

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені І. І. МЕЧНИКОВА
ХІМІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

О. М. Чеботарьов, С. В. Топоров

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ ЧАСТИНА II. ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК

для самостійної роботи
студентів хімічного факультету

ОДЕСА
ОНУ
2017

УДК 543:4
ББК 24.4
Ч-343

Рекомендується до друку
Вченою радою хімічного факультету ОНУ імені І. І. Мечникова.
Протокол № 2 від 26 жовтня 2016 р.

Рецензенти:

Т. В. Кокшарова, доктор хімічних наук, професор кафедри неорганічної хімії та хімічної екології Одеського національного університету імені І. І. Мечникова;

О. М. Захарія, кандидат хімічних наук, доцент кафедри аналітичної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова.

Чеботарьов О. М.

Ч-343 Аналітична хімія. Фізико-хімічні методи аналізу. Ч. II. Оптичні методи аналізу : метод. посіб. для самостійної роботи студентів хімічного факультету / О. М. Чеботарьов, С. В. Топоров – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2017. – 86 с.

Методичний посібник складено відповідно з програмою курсу “Аналітична хімія”. Він містить теоретичні основи з оптичних методів аналізу, питання для самостійної роботи та для самопідготовки до модульного контролю.

Рекомендований для самостійної роботи студентів природничих факультетів при підготовці до занять за темами “Фото- і спектрофотометрія”, “Люмінесцентний метод аналізу”, “Спектральні методи аналізу”.

УДК 543:4
ББК 24.4

© Чеботарьов О. М., Топоров С. В., 2017
© Одеський національний університет
імені І. І. Мечникова, 2017

ЗМІСТ

ВСТУП	4
1. ФОТО- І СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ	6
1.1. Електронні переходи й спектри поглинання	7
1.2. Сутність спектрофотометричного методу аналізу	10
1.3. Закони поглинання променистої енергії	11
1.4. Відхилення від закону Бугера–Ламберта–Бера	14
1.5. Умови фотометричного визначення та їх оптимізація ..	16
1.6. Спектрофотометричне (фотометричне) титрування	26
2. ЯВИЩЕ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ І ЙОГО ВИКОРИСТАННЯ В АНАЛІЗІ	31
2.1. Сутність методу й основні принципи люмінесценції	31
2.2. Класифікація видів люмінесценції	33
2.3. Основні характеристики й закономірності флуоресценції ..	41
2.4. Апаратура й техніка роботи. Спектрофлуориметр «Квант» ..	45
3. АТОМНО-ЕМІСІЙНА СПЕКТРОСКОПІЯ	48
3.1. Спектри та їх характеристики	48
3.2. Апаратура	55
3.3. Якісний емісійний спектральний аналіз (ЕСА)	58
3.4. Кількісний емісійний спектральний аналіз (ЕСА)	59
4. АТОМНО-АБСОРБЦІЙНА СПЕКТРОСКОПІЯ	61
4.1. Теоретичні основи	61
4.2. Електротермічна атомно-абсорбційна спектроскопія ..	67
4.3. Порівняння полум'яного й електротермічного способів атомізації ..	69
4.4. Практичне застосування атомно-абсорбційної спектроскопії ..	74
<i>Питання для самопідготовки до модульного контролю</i> ..	76
<i>Список рекомендованої літератури</i>	81

ВСТУП

Для аналізу речовин широко використовуються хімічні реакції, протікання яких супроводжується зміною фізичних властивостей досліджуваної системи, наприклад, її кольору, інтенсивності забарвлення, прозорості, величини електропровідності й тощо. Всі методи такого роду поєднують під загальною назвою «Фізико–хімічні методи аналізу» (ФХМА). Таким чином, сутність ФХМА зводиться до вивчення співвідношень «сполука – фізична властивість» досліджуваних систем.

За допомогою ФХМА в цей час виконується більшість масових хімічних аналізів у хімічній та металургійній промисловості, електроніці, розвідці корисних копалин, сільському господарстві, біології, медицині, у службі контролю забруднення навколишнього середовища.

У порівнянні із класичними методами використання ФХМА дозволяє вирішити цілий комплекс нових завдань, викликаних потребами сучасної науки, техніки та виробництва: зниження межі виявлення, підвищення правильності аналітичних визначень, збільшення швидкості проведення аналізу (експресності), підвищення вибіркової (селективності) аналізу, створення локальних дистанційних методів.

Пропонований методичний посібник включає найбільш важливі методи аналізу, які знаходять своє практичне застосування в лабораторних практикумах для студентів і в науковій роботі кафедри аналітичної хімії. Лабораторії ФХМА оснащені спектрофотометрами, в тому числі з автоматичною зміною довжини хвилі, фотоелектроколориметрами, рН–метрами та іономірами, які потрібні для допоміжних робіт при виконанні фото– та спектрофотометричних досліджень. За допомогою цих приладів можна вимірювати оптичну густину розчинів у фото– та спектрофотометрії, знаходити значення рН і контролювати активність іонів у розчинах, здійснювати фотометричне титрування в автоматичному режимі.

Посібник пропонується студентам хімічного, але також буде корисним і для студентів біологічного факультету при вивченні та оволодінні ФХМА.

Ознакою оволодіння фізико-хімічними методами аналізу є наступні знання, уміння і навички.

Студент повинен мати знання:

- основних понять та термінів, які вживаються в інструментальних

методах аналізу;

- сутність та класифікацію методів фізико-хімічного аналізу, загальні характеристики відповідного обладнання;
- можливості та галузі застосування основних фізико-хімічних методів аналізу.

Студент повинен мати практичні уміння та навички:

- роботи з найбільш поширеним обладнанням, що вживається в фізико-хімічному аналізі (фото- і спектрофотокolorиметри, атомно-абсорбційні спектрофотометри, емісійні прилади);
- градування цих приладів;
- підбору оптимальних умов (світофільтр, кювета, склад порівняльного розчину) аналізу за допомогою фотоелектроcolorиметру та спектрофотометру;
- прийомів аналітичної та графічної обробки результатів експериментальних вимірювань в різних методах аналізу;
- користування відповідною довідковою літературою;
- підбору відповідних методів та методик аналізу при вирішенні конкретних практичних задач з урахуванням чутливості, точності, складності виконання та інших характеристик методів аналізу.

1. ФОТО- І СПЕКТРОФОТОМЕТРІЯ

Фотометричний метод кількісного аналізу заснований на здатності досліджуваної речовини, компонента суміші або забарвлених аналітичних форм поглинати електромагнітне випромінювання оптичного діапазону. Концентрацію вказаних речовин визначають, вимірюючи поглинання, яке при певній довжині хвилі є матеріальним втіленням інформації про якість і кількість досліджуваної речовини й становить, таким чином, певний аналітичний сигнал.

У фотометричному аналізі використовують поглинання електромагнітного випромінювання в УФ-, видимій та ІЧ-областях спектра. Найбільше поширення одержали фотометричні методи аналізу, засновані на поглинанні у видимій області спектра, тобто в інтервалі довжин хвиль 400–780 нм. Це пояснюється можливістю одержання безлічі інтенсивно забарвлених органічних і неорганічних сполук, придатних для їх фотометричного визначення у видимій області спектра за допомогою досить нескладних і недорогих приладів.

Хімічні реакції, які використовуються у фотометричному аналізі, незважаючи на розходження в їх хімізмі, повинні обов'язково супроводжуватися виникненням, зміною або ослабленням поглинання світла розчином. Кольорова реакція, як і кожна реакція, яка використовується в кількісному аналізі, повинна протікати вибірково, швидко, повністю та відтворено. Крім того, забарвлення аналітичної форми, що утворюється, повинно бути стійкою в часі й до дії світла, а поглинання розчину, що несе інформацію про концентрацію поглинаючої речовини, повинне підкорятися фізичним законам, що зв'язують поглинання й концентрацію, конкретно – закону Бугера-Ламберта-Бера.

У неорганічному фотометричному аналізі найбільш часто використовують реакції утворення комплексів іонів елементів, що визначають, з неорганічними й з органічними реагентами, рідше реакції окиснення-відновлення, синтезу та інших типів.

В органічному фотометричному аналізі частіше застосовують реакції синтезу забарвлених сполук, якими можуть бути азосполуки, поліметинові та хінонімінові барвники, аціформи нітросполук тощо. Іноді використовують власне забарвлення речовин.

Загальна схема виконання фотометричного визначення єдина й включає наступні стадії.

1. Підготовка проби й переведення в розчин речовини або компонента, що конкретно визначають, у реакційно здатну форму, залежно від хімізму аналітичної реакції.
2. Одержання забарвленої аналітичної форми речовини, що визначають, яку отримують в результаті проведення кольорової реакції при оптимальних умовах.
3. Вимірювання поглинання світла розчином аналітичної форми, тобто реєстрація аналітичного сигналу за певних умов, що відповідають його локалізації й найбільшій інтенсивності.
4. Перевірка даних аналізу, оцінка їх відтворюваності й отримання остаточного результату з метрологічною оцінкою.

Для обміркування виконання практичних завдань необхідно згадати деякі найважливіші питання теорії методу.

1.1. Електронні переходи й спектри поглинання

Поглинання квантів електромагнітного випромінювання оптичного діапазону молекулою або іоном обумовлено переходами електронів між електронними рівнями з основного в збуджений стан. Частка, що поглинула квант, через $\sim 10^{-9}$ с переходить в основний стан і знову є здатною поглинати фотони. Енергія, що виділяється при цьому переході розсіюється в навколишньому середовищі у вигляді тепла. Молекули деяких речовин можуть втрачати енергію поглинутих квантів у вигляді фотонів, коли реалізується явище фотолюмінесценції.

Кожному електронному стану відповідає набір коливальних підрівнів, тому в спектрі поглинання спостерігається система смуг поглинання, що відповідають електронним переходам між підрівнями основного й збудженого станів. У фотометричному аналізі поглинаюча речовина звичайно перебуває в розчині, тому міжмолекулярна взаємодія поглинаючої речовини й розчинника значно збільшує ширину смуги поглинання. Для кожної поглинаючої речовини є певний розподіл інтенсивності поглинання по довжинах хвиль. При цьому на кривій поглинання, називаній спектром, є один або кілька максимумів.

Однією з умов можливості поглинання молекулою даного кванта є відмінність від нуля моменту переходу R_{0l} або, принаймні, одного з його компонентів (R_{0lx} , R_{0ly} , R_{0lz}). При цьому ймовірність поглинання та пов'язана з нею інтенсивність поглинання пропорційні величині $(R_{0l})^2$. У багатоатомних молекулах дозволені переходи між

електронними рівнями, що відповідають електронним станам з різною симетрією розподілу заряду, і переходи без зміни сумарного спина системи (синглет–синглетні переходи). Їм у спектрі найчастіше відповідають смуги інтенсивного поглинання. На відміну від них електронні переходи зі зміною спина (наприклад, синглет-триплетні) заборонені. У фотометричному аналізі за поглинання аналітичних форм відповідальні саме переходи без зміни спина. Теоретичний розгляд спектрів поглинання дуже складний та не завжди здійснений, тому при хіміко-аналітичному використанні електронних спектрів, як правило, виходять із емпірично отриманого матеріалу.

Кольоровість як здатність до поглинання квантів електромагнітного випромінювання оптичного діапазону визначається електронною будовою молекули. Звичайно її зв'язують із наявністю в молекулі так званих хромофорних груп, до яких відносять угруповання атомів, що обумовлюють поглинання електромагнітного випромінювання речовиною у видимій та УФ-областях спектра. Конкретні хромофорні групи обумовлюють можливість здійснення певних електронних переходів.

За формування аналітичного сигналу відповідальними є $d \rightarrow d^*$ -переходи, переходи з переносом заряду, $d \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow d^*$ і $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходи.

$d \rightarrow d^*$ -Переходи характерні для акваіонів і деяких комплексних сполук d -елементів з неповністю заповненими d -орбіталями, коли можливість здійснення переходів виникає внаслідок порушення симетрії розподілу електронної густини й розщеплення основного електронного стану іона металу в полі ліганду. Переходи з переносом заряду можливі при наявності в молекулі або складному іоні донорів і акцепторів електронів, коли має місце електронний перехід з орбіталі, локалізованої на атомі акцептора, на орбіталі, які локалізовані на атомі донора або, рідше, навпаки. Це, наприклад, пояснює інтенсивне забарвлення тіоціанату заліза (III), гетерополісполук, складних іонів типу MnO_4^- , CrO_4^{2-} , а також комплексів d -елементів з безбарвними органічними реагентами, наприклад, нікелю з диметилгліоксимом, заліза з 1,10-фенантроліном і молекул органічних сполук, коли в них одночасно входять електронодонорні й електроноакцепторні замісники.

$\pi \rightarrow \pi^*$ -Переходи властиві молекулам органічних сполук зі спряженими C—C-зв'язками, коли через делокалізацію (узагальнен-

ня) π -електронів енергія їх збудження знижується та стає рівною енергії квантів електромагнітного випромінювання оптичного діапазону. $\pi \rightarrow \pi^*$ -Переходи обумовлюють забарвлення багатьох органічних сполук, що використовують в органічному фотометричному аналізі як аналітичні форми для речовин, що визначають, наприклад, азосполук, поліметинових, хіноніминових, трифенілметанових та інших.

$\pi \rightarrow \pi^*$ -Перехід, викликає появу або зміну забарвлення комплексу в порівнянні з вихідною сполукою при даному рН розчину за рахунок зміни їх спектрів. Таку органічну сполуку називають органічним аналітичним реагентом, а угруповання атомів, що забезпечує взаємодію цього реагенту з іонами металів – функціонально-аналітичною групою (ФАГ). Властивості таких комплексоутворюючих реагентів широко використовують на практиці. До їх числа відносять, наприклад, такі широко розповсюджені реагенти, як арсеназо III, еріохромовий чорний T, ксиленоловий жовтогарячий, дитизон, триоксифлуорони і багато інших.

Використовування найбільш інтенсивних смуг поглинання в спектрі аналітичної форми забезпечує найменша межа виявлення. Інтенсивність поглинання може бути охарактеризована інтегральним молярним коефіцієнтом поглинання або обумовленим експериментально середнім молярним коефіцієнтом поглинання $\bar{\epsilon}$ й коефіцієнтом поглинання в максимумі смуги поглинання $\epsilon_{\text{макс}}$ або при даній довжині хвилі ϵ_{λ} .

Спектр поглинання речовини – графічне зображення розподілу світло-поглинання по довжинах хвиль. Способи подання спектрів розрізняються величинами, що відкладають по осях абсцис і ординат. По осі ординат відкладають оптичну густину, логарифм оптичної густини, пропускання (у частках пропускання або у відсотках). По осі абсцис відкладають довжину хвилі, частоту, хвильове число. Вибір тієї або іншої величини визначається завданнями, що стоять перед дослідником, областю спектра, величиною поглинання й т.п.

Для цілей якісного аналізу зручно представити спектр у координатах довжина хвилі – молярний коефіцієнт поглинання. У випадку підпорядкування закону Бугера–Ламберта–Бера незалежно від концентрації спектр зберігає свій вид. При відхиленнях від закону спостерігається зсув максимуму поглинання або інші зміни.

1.2. Сутність спектрофотометричного методу аналізу

Спектрофотометричний метод аналізу (СФМА або метод абсорбційної спектроскопії) засновано на взаємодії речовини з променистою енергією й відноситься до групи методів, у яких використовується випромінювання оптичного спектрального діапазону: ближня УФ, видима й ближня ІЧ області.

На відміну від інших оптичних методів, (емісійний спектральний аналіз, люмінесценція, полум'яна фотометрія), у яких вимірюється випромінювання, що випускає попередньо збуджена система, СФМА заснований на виборчому поглинанні однорідною системою, що не розсіює, електромагнітних випромінювань різних ділянок оптичного спектра.

Якщо маємо справу з однорідною системою, то кількість поглиненої енергії буде пропорційно концентрації поглинаючої речовини в розчині. Якщо система неоднорідна, то крім поглинання буде відбуватися також розсіювання променистої енергії.

Кожна однорідна система має здатність вибірково поглинати випромінювання певної довжини хвилі. Тому прилади, призначені для виміру поглинання світла, мають крім джерела й приймача випромінювання ще одну дуже важливу складову – монохроматор. У фотоелектроколориметрах монохроматором є кольорові світлофільтри зі ступенем монохроматизації 20 – 40 нм, у спектрофотометрах – диспергуючі призми або дифракційні решітки (1 – 0,1 нм).

