина слоя 2 см, а оптическое поглощение 0,56.

Решение.

Молярное поглощение раствора определяем из уравнения закона Бугера-Ламберта-Бера (формула 10). Концентрация определяемого вещества в уравнение закона Бугера-Ламберта-Бера подставляется в моль/дм<sup>3</sup>.

Рассчитываем молярную концентрацию раствора железа.

$$\begin{array}{l} 1 \text{ Моль Fe (по табл. Менделеева Д.И.)} - 56 \text{ г/дм}^3 \\ C_x - 4 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^3 . \end{array}$$

$$C_x = \frac{4 \cdot 10^{-3} \cdot 1}{56} = 7 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3 .$$

Тогда молярное поглощение составит (формула 10):

$$\epsilon = \frac{0,56}{2 \cdot 7 \cdot 10^{-5}} = 4 \cdot 10^3$$

Ответ: Молярное поглощение раствора составляет  $4 \cdot 10^3$ .

Задача 2.

Определите содержание железа (в мг/дм<sup>3</sup>), если оптическое поглощение его раствора равно 0,45 в кювете толщиной 2 см, а молярное поглощение равно  $4 \cdot 10^3$ .

Решение:

Из формулы (10) уравнения закона Бугера-Ламберта-Бера, находим концентрацию раствора железа в моль/дм<sup>3</sup>.

$$C_x = \frac{0,45}{4 \cdot 10^3 \cdot 2} = 5,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3 .$$

Тогда содержание железа (Fe) в мг/дм<sup>3</sup> составит:

$$\begin{array}{ll} 1 \text{ моль/дм}^3 (\text{Fe}) & - 56 \text{ г} \\ 5,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3 & - C_x \end{array}$$

$$C_x = \frac{5,6 \times 10^{-5} \cdot 56}{1} = 3,13 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^3 = 3,13 \text{ мг/дм}^3.$$

Ответ: Содержание железа в растворе 3,13 мг/дм<sup>3</sup>.

Задача 3.

Определите содержание  $\text{Fe}^{+3}$  в (мг/дм<sup>3</sup>), если оптическое поглощение раствора соли  $\text{Fe}^{+3}$  с сульфосалициловой кислотой в кювете толщиной 2 см равно 0,44. Оптическое поглощение стандартного раствора, содержащего 2 мг/дм<sup>3</sup>, равно 0,28.

Решение:

Для определения содержания железа в растворе воспользуемся методом стандартных растворов. По формуле (13) рассчитываем содержание  $\text{Fe}^{+3}$ :

$$C_x = \frac{0,44 \times 2}{0,28} = 3,14 \text{ мг/дм}^3.$$

Ответ: содержание  $\text{Fe}^{+3}$  в растворе 3,14 мг/дм<sup>3</sup>.

Задачи для самостоятельного решения.

Задача 1.

Вычислите молярное поглощение раствора аммиаката меди (II), если оптическое поглощение его, содержащего 9,6 мг/дм<sup>3</sup>  $\text{Cu}^{2+}$ , в кювете толщиной 2 см равно 0,127. Ответ: 423,3.

Задача 2.

Определить концентрацию (в моль/дм<sup>3</sup> и мг/дм<sup>3</sup>), если оптическое поглощение раствора аммиаката меди в кювете с толщиной слоя 2 см составляет 0,254, а молярное поглощение 423,3. Ответ:  $3 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>; 19,2 мг/дм<sup>3</sup>.

Задача 3.

Определить концентрацию рутина (витамина Р) в моль/дм<sup>3</sup> и мг/дм<sup>3</sup>, если оптическое поглощение исследуемого раствора 0,780, а стандартного

раствора 0,650. Концентрация стандартного раствора равна  $6,1 \cdot 10^{-5} \text{М}$ . (Мрутина = 610г/моль).

Ответ:  $7,32 \cdot 10^{-5} \text{моль/дм}^3$ ;  $44,7 \text{мг/дм}^3$ .

Задача 4.

Оптическое поглощение раствора вещества в кювете с толщиной слоя 3см равно 0,750. Стандартный раствор, содержащий 5 мг/дм<sup>3</sup> этого же вещества, имеет оптическое поглощение 0,550 в кювете с толщиной слоя 5см. Определить концентрацию раствора в (мг/дм<sup>3</sup>).

Ответ:  $11,36 \text{мг/дм}^3$ .

### **Лабораторно-практическая работа**

#### **«Изучение устройства и методики измерения на фотоколориметрах типа КФК-3 или КФК-2»**

Цель работы:

-изучить принципиальное устройство однолучевого фотоколориметра КФК-3, КФК-2;

-научиться измерять абсорбционность на фотоколориметрах;

-выбирать оптимальный размер кювет и правильно подбирать светофильтры.