В основі методів визначення лежать фотометричні реакції, за допомогою яких компонент, що визначають, переводять у відповідні аналітичні форми (найчастіше в комплекси з неорганічними, а краще з органічними лігандами), розчини які поглинають променисту енергію. Є, однак хімічні сполуки, розчини яких мають власне забарвлення й можуть бути обмірювані без попередньої хімічної підготовки – *визначення за власним поглинанням* (розчини перманганату калію, дихромату натрію, солей міді, кобальту, нікелю, органічних реагентів і деяких органічних речовин).

Таким чином, будь-яке спектрофотометричне визначення складається з двох етапів: 1 – проведення фотометричної реакції або приготування розчину самопоглинаючої речовини, 2 – вимірювання світлопоглинання (запис спектрів поглинання на реєструючих приладах).

Кожний із цих етапів має однаково важливе значення, тому що від правильності виконання всіх операцій і обліку всіх факторів, які впливають на точність спектрофотометричних визначень, залежить кінцевий результат. Тому перед використанням тієї або іншої фотометричної реакції проводиться ретельний пошук оптимальних умов її виконання та фотометризування спектрів (вивчення спектру поглинання світла, вибір довжини хвилі, товщини поглинаючого шару, приладу для вимірювання, тощо). Тому при виконанні визначень варто пунктуально виконувати всі вказівки та найменші подробиці методики аналізу, зазначені в прописах.

Методи абсорбційної спектроскопії мають високу чутливість або низькі межі визначення (10^{-5} – $10^{-6}\%$), хоча можуть бути використані для визначення й більших (до 10%) вмістів компонентів.

Важливе значення має також висока вибірковість багатьох розроблених фотометричних методик. Багато методик аналізу є експресними. Погрішність фотометричних методів становить 3–5%, а нерідко й 0,5–1,0%. Методи відрізняються простотою, прилади нескладної конструкції й прості в роботі.

Крім аналітичних цілей СФМА важливий інструмент для дослідження хімічної рівноваги: визначення констант рівноваги, кінетики хімічних процесів, встановлення складу комплексів, тощо.

1.3. Закони поглинання променистої енергії

Єдиною теоретичною базою всіх різновидів спектрофотометрії є об'єднаний закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \varepsilon \cdot \ell \cdot c \quad (1.1)$$

Коефіцієнт поглинання ε називається *молярним коефіцієнтом поглинання*.

Молярний коефіцієнт поглинання – найважливіша спектрофотометрична характеристика, що не залежить від концентрації речовини й товщини поглинаючого шару. Вона може служити об'єктивним критерієм чутливості фотометричного визначення.

Перший закон світлопоглинання (закон Бугера й Ламберта).

Відносна кількість поглиненого проникним середовищем світла не залежить від інтенсивності первісного випромінювання. Кожний шар рівної товщини поглинає рівну частку минаючого монохроматичного потоку випромінювання.

Математичний запис відповідає рівнянню (1.2), де k – коефіцієнт поглинання, дорівнює зворотній товщині поглинаючого шару, необхідної для ослаблення інтенсивності випромінювання в 10 разів. Якщо $k = 1/l$, то $I_1/I_0 = 1/10$. Таким чином, закон Бугера й Ламберта встановлює залежність між інтенсивністю поглиненої променистої енергії й товщиною поглинаючого шару (рис 1.1.)

$$I_1 = I_0 10^{-k l} \quad (1.2)$$

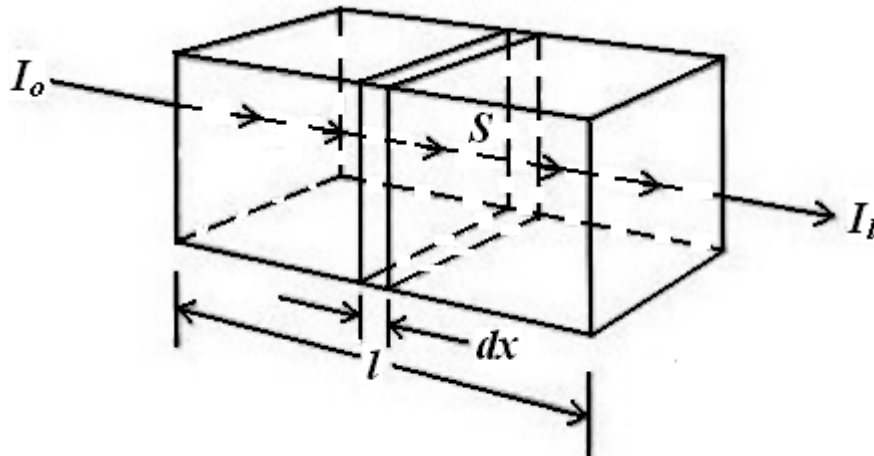


Рис. 1.1. Схема світлопоглинання

I_0 – інтенсивність падаючого монохроматичного випромінювання;
 I_l – інтенсивність минулого через розчин випромінювання; l – товщина поглинаючого шару, см; S – площа поперечного перетину кювети, см²; dx – безмежно мала товщина поглинаючого шару, см

Другий закон світлопоглинання (закон Бера)

Поглинання потоку випромінювання прямо пропорційно числу часток поглинаючої речовини, через яке проходить дане випромінювання.

Закон Бера встановлює залежність світлопоглинання від концентрації поглинаючої речовини в однорідному розчині (1.3) або (1.4).

$$I_l = I_0 10^{-k'c} \quad (1.3)$$

$$\lg(I_0/I_l) = -k'c, \text{ де } k' = \epsilon l \quad (1.4)$$

Величина A (1.5), яку називають оптичною густиною, є величиною безрозмірною, а відношення (1.6) називають пропусканням або прозорістю, яке вимірюється у відсотках.

$$A = \lg(I_0/I_l) \quad (1.5)$$

$$T = I_l/I_0 \quad (1.6)$$

Між A и T існує зв'язок, що виражається співвідношеннями: $A = \lg(1/T)$, звідки $A = -\lg T$ або $A = 2 - \lg T$ (якщо T виражено у %).

А й Т є основними величинами, що характеризують поглинання розчину даної речовини з певною його концентрацією при оптимальній або обраній довжині хвилі й товщині поглинаючого шару. Як видно з рівнянь (1.5) і (1.6) та рис. 1.2, залежність А від С (або l) при постійному ε має прямолінійний (а), залежність $\lg T$ від С (або l) зворотний (б), а залежність Т від С (або l) експонентний (в) характер за тих самих умов.

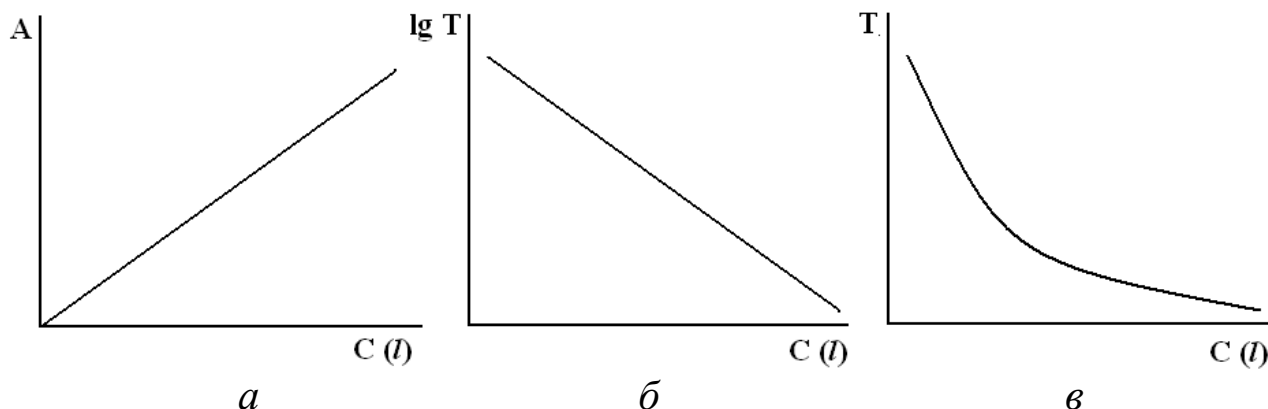


Рис. 1.2. Залежності А, Т й $\lg T$ від С або l

Фізичний сенс ε : молярний коефіцієнт поглинання дорівнює оптичній густині розчину з концентрацією в 1 моль/л, визначеної при товщині поглинаючого шару в 1 см.

$$\varepsilon = \frac{A}{C \cdot l} \quad (1.7)$$

При $C=1$ моль/л і $l=1$ см $\varepsilon = A$ і має розмірність л·моль⁻¹·см⁻¹. Якщо концентрація виражається в г/л, товщина в см, то розмірність буде л·г⁻¹·см⁻¹ і ця величина називається **питомою поглинальною здатністю (а) або коефіцієнтом питомого поглинання**.

Теоретичне значення молярного коефіцієнта поглинання становить $\varepsilon_\lambda \approx n \cdot 10^5$. Для найбільш інтенсивно забарвлених сполук ця величина звичайно становить $\approx n \cdot 10^4$ і навіть $(1-2) \cdot 10^5$. Тоді, користуючись рівняннями закону Бугера-Ламберта-Бера (1.3;1.4), можна визначити нижню границю діапазону обумовлених вмістів речовини $c_{\text{мін}}$ за формулою: $c_{\text{мін}} = A_{\text{мін}} / (\varepsilon_\lambda \cdot l)$, вважаючи $l=1$ см і $A_{\text{мін}} = 0,005$, одержимо $c_{\text{мін}} = 0,005 / (10^4 \cdot 1) = 5 \cdot 10^{-7}$ моль⁻¹·л⁻¹. Якщо необхідно ще більше понизити межу виявлення, можна збільшити товщину поглинаючого шару або сконцентрувати речовину, що визначають, наприклад, шляхом екстракції.

Світлопоглинання підкорюється також **закону адитивності: оптична густина суміші речовин дорівнює сумі оптичних густин**

кожної з них (за умови підпорядкування закону Бугера-Ламберта-Бера).

Для однієї й тієї ж довжини хвилі й товщини шару поглинання для суміші речовин (1.8):

$$A = \varepsilon_1 \cdot c_1 \cdot l + \varepsilon_2 \cdot c_2 \cdot l + \dots + \varepsilon_n \cdot c_n \cdot l = (\varepsilon_1 \cdot c_1 + \varepsilon_2 \cdot c_2 + \dots + \varepsilon_n \cdot c_n) \cdot l \quad (1.8)$$

Дотримання цього закону є обов'язковою умовою спектрофотометричного аналізу багатокомпонентних систем.

1.4. Відхилення від закону Бугера-Ламберта-Бера

Закон строго справедливий лише для розведених розчинів за певних умов. Стосовно до аналітичних цілей умови такі: сталість сполуки й незмінність поглинаючих часток у розчині, обумовлені хімізмом обраної аналітичної реакції та умовами її проведення; монохроматичність променистого потоку, що проходить через пробу, його обмежена інтенсивність і паралельність, обумовлені в основному конструктивними особливостями фотометричного приладу, зокрема, способом монохроматизації випромінювання; сталість температури.

Якщо розчин аналітичної форми не підкоряється основному закону, то це призводить до появи систематичних погрешностей при визначенні концентрації речовини в розчині за прямолінійним градуїтованим графіком. Слід зазначити, що при стійко відтвореній нелінійності градуїтованого графіку також можливо одержання достатньо точних результатів аналізу. Однак, підпорядкування розчину аналітичної форми вимогам основного закону в загальному випадку все-таки залишається найважливішою умовою його використання у фотометричному аналізі.

Причинами недотримання закону Бугера-Ламберта-Бера можуть бути хімічні й інструментальні фактори. Хімічні причини обумовлені участю поглинаючої речовини в реакціях, що конкурують із аналітичною. Схема (рис. 1.3) для гіпотетичного випадку визначення іона металу М з реагентом H_nR дає загальні відомості про найважливіші із цих побічних реакцій. Отже, винятково важливе значення має забезпечення протікання основної аналітичної реакції й маскування побічних, що можливо тільки при знанні хімізму здійснюваної аналітичної реакції з метою керування ним у бажаному напрямку. При визначенні іонів металів з використанням деяких комплексоутворюючих реагентів можна знайти оптимальні умови реакції й розрахунковим шляхом. Як правило, умови фотометричного визначення, що рекоме-

ндують, оптимізовані й тому при виконанні визначень необхідно строго дотримуватися викладених у методиці умов.

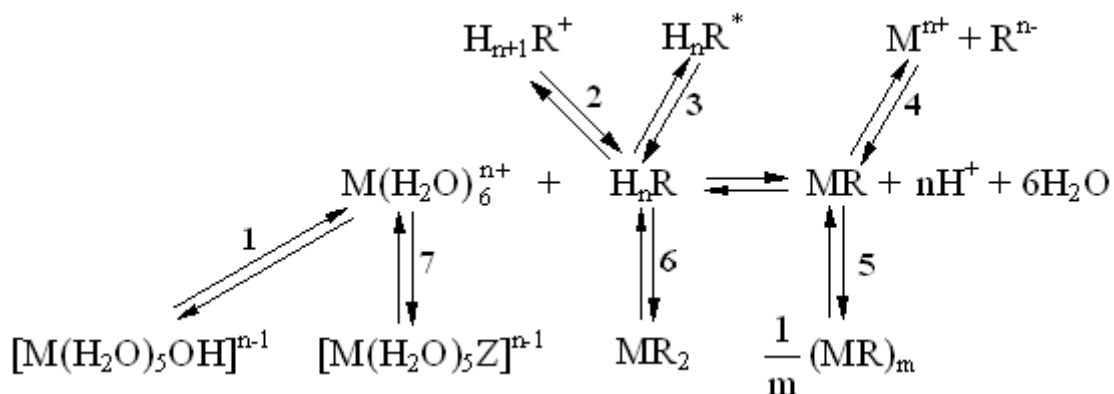


Рис. 1.3. Можливі хімічні причини відхилення від закону Бугера-Ламберта-Бера при фотометричному визначенні іона металу M^{n+} з органічним реагентом H_nR

1 – гідроліз іона металу; 2 – протонування реагенту; 3 – таутомерія реагенту; 4 – іонізація комплексу; 5 – полімеризація комплексу; 6 – утворення комплексу іншої сполуки; 7 – конкуруюче комплексоутворення іона металу зі стороннім лігандом

Інструментальні фактори, що обумовлюють відхилення від закону Бугера-амберта-Бера, пов'язані з недостатньою монохроматичністю променистого потоку й проявляються найчастіше при роботі на фотоелектроколориметрах. Це пояснюється тим, що “монохроматизація” у цих приладах досягається за допомогою світлофільтрів, що пропускають випромінювання в певних інтервалах довжин хвиль. При роботі зі звичайними світлофільтрами, що пропускають випромінювання в досить широкому інтервалі довжин хвиль, результатом вимірювання є інтегральне поглинання. У міру збільшення концентрації поглинаючої речовини може змінитися контур смуги поглинання або якоїсь ділянки спектра. Тому поглинання, вимірюване в інтервалі довжин хвиль, що відповідає цій ділянці, буде зростати не цілком симбатно збільшенню концентрації. При цьому, прямо пропорційна залежність між інтегральним поглинанням і концентрацією поглинаючої речовини порушується. При використанні світлофільтрів з меншою смугою пропускання, наприклад інтерференційних, а також при роботі на спектрофотометрах цей ефект сильно зменшується або усувається зовсім.

При порушенні умов закону Бугера-Ламберта-Бера молярний коефіцієнт поглинання змінюється. Якщо він зменшується, спостерігаються негативні відхилення від закону, якщо зростає – позитивні відхилення. Причини відхилень від основного закону світлопоглинання можуть бути також *уявними* й *істинними*.

Уявні причини, які обумовлені не монохроматичністю світлового потоку, розсіюванням світла й випадкових випромінювань, називають *інструментальними*, а викликані хімічними взаємодіями – *хімічними*.

Істинні причини пов'язані зі змінами в оточенні поглинаючих часток при підвищенні концентрації й з допущеннями, зробленими при висновку основного закону світлопоглинання, наприклад, зміна показника заломлення середовища, що відбувається при зміні концентрації її компонентів називають *реальними*.

1. 5. Умови фотометричного визначення та їх оптимізація

Фотометричне визначення виконують при оптимальних умовах, що забезпечують повноту утворення аналітичної форми в розчині й відсутність або мінімізацію відхилень від закону Бугера-Ламберта-Бера. Найважливіші з них: оптимальне значення рН розчину, достатній надлишок реагенту, забезпечена вибірковість аналітичної реакції й вибір найкращих умов виміру поглинання.

Для вибору оптимального значення рН при постійних концентраціях речовини, що визначають, і реагенту, вивчають вплив рН на інтенсивність забарвлення розчину при певній довжині хвилі, орієнтуючись на область найбільшого поглинання у випадку безбарвного реагенту. Для забарвлених розчинів оптимум відповідає найбільшому розходженню в поглинанні аналітичної форми й вихідних реагентів. Найбільш сприятлива ситуація складається тоді, коли невеликі зміни рН практично не впливають на світлопоглинання розчину за умови, що саме поглинання по можливості максимально. З хімічної точки зору вплив рН позначається на іонному стані визначуваного елемента або речовини й вихідних реагентів, рівновазі аналітичної й побічної реакцій, виході та кінетичній стійкості аналітичної форми. Постійне значення рН у розчині, що фотометрирують, підтримують відповідними буферними розчинами або достатніми кількостями кислот або лугів.

Аналітичний реагент повинен бути уведений у кількості, достатньої для перетворення всієї визначуваної речовини (у певному інте-

рвалі концентрацій) в аналітичну форму. З даних рис. 1.4 видно, що оптимальна концентрація реагенту відповідає практично повному переведенню визначуваної речовини на верхній границі діапазону обумовлених вмістів в аналітичну форму. Це проявляється в тому, що подальше додавання реагенту вже не змінює вихід продукту реакції й світлопоглинання розчину.

Розчин, який фотометрирують, повинен залишатися істинним у всьому діапазоні досліджуваних концентрацій. Якщо ця умова не дотримується, необхідно перейти в область більш низьких концентрацій, або застосовувати захисні колоїди, що перешкоджають утворенню твердої фази, або змінити схему всього визначення. Нерозчинні у воді аналітичні форми досить часто можна вибірково витягати з водної фази в органічну шляхом екстракції. Звичайно об'єм екстракту менше об'єму водної фази, тому при екстракції здійснюється також ще й концентрування обумовленої речовини, що дозволяє знизити межу виявлення.

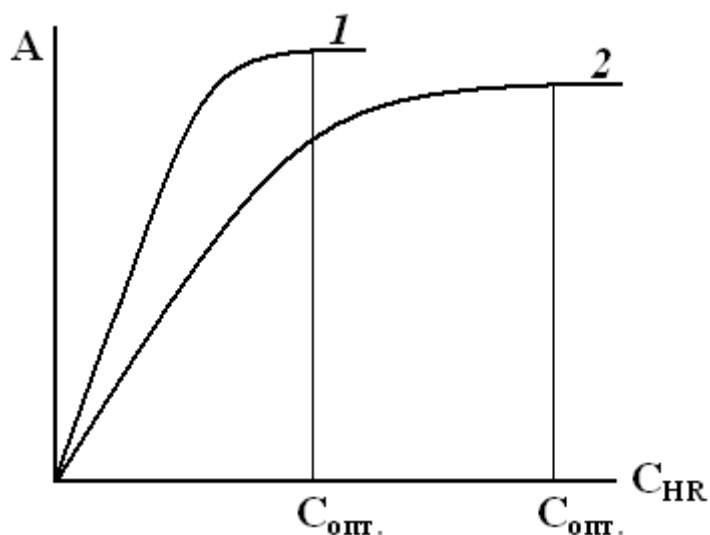


Рис. 1.4. Вибір оптимальної концентрації реагенту при фотометричному визначенні
1 – при утворенні стійкого комплексу,
2 – при утворенні малостійкого комплексу

У будь-якому варіанті фотометричного аналізу поглинання аналітичної форми визначають при оптимальній довжині хвилі, якщо працюють на спектрофотометрі, або в оптимальному інтервалі довжин хвиль, забезпечуваному світлофільтром при роботі на фотоелектроколориметрі. При цьому орієнтуються на найбільше розходження в поглинанні аналітичної форми й вихідних реагентів. Необхідно враховувати в їх спектрах число максимумів поглинання, їх висоту, фо-

рму контуру смуги поглинання (рис. 1.5), чутливість фотометричного приладу в даній спектральній області.

Різницю між максимумами смуг поглинання аналітичної форми й вихідного реагенту у фотометричному аналізі називають контрастністю кольорової реакції. Чим більше контрастність, тим зручніше дана реакція для фотометрії.

Поглинання розчину аналітичної форми завжди вимірюють щодо розчину порівняння, поглинання якого приймають за оптичний нуль. Розчин порівняння містить всі вихідні речовини за винятком визначуваної.

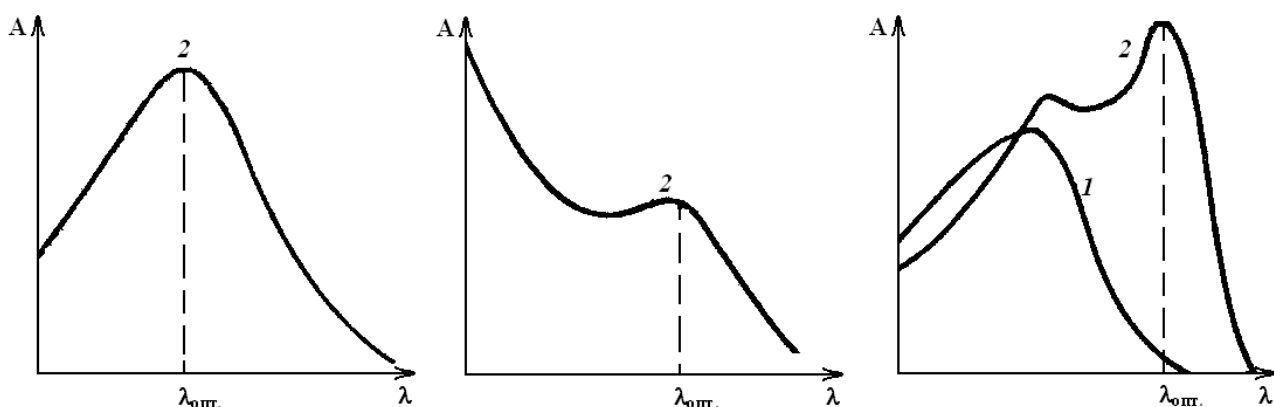


Рис. 1.5. Принцип вибору оптимальної довжини хвилі при фотометричному визначенні.

- 1 – поглинання вихідного реагенту;
- 2 – поглинання аналітичної форми

На практиці визначувані речовини або елементи завжди супроводжують інші компоненти суміші, вплив яких на аналітичну реакцію може спотворити результати визначення. Для забезпечення необхідної вибіркової використовують розходження у фізичних і хімічних властивостях визначуваних речовин, їх аналітичних форм, аналітичних реакцій обумовленого й супутнього компонентів. Загальні прийоми досягнення вибіркової складаються з одержання характерного кольору аналітичної форми, що відрізняється від кольору побічних продуктів; у використанні реагентів, що маскують; іонів елементів, що заважають; у мало дисоційовані комплекси; у проведенні реакцій, оптимальних тільки для обумовленого компонента суміші; у використанні розходження розчинності аналітичних форм обумовленого й супутнього компонентів у воді й в органічних розчинниках та інші прийоми.

Залежно від характеру практичного завдання фотометричне визначення можна виконати фотометричним або спектрофотометричним методом, вимірюючи світлопоглинання розчину на приладі з низьким або високим ступенем монохроматизації, тобто на фотоелектроколориметрі або на спектрофотометрі. Тому, що молярний коефіцієнт поглинання, якій характеризує чутливість фотометричного визначення в максимумі смуги поглинання $\varepsilon_{\text{макс}}$ більше середнього, спектрофотометричний метод дає вигоду у чутливості й точності визначення й тому дозволяє визначати менші кількості речовини.

Погрішності фотометричного визначення складаються із загальних погрішностей, властивих хіміко-аналітичним дослідженням, і крім того, із специфічних погрішностей методу, що виникають внаслідок неправильного проведення хімічної реакції, використання брудних кювет, невідтворюваності установки кювет у фотометричному приладі й неточному настроюванні його на оптичний нуль, нестабільності роботи використовуваного в приладі джерела суцільного випромінювання й функціонування фотометричної схеми, а також за рахунок погрішностей при побудові градуйованого графіка. Природно, що ці погрішності можуть бути зведені до мінімуму ретельним й акуратним виконанням усіх прописаних процедур.

Об'єктивні погрішності фотометрії впливають із сутності законів поглинання. При відсутності систематичних погрішностей, тобто при проходженні градуйованого графіка через початок координат, відносна погрішність визначення концентрації s_c/c становить (1.9):

$$s_c/c = (s/A) + (s_\varepsilon/\varepsilon) + (s_l/l) \quad (1.9)$$

Значення ε звичайно велике, а відношення $s_\varepsilon/\varepsilon$ мале, настільки ж мале значення s_l/l , тому найбільший внесок у сумарну погрішність визначення концентрації (1.9) вносить погрішність виміру поглинання, тобто $s/A \approx s_c/c$. Залежність погрішності визначення концентрації $\Delta c/c$ від пропускання описується вираженням (1.10):

$$\Delta c/c = \frac{\Delta T}{T \cdot \ln T} \quad (1.10)$$

Оскільки $A = 2 - \lg T$, то $\Delta c/c$ є функцією A . З рис. 1.6 видно, що в області більших і малих поглинань погрішність виміру велика. Мінімум функції відповідає $A = 0,435$, тобто $T = 36,6\%$. З погрішністю вдвічі більшої мінімальної теоретичної можна вимірювати поглинання в інтервалі 0,12–1,0, що дозволяє визначати концентрацію аналітичної форми в розчині з відтворюваністю не гірше 5% (відн.).

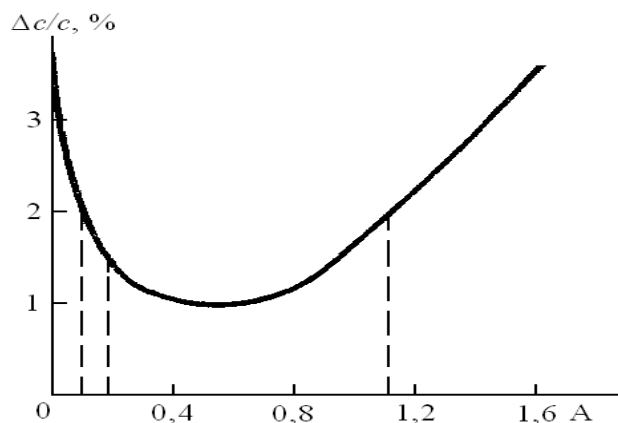


Рис. 1.6. Залежність погрішності визначення концентрації від поглинання

Для виявлення всіх характерних рис спектральних кривих їх можна диференціювати (*похідна спектрофотометрія*). Тоді спектр буде являти собою залежність першої, другої і т. п. похідних оптичної густини від ν (λ): $\frac{dA}{d\nu} = f'(v); \frac{d^2A}{d\nu^2} = f''(v) \dots$. Для першої й взагалі непарних похідних замість звичайної смуги поглинання виходять криві виду дисперсійної функції. Ці похідні дозволяють легше виявити й визначити положення точок перетину й замаскованих піків, оскільки в максимумах поглинання $\frac{dA}{d\nu} = 0$. Друга й наступні парні похідні дають піки, що збігаються по положенню з максимумом смуги поглинання по першій похідній. Ці піки різкіші, ніж вихідна смуга, за рахунок чого може бути отримана більш висока селективність аналізу спектрів суміші. Диференційний спектр можна одержати також за допомогою двохпроменевого спектрофотометра, у якому через ту саму кювету одночасно проходять два потоки випромінювання.

Вимір поглинання. Прилад для виміру поглинання світла складається з ряду вузлів, з'єднаних у певній послідовності. Прилад повинен виконувати два основні завдання: 1) розкласти поліхроматичне світло по довжинах хвиль і виділити потрібний інтервал довжин хвиль; 2) оцінити поглинання світла речовиною при обраній довжині хвилі.

Кожний прилад включає: джерело випромінювання, пристрій для виділення потрібного інтервалу довжин хвиль (монохроматор або світлофільтр), відділення кювет, детектор, перетворювач сигналу, індикатор сигналу (стрілочний або цифровий засіб). Порядок розташу-

вання вузлів може бути різним (наприклад, монохроматор може стояти до кювети або після неї).

Типові джерела випромінювання в спектрофотометрії – лампа накалювання з вольфрамовою ниткою, дейтерієва (воднева) лампа або галоген-кварцова лампа. Ці джерела випромінюють у широкій області спектра, тому випромінювання потрібно монохроматизувати.

Прилади, у яких для монохроматизації використовують монохроматори, називають спектрофотометрами (звідси – спектрофотометричний метод аналізу), а ті, у яких необхідний інтервал довжин хвиль виділяють світлофільтром, називають фотоелектроколориметрами (ФЕК).

В абсорбційній спектроскопії вимірюється не абсолютне значення оптичної густини, а різниця оптичних густин досліджуваного розчину й розчину, оптична густина якого прийнята за нуль (розчин порівняння). Кювету, в яку поміщають досліджуваний розчин, називають робочою, а кювету для розчину порівняння – кюветою порівняння. Обидві кювети повинні бути по можливості ідентичні. Основна вимога до кювет – прозорість в області спектра, у якій ведеться вимір оптичної густини. Для роботи у видимій області кювети виготовляють зі скла. В ультрафіолетовій області скло непридатне, тому кювети виробляють із кварцу. За формою кювети бувають прямокутними й циліндричними.

Для деяких робіт потрібні кювети спеціальної конструкції. Для дослідження кінетики реакцій застосовують термостатовані кювети. В автоматичних установках використовують проточні кювети.

Для прийому сигналу у видимій і УФ-областях звичайно застосовують фотоелементи й фотопомножувачі. Найбільш уживані сурм'яно-цезієві (у діапазоні 180 – 650 нм) і киснево-цезієві (у діапазоні 600 – 1100 нм) фотоелементи.

Таким чином, прилади, застосовувані для виміру поглинання розчинів, можна класифікувати в такий спосіб.

1. По способу монохроматизації променистого потоку: прилади з призмивим або решітчастим монохроматором, що дозволяють досягати високого ступеня монохроматизації робочого випромінювання, називають спектрофотометрами; прилади, у яких монохроматизація досягається за допомогою світлофільтрів, називають фотоелектроколориметрами

2. По способу виміру: однопроменеві з прямою схемою виміру (прямопоказуючі), двопроменеві з компенсаційною схемою.

3. По способу реєстрації вимірів: що реєструють і не реєструють.

Фотоелектроколориметри мають просту конструкцію й придатні для вимірів у видимій і ближній (до 300 нм) УФ-областях. Оптичні деталі цих приладів виготовлені зі скла або проясненого скла. Фотоелектроколориметри використовують найчастіше для проведення серійних визначень концентрацій речовин.

Спектрофотометри мають більш складну конструкцію й часто обладнані електронними пристроями (підсилювачами фотоструму, дисплеями). Оптичні деталі виготовлені із кварцу. Спектрофотометри застосовують для одержання спектрів поглинання, а також для вимірів концентрацій речовин з вузькою смугою поглинання або речовин із близькими довжинами хвиль поглинання. Реєстрація аналітичних сигналів у фотометричному аналізі здійснюється виміром світлопоглинання розчину аналітичної форми. Загальний принцип виміру складається з почергового порівняння інтенсивності світлових потоків, які проходять через розчин порівняння й розчин, який фотометрирують. Поглинання аналізованого розчину вимірюють щодо поглинання розчину порівняння (останнє приймають за оптичний нуль). Інтенсивності світлових потоків вимірюють тільки фотоелектричним способом після перетворення випромінювання в електричний сигнал.

Схема фотометричного однопроменевого приладу наведена на рис. 1.7.