Используя учебный материал методического пособия «Фотометрические методы анализа», запишите:

1. Назначение фотоэлектроколориметра типа КФК-3.
2. На чем основан принцип действия этого прибора.
3. С помощью преподавателя разберите принципиальную оптическую схему прибора КФК-3 из методического пособия «Фотометрический метод анализа».
4. Зарисуйте её в тетрадь для лабораторных работ, составьте её описание.
5. Пользуясь выданным дополнительным материалом и помощью преподавателя, разберите устройство, принцип работы и правило работы фотоэлектроколориметров КФК-3и КФК-2.

6. Запишите в тетрадь для лабораторных работ устройство и принцип действия фотоэлектроколориметров КФК-3и КФК-2.

7. Внимательно изучите и запишите в тетрадь правила работы на приборе.

С целью закрепления полученных знаний и приобретения навыков работы на фотоэлектроколориметре КФК-3, попробуйте, с помощью преподавателя освоить работу прибора.

## Вопросы для закрепления изученного материала

1. С помощью каких методов анализа в аналитической химии измеряют количества вещества.
2. Дать определение химическим методам анализа, физическим и физико-химическим.
3. Возможно ли провести четкую границу между этими методами.
4. Какие из этих методов называют инструментальными и почему.
5. Что лежит в основе классификации физико-химических методов анализа.
6. Дать определение оптическим, электрохимическим и хроматографическим методам анализа. Какие физические свойства веществ лежат в основе этих методов.
7. Перечислите какие виды анализа входят в группу оптических методов.
8. Перечислите какие виды анализа входят в группу электрохимических методов.
9. Перечислите какие виды анализа входят в группу хроматографических методов.
10. Сравните чувствительность физико-химических методов анализа с уже известными вам методами.
11. В чем сущность прямых и косвенных физико-химических методов.
12. Почему физико-химические методы имеют большое значение для производства.

## Вопросы к зачету по теме «Фотометрический метод анализа»

1. Где в приборе происходит преобразование электромагнитного излучения в электрический ток.
2. О чем говорит закон Бугера-Ламберта-Бера.
3. Основные части КФК, его назначение и принцип действия.
4. Что происходит со световой энергией при прохождении через слой раствора.
5. В чем физический смысл молярного коэффициента поглощения.
6. С какой целью в фотоэлектроколориметрах используются светофильтры, что это такое, как его правильно выбрать.
7. В чем смысл фотоэффекта. Какова зависимость, определенная Столетовым.
8. На чем основан фотоколориметрический метод анализа, к каким методам он относится.
9. На чем основан колориметрический метод анализа, к каким методам анализа он относится.
10. Что такое коэффициент пропускания, от чего он зависит и как он связан с оптической плотностью.
11. Какие условия должны соблюдаться, чтобы действовал закон Бугера-Ламберта-Бера.
12. Что такое кювета, как осуществляется выбор кюветы.
13. Дать характеристику спектру поглощения, чем он характеризуется.
14. Дать характеристику простейшему фотоэлементу.
15. Показать на графике зависимость спектральных характеристик светофильтра, фотоэлемента и исследуемого раствора.
16. Какова зависимость между  $A$  и  $C$ , действие каких факторов может ее нарушить.
17. Что такое оптическая плотность, что характеризует эта величина.
18. Что такое эталонный раствор, для чего он нужен.
19. Как определяется точка эквивалентности в фотометрическом титровании.
20. Как построить кривую фотометрического титрования.
21. Перечислите кривые фотометрического титрования.

## Заключение

Методическое пособие «Фотометрический метод анализа» дисциплины Физико-химические методы анализа, предназначено для студентов заочного отделения и студентов, самостоятельно изучающих этот раздел дисциплины по специальности 35.04.02 «Технология переработки древесины».

Пособие включает в себя:

- классификацию физико-химических, оптических и фотометрических методов анализа;
- теоретические основы фотометрического метода анализа;
- аппаратуру и методы измерения фотометрического метода анализа;
- практические и лабораторно-практические работы с заданием для самостоятельной работы;
- план для самостоятельного изучения учебного материала с подробным заданием.

Данное учебное пособие поможет студентам заочного отделения в подготовке к выполнению контрольной работы.



## Список использованных источников

- 1 Барковский В.Ф., Городенцева Т.Б., Топорова Н.Б. Основы физико-химических методов анализа. Учебник. -М., Высшая школа, 1983, С.245.
- 2 Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. ФХМА. Учебник. -М., Высшая школа, 2003, С.552.
- 3 Васильев В.П. Аналитическая химия. ФХМА. 2т. Учебник. -М., Высшая школа, 1989, С.414.
- 4 Пономарев В.Д. Аналитическая химия. 2т. Учебник. -М., Высшая школа, 1982, С.287.
- 5 Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа. Учебник. -М., Химия, 1980, С. 612.
- 6 Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. 1, 2т. Учебник. -М., Высшая школа, 2000, С.487.
- 7 Крешков А.П. Основы аналитической химии. 2,3т. Учебник. -М., Химия, 1999, С.764.
- 8 Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. 1,2т. Учебник. -М., Химия, 1990, С.455.
- 9 Цитович И.К. Курс аналитической химии. Учебник. -М., Высшая школа, 1994, С. 321.