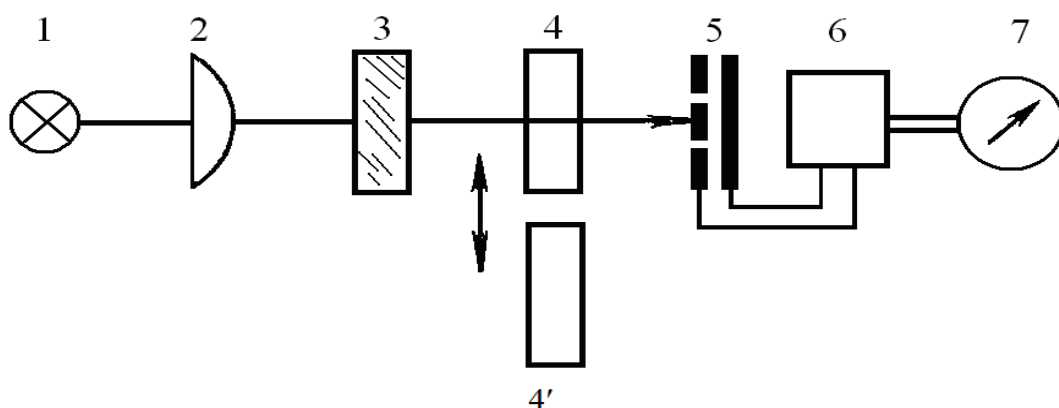


Рис. 1.7. Принципова схема фотометричного однопроменевого приладу з прямим способом виміру

- 1 – джерело світла; 2 – лінза; 3 – світлофільтр; 4, 4' – кювети з розчинами порівняння й визначуваним, відповідно;
5 – фотоелемент; 6 – підсилювач; 7 – прилад, що показує

Перед виконанням вимірів у приладі встановлюють необхідний світлофільтр, 3. Потім перевіряють настроювання приладу на електричний нуль. У світловий потік установлюють кювету з розчином порівняння 4. При цьому стрілка приладу 7 буде перебувати в межах шкали. За допомогою допоміжної діафрагми або, регулюючи посилення фотоструму електронним підсилювачем 6, стрілку приладу встановлюють на відмітку 100%-ного пропускання, що відповідає оптичному нулю в даній системі. Потім у світловий пучок замість кювети з розчином порівняння 4 встановлюють кювету з розчином, що аналізують – 4'. У цьому випадку світловий потік, що пройшов через кювету з поглинаючою речовиною, зменшується пропорційно його концентрації відповідно до закону Бугера– Ламберта –Бера. Тому стрілка приладу зупиниться на відмітці, що відповідає пропусканню досліджуваного розчину. На шкалах таких приладів поряд з рівномірною шкалою пропускання нанесена й логарифмічна шкала оптичних густин (поглинання).

Схема двопробного фотоелектроколориметра наведена на рис.1.8.

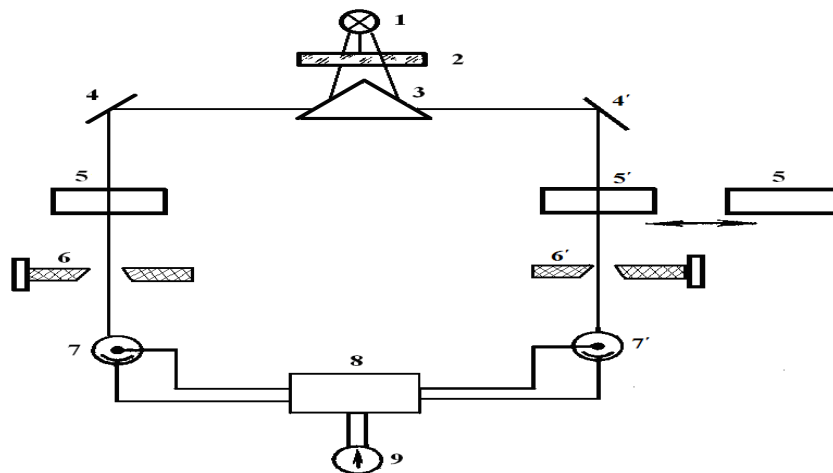


Рис. 1.8. Принципова схема фотометричного двопробного приладу з компенсаційним способом виміру

1 – джерело світла; 2 – світлофільтр; 3 – призма; 4, 4' – дзеркала; 5, 5' – кювети з розчинами порівняння й тим, що аналізують, відповідно; 6, 6' – щілинні діафрагми; 7, 7' – фотоелементи; 8 – підсилювач; 9 – нуль-індикатор

Спочатку прилад настроюють на електричний нуль відповідно до інструкції, і в обидва світлові потоки вводять необхідні світлофільтри. Шкалу правого відлікового барабана 6' встановлюють на нульову відмітку. Потім у лівий світловий потік встановлюють кювету з

розчином порівняння 5, а в правий з тим, що аналізують 5'. Внаслідок поглинання світла розчином, що аналізують, інтенсивність світлового потоку, якій поглинає правий фотоелемент 7', буде менше, що призводить до порушення фотометричної рівноваги. При обертанні лівого компенсаційного барабана 6 ширина щілини в ньому зменшиться й стрілка нуль-індикатора 9 у момент компенсації встане на нуль. Потім у правий світловий потік уводять кювету з розчином порівняння 5. При цьому фотометрична рівновага знову порушується, тому що збільшується світловий потік, що падає на правий фотоелемент 7'. Обертанням рукоятки правого відлікового барабана 6', що зменшує ширину щілини, фотометрична рівновага буде знову відновлена, про що можна буде судити по приведенню стрілки нуль-індикатора 9 до нуля. Поглинання в цей момент зчитують по шкалі правого барабана 6'.

Узагальнена схема однопроменевого спектрофотометра, що не реєструє, наведена на рис. 1.9. Спочатку рукояткою барабана довжин хвиль, пов'язаної із призмою 6, установлюють необхідну довжину хвилі. Потім включають прилад і після його прогріву при закритій шторці, отже, при неосвітленому фотоелементі, встановлюють електричний нуль.

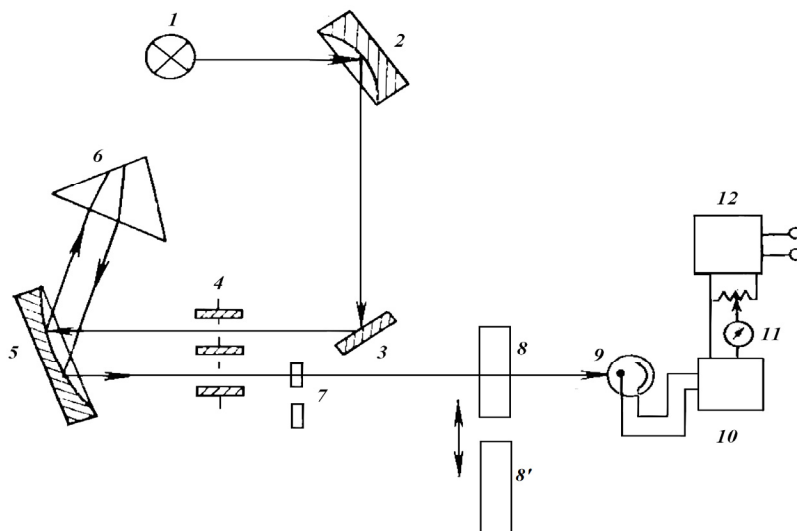


Рис.1.9. Принципова схема однопроменевого спектрофотометра з компенсаційним способом виміру

1 – джерело світла; 2, 5 – сферичні дзеркала; 3 – плоске дзеркало; 4 – вхідна й вихідна щілина; 6 – призма; 7 – коригувальні світлові фільтри; 8, 8' – кювети з розчинами порівняння й розчинами що фотометрирують, відповідно; 9 – фотоелемент; 10 – підсилювач; 11 – нуль-індикатор; 12 – блок живлення

Диференційний фотометричний метод аналізу застосовують для підвищення відтворюваності результатів аналізу при визначенні великих кількостей речовин, для усунення впливу сторонніх компонентів, а також для виключення поглинання надлишку реактиву, що може заважати. Цей метод можна застосовувати ще і в тих випадках, коли в разі великої концентрації визначуваної речовини порушується основний закон світлопоглинання або коли величини оптичної густини забарвлених розчинів виходять за межі нормальних регламентованих значень, а також за межі шкали приладу, при цьому подальше розбавлення аналізованого розчину небажане. Метод дозволяє збільшити інтервал концентрацій розчинів приблизно в два рази при задовільній відтворюваності результатів аналізу.

Суть методу полягає в тому, що оптична густина всіх розчинів вимірюються не по відношенню до розчинника з нульовим поглинанням, а по відношенню до забарвленого розчину визначуваного елемента з концентрацією C_n (розчин порівняння), близькою до концентрації визначуваного розчину C_x . При цьому відносна міра інтенсивності поглинання світла досліджуванним забарвленим розчином I_x , виміряна по відношенню до розчину порівняння з інтенсивністю поглинання I_n , визначається різницею їх концентрацій ΔC і математично виражається рівнянням:

$$\frac{I_x}{I_n} = \frac{I_0 \cdot 10^{-\varepsilon C_x l}}{I_0 \cdot 10^{-\varepsilon C_n l}} = 10^{-\varepsilon(C_n - C_x)l} = 10^{-\varepsilon \Delta C l} \quad (1.11)$$

Відносна погрішність визначення концентрації диференціальним методом зменшується із збільшенням концентрації C_n розчину порівняння і теоретично має бути найменшою, коли оптична густина досліджуваного розчину і розчину порівняння майже однакові, що відповідає умовам $C_x \sim C_n$ або $I_x/I_n = 1$. За оптимальних умов, коли відхилення від закону Бугера-Ламберта-Бера дуже малі, відтворюваність диференційного методу не поступається титриметрії. Область концентрацій, в якій виконується основний закон, визначається шляхом виміру оптичної густини стандартних розчинів по відношенню до розчину з найменшою концентрацією.

Розрахунками також доведено, що в разі невиконання основного закону погрішність диференціальних вимірів буде мінімальною, коли в якості розчину порівняння використовують розчин, для якого най-

більше значення має величина $f = \frac{\Delta A}{\Delta C} \cdot C_n$, де ΔA є відносна оптична густина.

Практично для визначення оптимальної величини C_n поступають таким чином: в області концентрацій, де не спостерігається значних відхилень від основного закону, готують декілька стандартних розчинів з такою різницею концентрацій ΔC , щоб відповідні ним різниці ΔA дорівнювали б 0,3-0,4. Потім вимірюють значення ΔA кожного подальшого стандартного розчину до попереднього і розраховують величину $f = \frac{\Delta A}{\Delta C} \cdot C_{n,i}$, де $C_{n,i}$ – концентрація розчину, який використовується в кожному i -тому вимірі як розчин порівняння. Той розчин, для якого значення f виходить найбільшим, і використовується як розчин порівняння, оскільки в цьому випадку досягається найбільша чутливість і відтворюваність визначення.

Диференціальний метод залежно від способів виміру відносної оптичної густини досліджуваного розчину і розрахунку його концентрації може мати декілька варіантів (див. рис.1.10):

1. $C_x > C_n$ – прямий порядок виміру ΔA (рис. 1.10, а)

$$C_x = \Delta C + F\Delta A_x, \text{ де } F = (C_{cm.} - C_n)/\Delta A_{ст.}, \text{ а } \Delta A_{ст.} = A_{ст.} - A_n.$$

2. $C_x < C_n$ – зворотний порядок виміру ΔA (рис. 1.10, б)

$$C_x = \Delta C - F\Delta A_x, \text{ де } F = (C_n - C_{cm.})/\Delta A_{ст.}, \text{ а } \Delta A_{ст.} = A_n - A_{ст.}.$$

Величина F називається коефіцієнтом перерахунку та має постійне значення для певної серії вимірювань.

3. Двостороннє (повне) диференціювання – це поєднання прямого і зворотного порядку виміру (рис. 1.10, в).

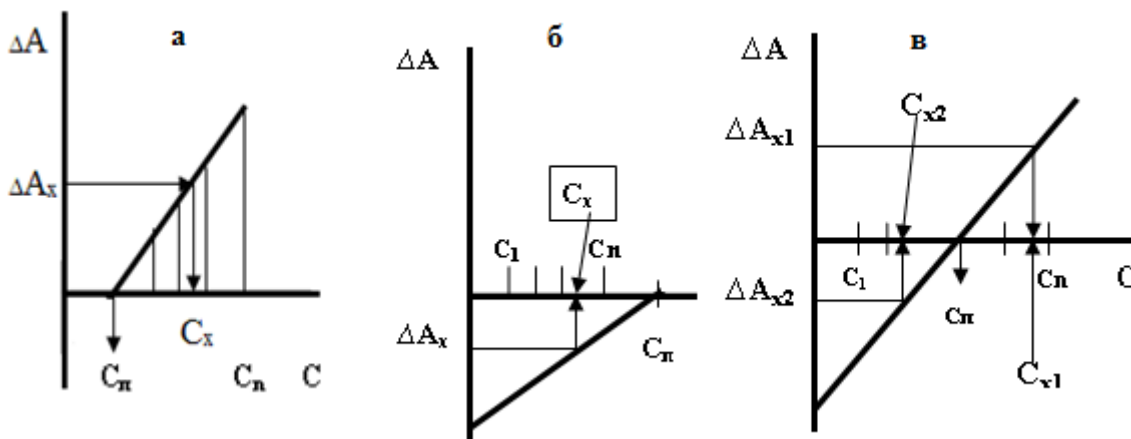


Рис. 1.10. Варіанти виконання диференційного фотометричного метода визначення

1.6. Спектрофотометричне (фотометричне) титрування

Оптичні методи можуть слугувати не тільки для безпосереднього визначення концентрації речовин, а і для визначення точки стехіометричності в процесі титрування за умови, **що існує лінійна залежність між величинами світлопоглинання і концентрацією речовини в досліджуваному розчині.**

Таким чином, в спектрофотометричному титруванні реєструється зміна поглинання (або пропускання) розчину, що аналізують, по мірі додавання титранта. За результатами цих вимірювань в координатах $A_\lambda = f(V_B)$, де V_B – об'єм добавленого титранта, будують криву титрування і по вигину на ній чи по помітному стрибку знаходять кінцеву точку титрування.

Якщо реакція проходить кількісно, крива титрування має вигляд двох прямих, що перетинаються.

Використовуючи закон еквівалентів, згідно з яким $n_A = n_B$, знаходять вміст дослідної речовини в титруємому розчині за формулами для титриметричного аналізу.

Метод фотометричного титрування має ряд переваг перед візуальними (індикаторними) методами:

1. дає можливість аналізувати розчини з дуже низькою концентрацією дослідної речовини (абсолютна кількість речовин лежить в межах $1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-8}$ г);

2. має високу вибірковість і дозволяє проводити послідовне визначення декількох компонентів із однієї проби;

3. дозволяє аналізувати забарвлені розчини;

4. застосовується для реакцій, які не закінчуються в точці стехіометричності (наприклад, при утворенні малостійких комплексів чи титруванні слабких кислот чи основ);

5. застосовується навіть тоді, коли ні досліджувана речовина, ні титрант чи продукт реакції не поглинають випромінювання (індикаторне титрування).

В фотометричному титруванні можуть бути використані усі хімічні реакції, які застосовується в титриметрії. Вимоги до них такі ж: **стехіометричність, швидкість, висока константа рівноваги і зручний спосіб індикації КТТ.**

Реакції в методі фотометричного титрування проводять за оптимальних умов, які сприяють найбільшому виходу аналітичної форми, при довжині хвилі, яка відповідає найбільшому світлопоглинанню тієї речовини, по забарвленню якої контролюють процес титрування.

При визначенні йонів металів широко використовуються реакції комплексоутворення. Узагальнення більшості експериментального матеріалу показало, що фотометричне титрування в таких випадках можливе, якщо $C_A\beta > 10^2$ (C_A – концентрація визначаємої речовини, β – константа стійкості комплексу).

Криві фотометричного титрування можуть бути різної форми (рис.1.11). Їх характер залежить від того, які компоненти реакції поглинають при обраній довжині хвилі. В загальному випадку хід кривої титрування до і після точки стехіометричності залежить від величин $\Delta\varepsilon$: $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{AB} - \varepsilon_A - \varepsilon_B$, де $\varepsilon_{AB}, \varepsilon_A, \varepsilon_B$ – молярні коефіцієнти поглинання продукту реакції визначаємої речовини і титранта, відповідно. Розглянемо приклади фотометричного титрування:

1. Поглинає аналізуєма речовина в реакції $A+B = AB$. *Такого типу крива отримується при титруванні дихромат-йонів солями заліза(II) чи арсену(III): при довжині хвилі 350 нм поглинають тільки дихромат-йони.*

2. Поглинає продукт реакції $A+B = AB$. Приклад такої кривої: *титрування сполук заліза(II) сполуками кобальту(III): при довжині хвилі 360 нм поглинають тільки йони заліза(III).*

3. Поглинає титрант $A+B = AB$. *Титрування сполук арсену(III) солями церію(IV): при 320 нм поглинає тільки церій(IV).*

4. Поглинає і продукт реакції AB , і титрант B . Характер кривої титрування залежить від того, яка речовина поглинає більше:

а) продукт реакції поглинає більше, ніж титрант, що описується співвідношенням $\varepsilon_{AB} > \varepsilon_B$.

б) титрант поглинає більше, ніж продукт реакції, що виражається співвідношенням $\varepsilon_{AB} < \varepsilon_B$.

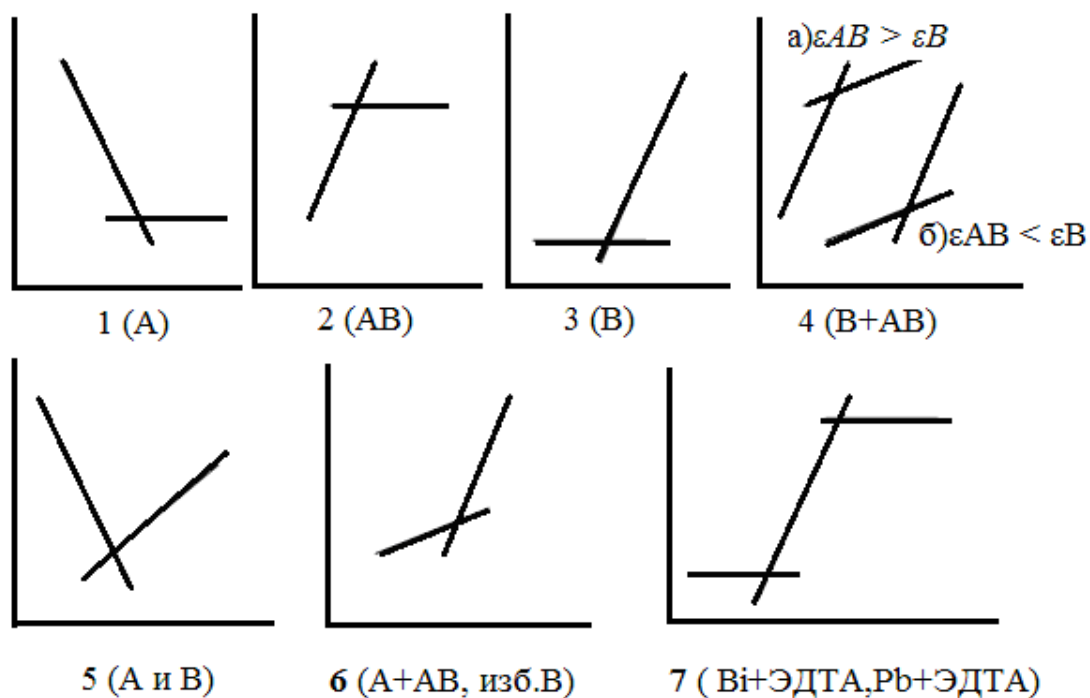


Рис. 1.11. Криві фотометричного титрування

5. Поглинає визначаєма речовина **A** і титрант **B**.

6. Поглинають при одній і тій же довжині хвилі усі компоненти реакції:

A, B і AB.

7. При роздільному титруванні суміші крива титрування буде мати декілька вигинів по числу компонентів суміші. Наприклад, крива титрування суміші йонів вісмута(III) і свинцю(II) розчином ЕДТА при $pH=2$ і $\lambda=240$ нм має два вигини. В першу чергу титруються йони вісмута, так як $\beta_{Bi-едта} > \beta_{Pb-едта}$. При цьому оптична густина змінюється незначно внаслідок того, що $\lambda_{\max}=265$ нм для комплексу $Bi-едта$. Після відтитрування йонів вісмута (перша ктг), титруються йони свинцю, при цьому оптична густина змінюється більш суттєво, так як для комплексу $Pb-едта$ $\lambda_{\max}=240$ нм.

8. Жоден з компонентів реакції не поглинає (**індикаторне титрування**). В якості індикаторів можна використовувати речовини, які самі не поглинають, але утворюють забарвлені сполуки з одним з компонентів реакції. Прикладами можуть слугувати титрування йонів цинку розчином ЕДТА в присутності індикатора ЕХЧ-Т і титрування йонів заліза(III) розчином ЕДТА в присутності саліцилової кислоти (безбарвна речовина) в якості індикатора.

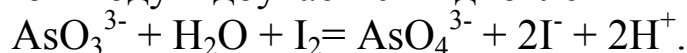
В першому випадку титрують в слаболужному середовищі (рН=9) при довжині хвилі поглинання йонів індикатора (синій колір розчину, жовтогарячий колір світлофільтра). Тому до КТТ оптична густина розчину дуже мала (червоне забарвлення комплексу цинка з ЕХЧ-Т), а після КТТ значення A різко зростають по мірі накопичення йонів індикатора (**крива типу 3**).

В другому випадку титрування ведуть при рН=2,4 і оскільки $\beta_{\text{Fe-edta}} > \beta_{\text{Fe-Salk}}$, то, по мірі титрування оптична густина розчину при 525 нм спочатку зменшується, а потім, після КТТ, не змінюється (**крива типу 1**). Аналогічний вигляд має крива титрування йонів вісмута (III) розчином ЕДТА в присутності тіомочевини в якості індикатора.

Слід звернути увагу на необхідність врахування розбавлення розчинів при титруванні. Для зменшення впливу розбавлення на світлопоглинання використовують концентровані розчини титранта. А при титруванні розбавленими розчинами необхідно результат кожного вимірювання корегувати на величину $(V + V_1)/V$, де V - об'єм аналізованого розчину, мл; V_1 -об'єм доданого титранта, мл.

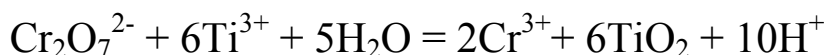
Приклади фотометричного титрування

1. Спектрофотометричне визначення арсенітів в УФ- області спектра засновано на тому, що при взаємодії слабколужного розчину арсеніту з розчином йоду відбувається відновлення йоду до йодиду:

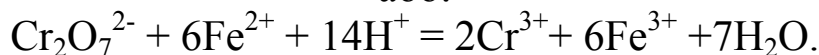


До ктт в області 365 нм розчин оптично прозорий. Після ктт надлишок йоду викликає зростання А.

2. Визначення вмісту хрому в сталях засновано на фотометричному титруванні при 350 нм солями титану(III) чи заліза(II) дихромат-йонів, що утворюються при окисненні хрому в процесі розчинення проби:

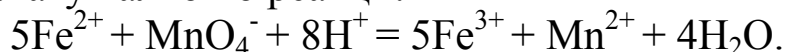


або:



Поглинають тільки дихромат-йони.

3. Визначення йонів заліза(II) засновано на їх титруванні розчином перманганату калію по реакції:



В процесі титрування розчин залишається безбарвним до ктт, а після ктт розчин забарвлюється в малиново-червоний колір і викликає поглинання світла при 550 нм. Подальше додавання титранта підвищує А розчину (**крива типу 3**).

4. Визначення редуруючих цукрів (глюкоза) засновано на тому, що цукри в лужному середовищі відновлюють $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Кількість цукру можна визначити або по кількості $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, який виділився (крива типу 4а), або по надлишку $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, який не прореагував (крива типу 4б), максимум поглинання якого знаходиться при 400-440 нм (фотометр).

Даний метод використовують для визначення загального цукру і глюкози в різних харчових продуктах (кондитерських, хлібобулочних, напоях, консервах, тощо).

2. ЯВИЩЕ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ І ЙОГО ВИКОРИСТАННЯ В АНАЛІЗІ

2.1. Сутність методу й основні принципи люмінесценції

Метод люмінесцентного аналізу заснований на візуальному спостереженні або вимірі інтенсивності світіння (люмінесценції), випромінюваного атомами, іонами або молекулами при їх збудженні різними видами енергії, найчастіше квантами ультрафіолетового й видимого випромінювання.

Головною перевагою люмінесцентного методу є його мала межа виявлення (10^{-10} г/мл і менш), близька до межі виявлення радіохімічних методів. Це дає можливість використати його для визначення слідів домішок різних матеріалів.

З люмінесцентним методом можуть конкурувати лише більш селективні методи такі, як мас-спектроскопія, або емісійна спектроскопія. У порівнянні із спектрофотометрією люмінесцентний метод крім більш низької межі виявлення має й ті переваги, що як основу для ідентифікації хімічних речовин використовуються не тільки спектри поглинання, але також спектри випускання (флуоресценції) та збудження.

Для того, щоб викликати люмінесценцію речовини, до неї необхідно ззовні підвести певну кількість енергії. Наприклад, при поглинанні квантів ультрафіолетового випромінювання частки речовини (атоми, іони або молекули) переходять у збуджений стан, що характеризується більш високим запасом енергії. Збуджені частки звичайно досить швидко втрачають свою надлишкову енергію й переходять в основний незбуджений стан. Такий перехід може відбуватися з випромінюванням (люмінесценція) або без випромінювання, шляхом передачі енергії навколишнім часткам у вигляді тепла.

Таким чином, люмінесцентна частка є самостійним джерелом світла, що використовує поглинену енергію та перетворює її у власне випромінювання. Ця важлива особливість люмінесценції відрізняє її від невласного випромінювання тіла – розсіювання й відбиття світла.

Люмінесценція характеризується тривалістю збудженого стану, що у різних речовин має певну середню величину. Поглинена енергія якийсь час залишається в збудженій частці. Цей час – середня тривалість збудженого стану (τ) визначається властивостями збудженої частки й дією на неї зовнішнього середовища.

На відміну від температурного випромінювання люмінесценція є не рівноважним процесом. Молекула, що втратила електронну енергію збудження, при кімнатній температурі не може відновити її при зіткненнях з не збудженими молекулами. Таким чином, збуджений електронний стан молекули при кімнатній температурі не перебуває в рівновазі з тепловим полем і з енергією руху часток речовини.

При збудженні енергія поглиненого кванта частково витрачається на зміну конфігурації електронної хмари молекули, на коливання її ядер і зміну її обертання. Тому квант люмінесценції в цілому менше поглиненого кванта і являє собою складну комбінацію кванта електронного переходу й квантів зміни коливального й обертального стану частки.

Отже, люмінесценція - це світіння атомів, молекул, іонів та інших більш складних центрів, що виникає в результаті електронного переходу в цих частках при поверненні зі збудженого стану в нормальний (основний).

Великий внесок у рішення ряду принципів питань теорії й практики люмінесценції вніс радянський фізик С. І. Вавілов, що дав саме повне визначення поняття люмінесценції: ***“Будемо називати люмінесценцією надлишок над температурним випромінюванням тіла в тому випадку, якщо це надлишкове випромінювання має кінцеву тривалість приблизно від 10^{-10} секунд і більше”.***

Як відомо, лампа накалювання світить і гріє одночасно: енергія теплового руху атомів і молекул перетворюється в енергію випромінюваного світла. При люмінесценції нічого подібного не відбувається. Навпроти, лише те випромінювання, що не пов'язане з тепловим випускненням променів, має право називатися люмінесценцією. Як говориться, світить, але не гріє!

Перша частина наведеного визначення дозволяє відрізнити люмінесцентне випромінювання від температурного, що необхідно при розгляді світіння нагрітого тіла. Глибокий зміст цієї частини визначення полягає ще в тому, що елементарні акти температурного й люмінесцентного випромінювання тотожні по своїй природі.

Друга частина визначення С. І. Вавілова, а саме критерій тривалості, дозволяє відрізнити люмінесценцію від всіх інших видів випромінювань. Люмінесцентне випромінювання завжди селективне та некогерентне.

2.2. Класифікація видів люмінесценції

Властивості люмінесценції залежать насамперед від властивості випромінюючого центра, а потім від способу його порушення. Разом з тим різні джерела порушення можуть бути сприятливими для одних і несприятливими для інших речовин. Так, наприклад, для збудження більшості рідких розчинів використовують світлові кванти, але не можна використати катодні промені. Напроти, у випадку збудження газів застосовують лише катодні промені.

По джерелу збудження прийнято розрізняти кілька видів люмінесценції. Деякі з них наведено нижче:

фотолюмінесценція – світіння, що виникає під дією світлових променів оптичного діапазону частот – ультрафіолетових і видимих;

катодолюмінесценція – світіння під дією катодних променів;

радіолюмінесценція – під дією різних видів радіоактивного випромінювання;

рентгенолюмінесценція – світіння за рахунок рентгенівських променів;

хемілюмінесценція – світіння за рахунок енергії хімічних реакцій (без зовнішнього джерела збудження);

кандолюмінесценція – світіння при термічному збудженні;

атомна флуоресценція – світіння атомів при їхньому оптичному збудженні в полум'ях;

іонолюмінесценція – світіння під дією потоку іонів лужних металів у вакуумі;

сонолюмінесценція – порушення світіння ультразвуком.

Надалі будемо розглядати лише фотолюмінесценцію (фотозбудження), тому що цей вид збудження найбільш зручний і доступний у практиці хімічних лабораторій.

По механізму світіння С. І. Вавілов і В. Л. Льовшин запропонували розрізняти два типи люмінесценції: **світіння дискретних центрів і рекомбінаційне світіння**.

При першому типі світіння поглинаючими й випромінюючими центрами є ті самі частки (атоми, іони, молекули). Цей вид світіння, часто називаний **молекулярною люмінесценцією**, характерний для більшості складних молекул і, зокрема, органічних. Прикладом молекулярного світіння може служити світіння ксантенових, цианінових, акридінових та інших барвників, ряду комплексних сполук іонів металів з органічними реагентами, а також світіння речовин із кристалічними решітками молекулярного типу, як нафталін, антрацен і їх по-

хідні. Для подібного роду сполук дотримується правило дзеркальної симетрії Льовшина, про що буде сказано згодом.

Рекомбінаційне світіння - це світіння, при якому поглинання збуджуючої енергії здійснюється одними частками, а випромінюють світлові кванти інші. Механізм цього світіння можна пояснити із залученням основних положень зонної теорії твердого тіла.

Найпростіша зонна схема рекомбінаційного світіння кристалофосфора (напівпровідникового типу) представлена на рис. 2.1.

У кристалічній решітці твердого тіла електронні рівні одних атомів внаслідок взаємодії з іншими розщеплюються на ряд підрівнів, кількість яких визначається числом взаємодіючих атомів. Сукупність таких підрівнів утворюють енергетичні зони. Найбільш важливими з них, що визначають оптичні й електричні властивості кристала, є зони – валентна й провідності.

Перша зона, яка утворена енергетичними рівнями аніонів кристала, заповнена електронами. Друга, що складається з рівнів його катіонів, не заповнена ними. Зони розділені проміжком – енергетичною областю, названою забороненою зоною. При збудженні електрони з валентної зони можуть переходити в зону провідності. Оскільки ця зона є усупільненим рівнем усього кристала, електрони одержують можливість вільно переміщатися по ній. Збуджуюча енергія повинна бути більше енергії, що відповідає ширині забороненої зони ($>E$).

При малій її ширині (1-5 eV) для переходу електронів у зону провідності достатня невелика енергія квантів видимого або навіть інфрачервоного випромінювання. Це стосується напівпровідників - арсеніду галію, телуриду індію й інших.

Досить великою шириною забороненої зони (2-10 eV) характеризуються ряд сульфідних кристалофосфорів. Для їх порушення потрібна енергія більша, ніж у випадку напівпровідників. Їх люмінесценцію відносять до рекомбінаційного типу світіння.

Сульфідні кристалофосфори складаються з основи (Cd, Zn і ін.), кристалічна решітка якої може бути спотворена введенням невеликих кількостей домішок іонів важких металів (Ag, Cu, Mn і ін.), названих активаторами. Для виникнення люмінесценції вони відіграють істотну роль, тому що входять до складу *центра світіння кристалофосфора*. Подібно іонам основи активатори мають свої енергетичні рівні, розташовані в забороненій зоні. Їх нормальний рівень звичайно перебуває трохи вище валентної зони (a), збуджений (a') нижче дна зони провідності (рис. 2.1, V).

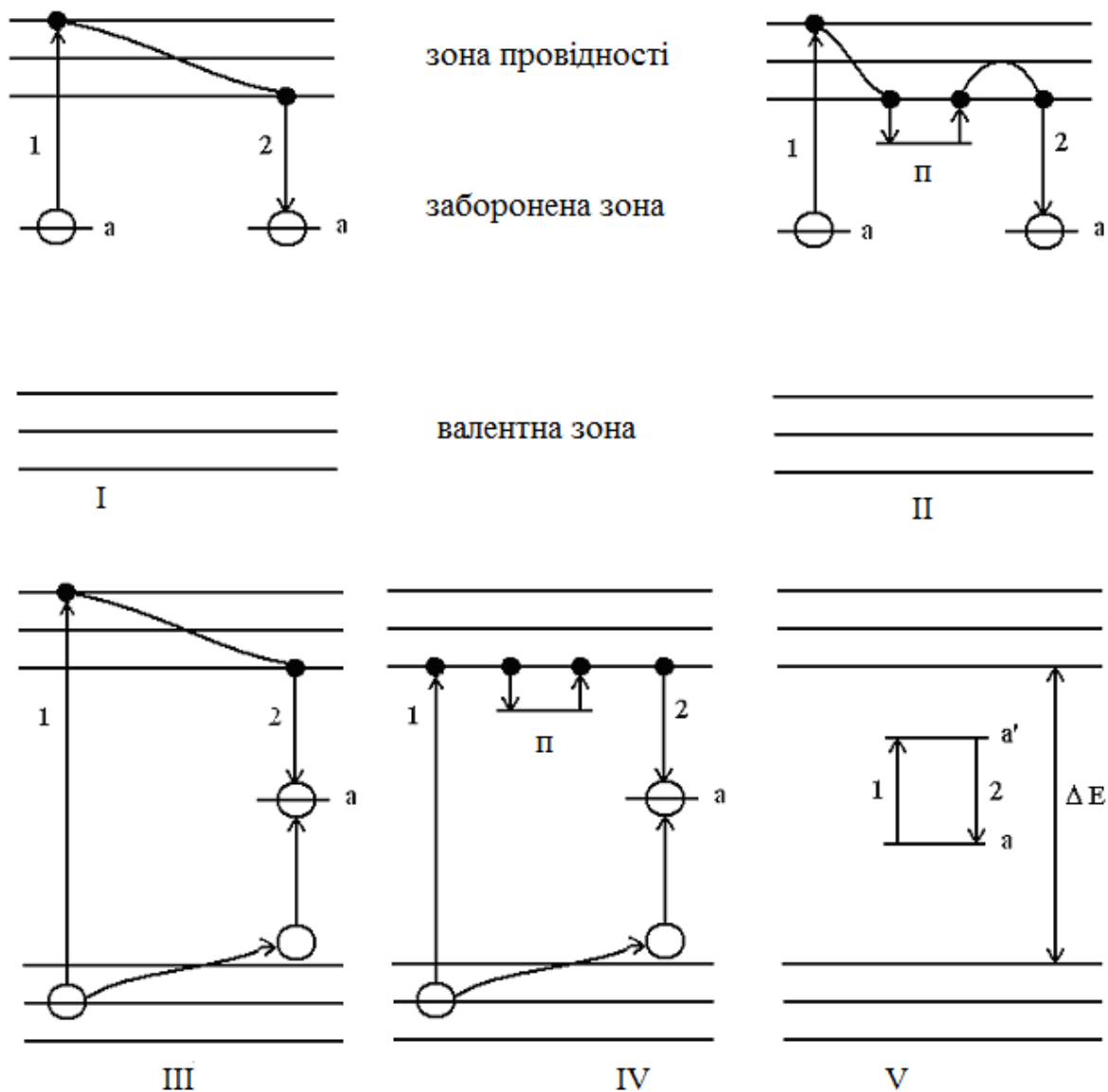


Рис. 2.1. Зонна схема рекомбінаційного світіння кристалофосфорів: ● – електрони; ○ – діри; п – пастка

У присутності інших домішок, іонів або інших дефектів у кристалічній решітці основи створюються умови для утворення енергетичних рівнів, здатних захоплювати і якийсь час утримувати електрони, що потрапили із зони провідності. Тому ці рівні називають рівнями захоплення або пастками (п) електронів. Вони розташовані в забороненій зоні, нижче дна зони провідності.

Можливі наступні електронні переходи.

1. Поглинає збуджену енергію активатор (збудження через центр світіння). При цьому електрон з рівня активатора піднімається в зону провідності (I, 1). Вільно перемістившись по ній (хвиляста стрілка вниз), переходить на рівень іншого теж збудженого центра світіння (I, 2), рекомбінує (возз'єднується) з ним і випромінюється

світло. Цей процес світіння досить короткочасний ($\tau < 10^{-8} \div 10^{-9}$ с). Він може бути й тривалим ($\tau \sim 10^{-4}$ с і більше), якщо до рекомбінації електрон, що рухається по зоні провідності, захоплюється пастками (II, маленька стрілка вниз), де він перебуває якийсь час. Під дією свого теплового руху або зовнішнього впливу електрон може піднятися в зону провідності (II, маленька стрілка нагору). Тут цей електрон знову одержує свободу руху й, як описано вище, швидко знаходить збуджений центр світіння (III, 2), з яким він рекомбінує, що викликає його світіння.

2. Поглинає збуджену енергію основа кристалофосфору (порушення через валентну зону). У цьому випадку електрон з валентної зони переходить у зону провідності (III, I). На його місці утворюється дірка, що володіє властивостями позитивного заряду й здатна пересуватися по валентній зоні (хвиляста стрілка нагору).

При наявності активатора, рівень якого лежить трохи вище валентної зони, дірка “спливає” і може локалізуватися на його рівні (III, маленька стрілка нагору). Випромінювання відбувається в результаті рекомбінації електрона, що перейшов із зони провідності (III, 2), з діркою на рівні активатора. Це світіння короткочасне. Якщо ж електрон (подібно случаю III, 2) може захоплюватися пастками, то процес світіння буде тривалим (IV, 1,2). Описаний механізм виникнення світіння за рахунок рекомбінованих (возз’єднаних) часток з різнойменними зарядами отримав назву рекомбінаційного, а відповідні кристалофосфори – рекомбінаційних. Для кристалофосфорів з рекомбінаційним типом світіння правило дзеркальної симетрії не виконується.

3. Однак деякі кристалофосфори (лужногалоїдні, активовані ртутеподібними іонами, рідкоземельними елементами, солями уранілу та ін.) мають світіння, близьке до молекулярного типу. Їх поглинання й випромінювання пов’язані з електронними переходами в межах люмінесцентного центра – активатора (V, 1,2).

По спектральному складу й тривалості люмінесценцію можна розділити на флуоресценцію короткочасну, уповільнену й фосфоресценцію.

Відповідно до сучасних уявлень спектроскопії для багатьох органічних молекул характерні стійкі або синглетні (S) і нестійкі (метастабільні) або триплетні (T) стани (рис. 2.2).

При кімнатній температурі практично всі молекули перебувають в основному синглетному стані (S_0). При їх збудженні спостережуваний спектр поглинання обумовлений електронними переходами з ос-

новного (S_0) на різні коливальні рівні збуджених станів (S_1 , S_2). Молекула, що потрапила на верхні коливальні рівні будь-якого збудженого стану, швидко втрачає надлишок коливальної енергії при зіткненні з навколишніми молекулами. Цей процес показаний хвилястими стрілками. Відомо також, що в молекулах, збуджених у

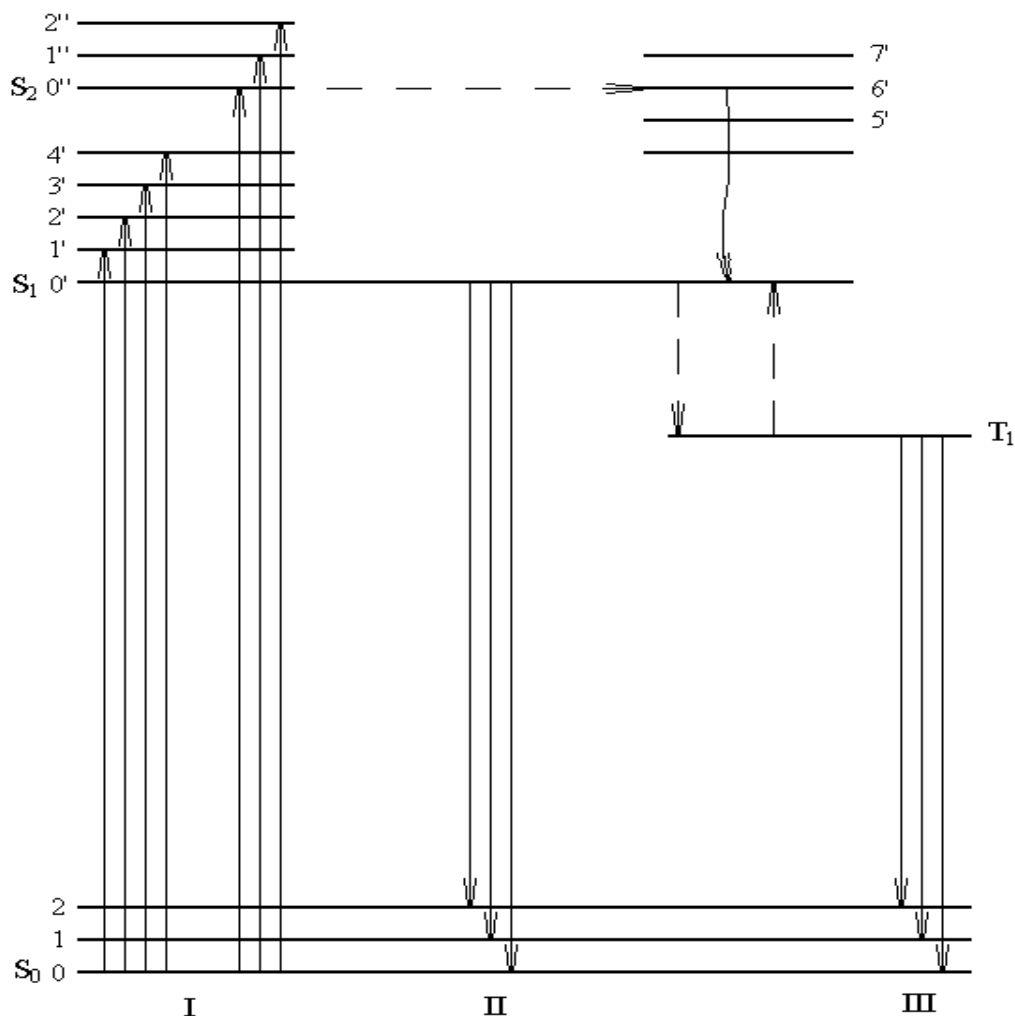


Рис. 2.2. Схема рівнів і електронних переходів при процесах поглинання (I), флуоресценції (II) і фосфоресценції (III)

будь-який електронний стан вище першого, має місце внутрішня конверсія – перехід молекули з нижнього коливального рівня верхнього стану на маючий ту ж повну енергію коливального рівень більш низького електронного стану (горизонтальна стрілка). Як тільки відбудеться внутрішня конверсія, молекула швидко втратить надлишок коливальної енергії при зіткненні з молекулами розчинника. Таким чином, якщо молекула попадає в будь-який стан, розташований вище самого нижчого коливального рівня першого електронного збудженого стану, то в результаті згаданих процесів вона швидко переходить у цей стан. **Флуоресценція** випускається при переході електро-

нів з рівня $0'$ стану S_1 на будь-який коливальний рівень основного S_0 стану (III). Це короткочасна флуоресценція ($\tau = 10^{-8}$ с). Тільки один електронний перехід, називаний $0 \rightleftharpoons 0'$ – переходом, має ту саму енергію й у поглинанні (I, стрілка $0 \rightarrow 0'$) і у випромінюванні (III, стрілка $0 \leftarrow 0'$). Інші електронні переходи при флуоресценції ($S_1 \rightarrow S_0$) відповідають меншим енергіям, чим при поглинанні. Тому спектр флуоресценції лежить в області менших частот (більших довжин хвиль), ніж спектр поглинання. Ці спектри звичайно дзеркально симетричні й перекриваються при частоті $0 \rightleftharpoons 0'$ – переходу.

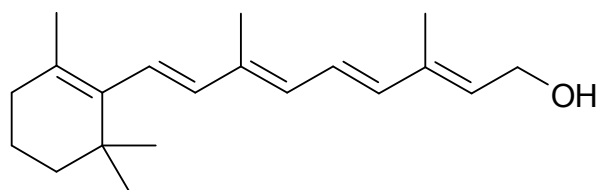
Деякі молекули характеризуються тривалим світінням (10^{-4} с). Воно пов'язане з перебуванням електронів протягом певного часу на триплетних рівнях (T), які звичайно розташовані трохи нижче рівнів відповідних збуджених синглетних станів. Безпосередній перехід $S_0 \rightarrow T_1$ теоретично заборонений. У цьому випадку нестабільні рівні можуть заповнюватися електронами (що потрапили на S_1 при збудженні молекул), шляхом їх переходу $S_1 \rightarrow T_1$ (пунктирна стрілка вниз). Перебування молекул у триплетному стані досить тривале (τ від 10^{-4} до цілих секунд). Протягом цього часу може відбуватися випромінювання, що відповідає забороненому $T_1 \rightarrow S_0$ електронному переходу (III). Це світіння, обумовлене електронними переходами $T_1 \rightarrow S_0$, називають фосфоресценцією або ***β -люмінесценцією***. Спектр фосфоресценції розташований в області більших довжин хвиль у порівнянні зі спектром флуоресценції.

Метастабільні рівні можуть звільнитися й другим шляхом. Деякі молекули із триплетного стану (у силу свого теплового руху) можуть переходити в збуджений стан S_1 , а потім в основний стан S_0 . Цей процес супроводжується відповідними електронними переходами $T_1 \rightarrow S_1$ (пунктирна стрілка нагору) і $S_1 \rightarrow S_0$. Спостережуване тривале світіння зі спектральним складом ($S_1 \rightarrow S_0$), аналогічним короткочасної флуоресценції, називають уповільненою флуоресценцією або ***α -люмінесценцією***.

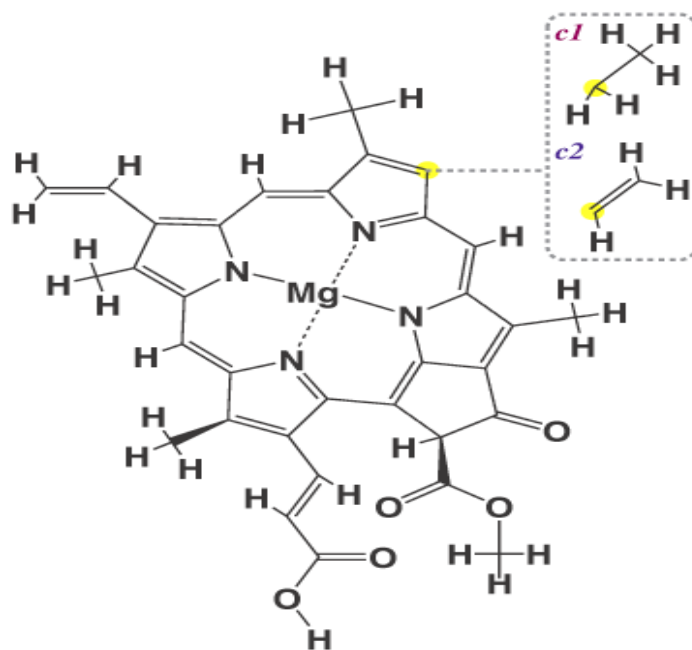
У силу великої тривалості світіння ($\tau \sim 10^{-4}$ с) молекули, що перебувають у триплетному стані, у рідких середовищах можуть легко втрачати свою енергію при різних безвипромінювальних процесах, як зіткнення з навколишніми молекулами, дезактивація молекулами з неспареними електронами й, зокрема, фосфоресценція спостерігається лише в заморожених або в безкисневих розчинах.

В аналітичній хімії найчастіше використовують короткочасну флуоресценцію або просто **флуоресценцію**. Цей вид світіння характерний для органічних молекул і їх комплексів з металами.

Далеко не всім органічним сполукам властива люмінесценція. Якою же повинна бути хімічна природа речовини, щоб вона виявила такі здатності. Люмінесценцію органічних речовин почали серйозно вивчати після роботи відомого англійського фізика Д. Стокса, надрукованої ще в 1852 р. Численні спостереження показують, що в більшості випадків люмінесціюють ті органічні молекули, у яких є система спряжених зв'язків. Природними люмінофорами є **Вітамін А** (інтенсивне зелене світіння) і **хлорофіл** (темно-червона флуоресценція).



Вітамін А



Хлорофіл


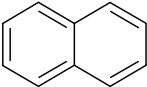
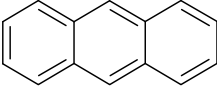
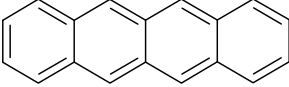
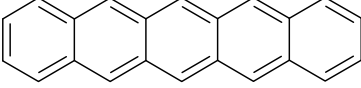
У табл. 2.1 наведені деякі спектральні характеристики цілого ряду органічних сполук, із зіставлення яких добре видно саме роль системи спряжених подвійних зв'язків.

Як видно з даних табл. 2.1, значне зрушення смуги поглинання в довгохвильову область і появу видимої люмінесценції дотримується тільки при значному збільшенні ланцюга спряження. Зменшення енергії порушення й відповідно довгохвильове зрушення смуги поглинання відбувається також й при замиканні ланцюга спряжених по-

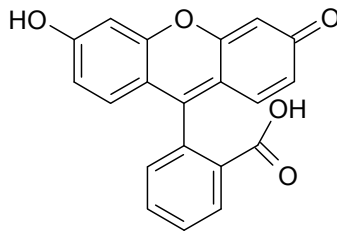
двійних зв'язків, що добре видно на прикладі ароматичних сполук. Зрушення смуги поглинання в область довгих хвиль викликає таке ж зрушення смуги люмінесценції.

Таблиця 2.1

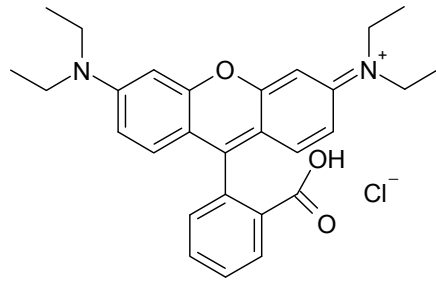
Зміна спектральних характеристик органічних сполук при збільшенні довжини ланцюга спряжених подвійних зв'язків

Сполука		$\lambda_{\text{макс.}}$, нм	Кольори світіння
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ (газ)		180	-
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$		217	-
$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}=\text{CH})_4-\text{CH}_3$		272, 284, 296, 320	-
$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}=\text{CH})_6-\text{CH}_3$		330, 340, 360, 372	-
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$		294, 310, 322	фіолетовий
$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_2-\text{C}_6\text{H}_5$		316, 352	синьо-фіолетовий
$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_3-\text{C}_6\text{H}_5$		343, 358, 383	небесно-голубий
$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_4-\text{C}_6\text{H}_5$		362, 384, 205	жовто-зелений
$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_5-\text{C}_6\text{H}_5$		365, 387, 403, 424	жовтий
$\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_6-\text{C}_6\text{H}_5$		377, 400, 420, 445	червоно-жовтий
	бензол	255	-
	нафталін	275	-
	антрацен	370	зелений
	нафтацен	400	жовтогарячий
	пентацен	580	червоний

Для люмінесцентного аналізу практичне значення мають тільки ароматичні люмінофори. Найбільш популярні серед них флуоресцеїн і родамін В, називані люмінесцентними барвниками:



Флуоресцеїн



Родамін В

2.3. Основні характеристики й закономірності флуоресценції

До основних характеристик флуоресценції відносяться спектри поглинання, випромінювання, збудження й вихід світіння. Крім спектрів поглинання й флуоресценції істотне значення має спектр збудження. Він характеризує активне поглинання флуоресціюючих молекул і являє собою графічну залежність інтенсивності флуоресценції від частоти (довжини хвилі) збуджуючого світла. Звичайно для практичних цілей вибирають таку довжину хвилі збуджуючого світла, при якій спостерігається найбільша інтенсивність флуоресценції. Спектр флуоресценції являє собою графічну залежність інтенсивності флуоресценції від частоти (довжини хвилі) випромінювання.

Збуджені молекули перш, ніж випромінювати, релаксують, розсіюючи власну енергію. Тому випромінювання відбувається на частоті нижчій, ніж частота збудження.

Величина виходу флуоресценції характеризує ефективність трансформації збуджуючого світла у світло флуоресценції.

Енергетичним виходом - φ_E називають відношення випромінюваної речовиною енергії E_f до поглиненої енергії збудження E_a , за рахунок якої виникає флуоресценція:

$$\varphi_E = \frac{E_f}{E_a} \quad (2.1)$$

Квантовий вихід флуоресценції φ – це відношення числа квантів флуоресценції N_f , випромінених речовиною, до числа поглинених квантів збуджуючого світла N_a , за рахунок яких виникає світіння:

$$\varphi = \frac{N_f}{N_a} \quad (2.2)$$

Вихід флуоресценції залежить від довжини хвилі збуджуючого світла, концентрації флуоресціюючої речовини, сторонніх домішок, температури. Зменшення величини виходу флуоресценції під впливом цих факторів отримало назву гасіння флуоресценції. Насамперед

потрібно враховувати вплив концентрації флуоресціюючої речовини (C), тому що при більших концентраціях може наступити явище концентраційного гасіння. Це явище починається з деякої “граничної” концентрації (C_0), і має місце експонентна залежність виходу флуоресценції від концентрації:

$$\varphi = \varphi_0 \cdot e^{-K(C-C_0)} \quad (2.3)$$

φ_0 – вихід флуоресценції при нескінченному розведенні; $\varphi_0 = \text{const}$ за умови

$C \leq C_0$. Величина “граничної” концентрації C_0 і константа K є специфічними для різних флуоресціюючих речовин.

У хімічному люмінесцентному аналізі про концентрації досліджуваної речовини в розчині можна судити по інтенсивності її флуоресценції I_f , що залежить від кількості поглиненого світла I_0 і від φ

$$I_f = I_0 \cdot \varphi \quad (2.4)$$

Кількість поглиненого розчином світла можна знайти з вираження:

$$I_a = I_0 - I_l \quad (2.5)$$

де I_0 – інтенсивність падаючого світла; I_l – інтенсивність проникливого через розчин світла. Оскільки

$$\frac{I_l}{I_0} = e^{-\alpha Cl} \quad (2.6)$$

де α – показник поглинання світла розчином, то, підставивши значення I_l з рівняння (2.6) і (2.5) в (2.4), одержимо:

$$I_f = I_0 \cdot (1 - e^{-\alpha Cl}) \cdot \varphi \quad (2.7)$$

Лінійну залежність I_f від C можна чекати за умови $C \ll C_0$. У цьому випадку $\varphi = \text{const}$ і при розкладанні $e^{-\alpha Cl}$ в ряд:

$$e^{-\alpha Cl} = 1 - \alpha Cl + \frac{(\alpha Cl)^2}{2 \downarrow} + \frac{(\alpha Cl)^3}{3 \downarrow} + \dots + \frac{(\alpha Cl)^n}{n \downarrow} \quad (2.8)$$

Можна зневажити всіма членами ряду, крім двох перших, тому що світловий потік при досить малих концентраціях ослаблений незначно. У результаті будемо мати:

$$I_f = I_0 \cdot \alpha \cdot C \cdot l \cdot \varphi \quad (2.9)$$

Так як α , l , φ , I_0 – постійні, то

$$I_f = K \cdot C \quad (2.10)$$

Якщо на осі ординат відкласти значення I_f , на осі абсцис – C концентрації флуоресціюючої речовини, то одержимо прямолінійну залежність.

Спектри поглинання, збудження й випромінювання тісно зв'язані між собою й підкоряються ряду важливих закономірностей і правил.

Правило Стокса. Стоксом було сформульоване правило, відповідно до якого світло флуоресценції завжди має більшу довжину хвилі в порівнянні зі світлом, що застосовувалося для збудження. Однак для багатьох складних органічних молекул їх спектри поглинання й флуоресценції частково перекриваються й випускають кванти, що у цій області поглинають більше. Цю частину спектра флуоресценції називають антистоксовською областю. Її виникнення обумовлене наявністю у випромінюваних молекул крім енергії порушення ще певного запасу коливальної енергії. Відстань між максимумами спектра поглинання й флуоресценції називають стоксовським зсувом.

Закон Стокса-Ломмеля. Ломмель уточнив правило Стокса, запропонувавши для нього наступне формулювання: “Спектр випромінювання в цілому і його максимум завжди зрушені в порівнянні зі спектром поглинання і його максимумом у бік довгих хвиль”. Закон Стокса-Ломмеля строго виконується для дуже широкого кола речовин.

Правило дзеркальної симетрії В. Л. Льовшина

Відповідно до цього правила нормовані спектри поглинання $\alpha_\nu = f(\nu)$ і випромінювання $I_\nu/\nu = f(\nu)$, дзеркально симетричні відносно прямій, що проходить перпендикулярно до осі частот через крапку перетинання кривих обох спектрів; α_ν і I_ν — показники поглинання й інтенсивності випромінювання при частоті ν (рис. 2.3).

Показники поглинання для кожної частоти (розраховують за формулою:

$$\alpha_\nu = \frac{2,3}{C \cdot l} \cdot A_\nu \quad (2.11)$$

де $\alpha_\nu = 2,3 \cdot \varepsilon \cdot \nu$; A_ν — оптична густина розчину при частоті ν ; C — концентрація розчину; l — довжина шару розчину.

Математичним вираженням правила дзеркальної симетрії є співвідношення:

$$\nu_a + \nu_f = 2\nu_o \quad (2.12)$$

або

$$\Delta\nu = \nu_a - \nu_f = 2(\nu_a - \nu_0), \quad (2.13)$$

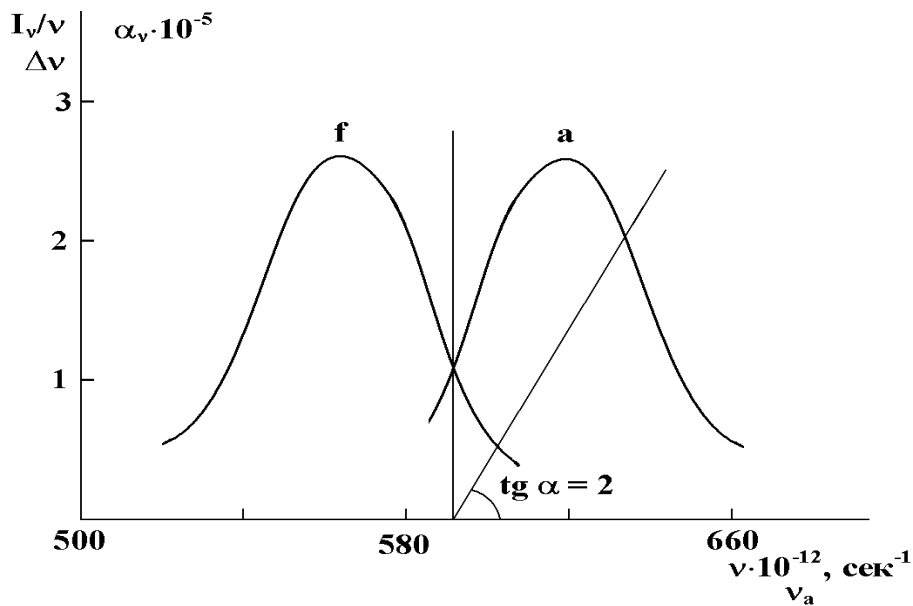


Рис. 2.3. Спектри флуоресценції (f) і поглинання (a) розчинів родаміну бЖ в етанолі

де ν_0 – частота лінії симетрії, що відповідає частоті електронного переходу $0 \rightarrow 0'$; ν_f і ν_a – симетричні частоти флуоресценції та поглинання.

З рівняння (2.13) видно, що при виконанні дзеркальної симетрії $\Delta\nu$ і ν_0 зв'язані лінійною залежністю. Якщо відкласти по осі абсцис ν_a , а по осі ординат - $\Delta\nu$, то при строгому виконанні правила дзеркальної симетрії повинна вийти пряма лінія з тангенсом кута нахилу, рівним 2 (рис.2.4).

Д. И. Блохінцев дав квантово-механічне обґрунтування правила дзеркальної симетрії Льовшина. Він показав, що при зображенні дзеркально симетричних спектрів їх варто нормувати й будувати в координатах I_ν/ν^4 від ν (спектри випромінювання) і α_ν/ν від ν (спектри поглинання). Крапка перетинання побудованих у таких координатах спектрів дозволяє встановити точне значення частоти $0 \rightarrow 0'$ -переходу.

Дзеркальна симетрія спектрів поглинання й випромінювання може здійснюватися лише в молекулах з однаковою будовою систем енергетичних рівнів їх нормального й збудженого станів. У речовин, що підкоряються правилу дзеркальної симетрії, можна по одному зі спектрів (поглинання або випромінювання) без їх вимірів установити форму іншого спектру. Це правило виявляється досить корисним при проведенні люмінесцентного аналізу, а також при розшифровці й

установленні енергетичних рівнів досліджуваних молекул.

2.4. Апаратура й техніка роботи. Спектрофлуориметр «Квант»

На рис.2.4 приведена блок-схема спектрофлуориметра «Квант», якій призначений для зняття спектрів флуоресценції в інтервалі довжин хвиль від 380 до 660 нм, а також для визначення концентрації досліджуваного компонента по відповідній флуоресцентній реакції.

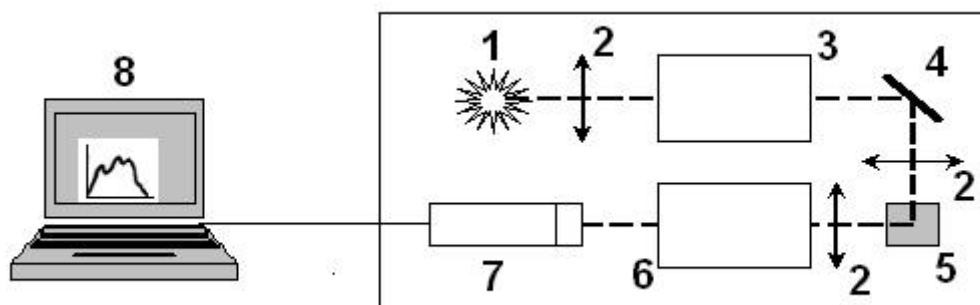


Рис. 2.4. Блок-схема спектрофлуориметра

1 – джерело збудження (лампа), 2 – лінзи, 3 – монохроматор збудження, 4 – поворотне дзеркало, 5 – кювета із зразком, 6 - монохроматор випускання, 7 – фотоелектропомножувач (ФЕП), 8 – система виводу даних (персональний комп'ютер, ПК)

Важливою складовою приладу є монохроматори. Оптична схема монохроматора показана на рис. 2.5.

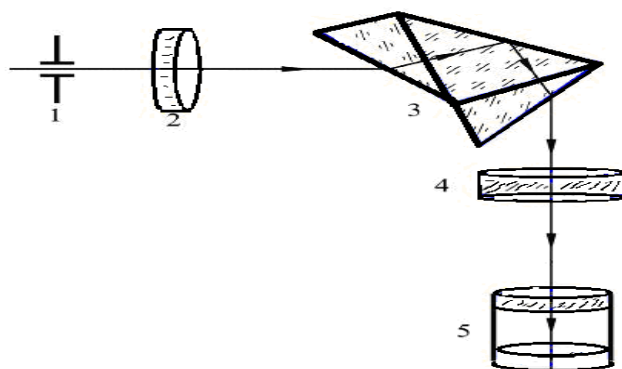


Рис. 2.5. Оптична схема монохроматора

Світло через вхідну щілину (1) попадає на об'єктив коліматора (2) і паралельним пучком проходить крізь диспергуючу призму (3). Під кутом 90° до падаючого пучка світла міститься вихідна труба монохроматора (4). Повертаючи призму на різні кути щодо падаючого пучка світла одержують у вхідній щілині (5) світло різних довжин хвиль.

Досліджуваний розчин у прямокутній скляній кюветі ($l = 1$ см) поміщають у кюветне відділення, яке захищене від влучення стороннього світла. Збудження флуоресценції здійснюється ультрафіолетовим світлом, яке виділяють за допомогою світлофільтрів.

Світло флуоресценції, пройшовши через монохроматор, проєктується на катод ФЕПа, струм у ланцюзі якого реєструється чутливим гальванометром. При обертанні системи призми монохроматора барабаном світло флуоресценції розкладається в спектр. Живлення ФЕП здійснюється через стабілізоване джерело високої напруги.

Перед початком вимірів установку градууюють по довжинах хвиль. Для цього вхідну щілину монохроматора висвітлюють джерелом світла, що володіє добре відомим лінійчатим спектром. В якості джерела зручно використати ртутну лампу. Потім знімають і розшифровують спектр випромінювання ртутної лампи, для чого встановлюють залежність між довжинами хвиль її окремих ліній (ці дані наведені в спеціальних таблицях) і розподілами барабана. За отриманими даними будують залежність показників на барабані від довжини хвилі.

Внаслідок того, що чутливість установки залежить від довжини хвилі, її необхідно градуувати по якому-небудь еталонному джерелу, для якого добре відомий розподіл енергії в спектрі випромінювання. Таким джерелом може служити лампа накалювання з відомою колірною температурою, наприклад, стрічкова лампа СІ-15 (колірною температурою джерела називається така температура абсолютно чорного тіла, при якій розподіл енергії в його спектрі збігається з розподілом енергії в спектрі джерела). При проведенні градуювання вхідну щілину монохроматора висвітлюють еталонною лампою, світло якої відбивається від екрана, що розсіює, наприклад, пластинка, яка покрита оксидом магнію. Величина струму (i_λ) в ланцюзі фото помножувача при деякій довжині хвилі λ може бути записана у вигляді:

$$i_\lambda = I_{\text{ет}} \cdot S_\lambda \quad (2.14)$$

де $I_{\text{ет}}$ – інтенсивність еталонного джерела світла при довжині хвилі λ , обумовлена за табличними даними, відповідному значенню колірної температури еталонної лампи; S_λ – спектральна чутливість установки. Розрахувавши по формулі (2.14) значення S_λ і побудувавши залежність S_λ від λ , одержують криву спектральної чутливості установки.

Для одержання спектра флуоресценції досліджуваної речовини обмірювані значення сили струму в ланцюзі фотопомножувача при довжині хвилі ділять на відповідні значення чутливості установки:

$$I_{\text{ист}} = i_{\lambda} / S_{\lambda} \quad (2.15)$$

Виконання цих робіт вимагає певних навичок і великої старанності. Тому дані про градування барабану монохроматора по довжинах хвиль і спектральній чутливості установки додаються.

3. АТОМНО-ЕМІСІЙНА СПЕКТРОСКОПІЯ

3.1. Спектри та їх характеристики

Спектральні методи аналізу – це методи для визначення хімічного складу й будови речовин по їх спектрам.

Спектром речовини називають упорядковане по довжинах хвиль електромагнітне випромінювання, що випускається, поглинається, розсіюється або переломлюється речовиною. Методи, які засновані на одержанні й вивченні спектрів випускання (емісії) електромагнітного випромінювання (енергії), називають *емісійними*, поглинання (абсорбції) – *абсорбційними*, розсіювання – методами *розсіювання*, переломлення – *рефракційними*.

Спектр речовини одержують, впливаючи на нього температурою, потоком електронів, світловим потоком (електромагнітною енергією) з певною довжиною хвилі (частоти випромінювання) й іншими способами. При певній величині енергії впливу речовина здатна перейти в збуджений стан. При цьому відбуваються процеси, що приводять до появи в спектрі випромінювання декілька смуг з певними довжинами хвиль (табл. 3.1).

Випромінювання, поглинання, розсіювання або рефракція електромагнітного випромінювання може розглядатися як аналітичний сигнал, що несе інформацію про якісний й кількісний вклад речовини або про її структуру. Частота (довжина хвилі) випромінювання визначається складом досліджуваної речовини, а інтенсивність випромінювання пропорційна числу часток, що викликали його появу, тобто кількості речовини або компонента суміші.

Кожний з аналітичних методів звичайно використовує не повний спектр речовини, що охоплює діапазон довжин хвиль від рентгеновських випромінювань до радіохвиль, а тільки певну його частину. Спектральні методи звичайно розрізняють за діапазоном довжин хвиль спектра, що є робочими для даного методу: рентгеновські, ультрафіолетові, інфрачервоні, мікрохвильові, тощо.

Методи, що працюють в ультрафіолетовому, видимому й інфрачервоному діапазонах, називають оптичними. Вони найбільше застосовуються в спектральних методах внаслідок порівняльної простоти устаткування для одержання й реєстрації спектра.

Таблиця 3.1

**Енергія електромагнітного випромінювання, діапазони
довжин хвиль, методи аналізу, характеристики й процеси,
що лежать в їх основі**

Випромінювання і його характеристики				Процеси, що лежать в основі	Джерела збудження	Детектори
Вид	Е, еВ	Діапазон λ , нм	Метод			
Гама (γ)	10^5 - 10^7	$0,1$ - 10^{-4}	Ядерно-фізичні	Ядерні реакції	Циклотрони	Лічильники
Рентгенівське	100 - 10^5	10 - $0,1$	Рентгенів. спектроск.	Переходи внут. ел.	Рентгенівські трубки	Гейгера, фотопластинки
УФ вак. УФ близька	 10 - 100	 < 200 400 - 200	УФ-спектроскопія	Переходи зовніш. (валентних) електронів	ДРГС, ксенонові лампи	Фотоеlementи, фотоелектропомножувачі (ФЕП)
Видиме	1 - 10	700 - 400	СФ-метрія, фотометрія		Лампи накалювання	
Інфрачервоне	10^{-2} - $1,0$	700 - 1500 (близька) $(1,5$ - $7,5) \cdot 10^4$ (фунд.)	ІЧ-спектроскопія	Коливання молекул	Нагріті металеві нитки, штифт Нернста	Вакуумні термометри
		$7,5 \cdot 10^4$ - 10^6 (далека)	КР-спектроскопія	Обертання молекул	Глобар	Болометри

Спектри оптичного діапазону є результатом зміни енергії атомів або молекул. У результаті зміни енергії атоми або молекули переходять із основного стану з мінімально можливою внутрішньою енергією E_0 у збуджений стан з енергією E_1 . Внутрішня енергія є величиною дискретною (квантованою), тому перехід атома або молекули з основного в інший стан завжди супроводжується стрибкоподібною зміною енергії, тобто одержанням або віддачею порції (кванта) енергії. Квантами електромагнітного випромінювання є фотони, енергія яких пов'язана із частотою й довжиною хвилі випромінювання відомим співвідношенням:

$$\Delta E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}, \quad (3.1)$$

де $\Delta E = E_1 - E_2$; E_1 – енергія початкового, а E_2 – енергія кінцевого стану атома або молекули, між якими відбувається перехід; h – постійна Планка; c – швидкість світла; ν – частота; λ – довжина хвилі електромагнітного випромінювання.

При збудженні атома відбувається переміщення електронів із зовнішніх заповнених рівнів на незаповнені більш високі енергетичні рівні. У збудженому стані атом не може довго перебувати. Він прагне віддати отриману надлишкову енергію й повернутися в не збуджений стан. Через дуже короткий час (10^{-8} – 10^{-7} с) атом мимовільно повертається із збудженого стану в основне або проміжне. При переході електрона з верхнього рівня на нижній виділяється фотон – квант випромінювання з певними характеристиками. Схематично електронні переходи в атомах між різними станами, що супроводжуються випусканням і поглинанням квантів електромагнітного випромінювання, можна представити у вигляді схеми (рис. 3.1).

Горизонтальними лініями зображені рівні енергій різних станів атома. Рівень E_0 – це рівень основного стану; E_1 , E_2 , E_3 – рівні збуджених станів у порядку зростання їх енергії. Вертикальні стрілки відповідають випусканню (стрілка донизу) або поглинанню (стрілка нагору) фотона ($h\nu$).

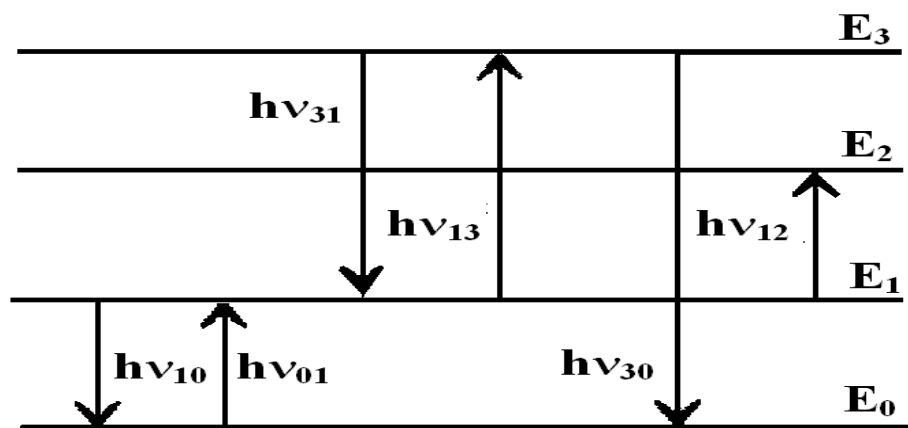


Рис. 3.1. Схема електронних переходів в атомах

Очевидно, що $h\nu_{01} = h\nu_{10}$, $h\nu_{13} = h\nu_{31}$ і т.д. Сукупність фотонів, які випускаються або поглинаються при якому-небудь одноелектронному переході атома, створює випромінювання з однією довжиною хвилі, називається спектральною лінією. Довжина хвилі спектральної лінії може бути визначена із співвідношення $\lambda = \frac{h \cdot c}{\Delta E}$ (3.2.).

Сукупність спектральних ліній, що відносяться до певного атома, утворюють спектр даного атома (молекули). Спектр, обумовлений $E_1 \rightarrow E_2$ переходом, називається спектром поглинання, а переходом $E_2 \rightarrow E_1$ – спектром випускання. Переходи, що проходять із основного енергетичного рівня й на нього, а також спектральні лінії, що відповідають цим переходам, називаються *резонансними*.

Для збудження спектральної лінії необхідна певна енергія, яка називається потенціалом збудження. Якщо завдати атому занадто велику енергію, то може відбутися повне видалення електрона, тобто іонізація атома. Необхідна для цього енергія називається потенціалом іонізації. Резонансні лінії дуже яскраві й характеризуються найменшим потенціалом збудження.

Як для молекул, так і для атомів проявляються не всі можливі переходи, а тільки ті, які регламентуються так званими правилами відбору: дозволеними є переходи, при яких квантове число міняється на одиницю (наприклад, $s > p$, $p > d$, тощо).

Для аналітичних цілей можна використати як емісійні, так і абсорбційні спектри, оскільки вони взаємозалежні. Наприклад, світло, випромінюване розпеченими парами металевого натрію, яке пропущено через призму, дає дві дуже близькі жовті лінії з довжинами хвиль 589,0 і 589,6 мкм. Це так звані D-лінії натрію. З іншого боку, якщо пропускати поліхроматичне біле світло (тобто сукупність пуч-

ків світла з усіма довжинами хвиль) через пари натрію, а потім розкласти його на складові кольори в скляній призмі, то на тлі безперервного спектра будуть виявлені дві чорні лінії саме на місці D-ліній. Отже, пари натрію поглинають випромінювання саме з тими довжинами хвиль, які вони випускають при збудженні.

Це загальна закономірність, тому спектральний аналіз можна проводити як по спектру випущення, так і по спектру поглинання. Перший спосіб зручний для аналізу матеріалів, у яких легко збуджується спектр випущення складових речовин, наприклад, металів і газів, а другий – більше зручний при аналізі матеріалів, у яких важко викликати порушення складових речовин (наприклад, розчини). Емісійні спектри діляться на суцільні (а), смугасті (б) і лінійчаті (в) (рис. 3.2). **Суцільні** (або безперервні) спектри містять всі довжини хвиль у певному інтервалі.

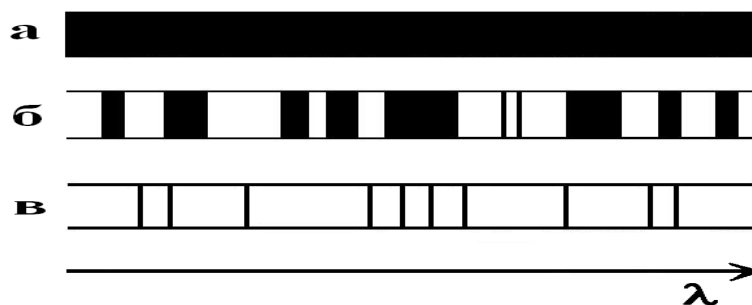


Рис. 3.2. Емісійні спектри

Суцільні спектри випускають рідкі або тверді тіла. Смугасті спектри виникають при випромінюванні іонізованих і неіонізованих молекул, що складаються із двох і більше атомів, якщо ці молекули вилучені одна від одної настільки, що не взаємодіють із сусідніми молекулами. Лінійчаті спектри випускають атоми або іони, які перебувають на таких відстанях один від одного, що їхнє випромінювання можна вважати незалежним. Гази й пари металів мають лінійчаті спектри. Будь-яка серія спектральних ліній обумовлена переходом електронів з ряду вищих енергетичних рівнів на один певний більш низький рівень (постійний терм, перший член у правій частині рівняння). Індивідуальні особливості атомів елементів, що проявляються в спектрах, позначаються в поправочних членах серійних формул – s, p, d, f.

Існують правила відбору, що вказують дозволені й заборонені переходи. Імовірність переходів, заборонених правилами відбору, значно менше ймовірності дозволених переходів, і тому вони відбуваються рідше. Лінії, що відповідають забороненим переходам, мо-

жуть або зовсім не з'явитися в спектрі, або будуть малої інтенсивності.

Основні правила відбору

1. Дозволено переходи з s-рівнів на p, з p-рівнів на d і s; з d на p і f.
2. Дозволено переходи тільки між рівнями однієї мультиплетності.

Це правило може порушуватися, особливо в спектрах атомів з великим зарядом ядра. Проте, лінії, що відповідають забороненим переходам, виявляються слабкіше, ніж лінії дозволених переходів.

Атом кожного елемента характеризується певною системою енергетичних рівнів i , отже, певним набором спектральних ліній у спектрі випущення. Тому спектри атомів можуть бути використані для їх розпізнавання, тобто для якісного аналізу.

Крім величини довжини хвилі спектральна лінія має ще одну важливу характеристику – інтенсивність. Інтенсивність спектра випущення (емісії) пов'язана з енергією, що випускає збудженими атомами або молекулами речовини. Інтенсивності спектрів залежать від ймовірностей переходів, від заселеності рівнів, початкових для цих переходів. Для спектрів випущення величину інтенсивності (I) спектральної лінії можна представити у вигляді:

$$I(\lambda_{12}) = \frac{h \cdot c}{\lambda_{12}} \cdot A_{12} \cdot N_1, \quad (3.3)$$

де λ_{12} – довжина хвилі спектральної лінії, що відповідає переходу з стану (1) у стан (2); A_{12} – коефіцієнт Ейнштейна, що визначає ймовірність переходу з стану (1) у стан (2) з випущенням фотона; N_1 – число атомів або молекул у стані (1).

З наведеної формули випливає зв'язок інтенсивності лінії із числом збуджених атомів або молекул. Чим більше число збуджених атомів (молекул), тим більше інтенсивність спектральної лінії. Тому, вимірюючи інтенсивність спектральної лінії, можна визначити число збуджених атомів (молекул), тобто вирішити завдання кількісного аналізу.

Спектри випущення обумовлені переходами, при яких відбувається зменшення енергії атома (молекули). Такі переходи відбуваються мимовільно – будь-яка система прагне мати мінімальний запас потенційної енергії.

Спектри поглинання пов'язані з переходами, при яких відбувається збільшення енергії атомів (молекул), які поглинають випромінювання. Такі переходи називаються змушеними, тому що вони можливі тільки при взаємодії атомів (молекул) з фотонами, тому інтенсивність спектральних ліній у спектрі поглинання залежить не тільки від числа поглинаючих випромінювання часток і ймовірності такого поглинання, але й від числа фотонів, які можуть бути поглинені.

У зоні збудження речовина перебуває у плазмовому стані. Плазму можна розглядати як суміш газів: електронного, іонного й атомного. Інакше, плазма – це частково іонізований газ, що виникає в термічних джерелах збудження. Термічно рівноважною називають плазму, поміщену в ізольовану систему й у стані термодинамічної рівноваги. У цьому випадку заселеність рівнів повністю визначається температурою й розподіл атомів по енергіях підкоряється закону Больцмана:

$$N_m = \frac{N_o \cdot g_m}{g_o \cdot e^{-E/kT}}, \quad (3.4)$$

де N_o і N_m – загальне число атомів в одиниці об'єму, що перебувають в основному й збудженому стані, відповідно; g_o і g_m – статистична вага незбудженого й збудженого рівня m .

Статистична вага рівня показує, скільки електронів може перебувати на рівні із заданими значеннями квантових чисел.

Інтенсивність випромінюваної спектральної ($I_{m \rightarrow n}$) лінії, що відповідає спонтанному переходу з рівня m на рівень n дорівнює: $I_{mn} = N_m \cdot A_{mn} \cdot h\nu_{mn}$, де $h\nu_{mn}$ – енергія кванта; A_{mn} – ймовірність спонтанного переходу з стану (m) у стан (n); N_m – концентрація атомів, що перебувають у збудженому стані або заселеність рівня m .

Таким чином, інтенсивності спектральних ліній пропорційні ймовірностям переходів і заселенням рівнів, початкових для цих переходів. Ймовірність спонтанного випромінювального переходу A_{mn} дорівнює відносного надлишку числа збуджених часток в одиницю часу за рахунок цього переходу: $A_{mn} = N_{mn}/Nm$ (s^{-1}), де N_{mn} – число атомів, що переходять із стану m у стан n в одиницю часу. Інакше кажучи, величина A_{mn} дорівнює частці часток, які спонтанно випромінюють фотони в одиницю часу. Вона обернено пропорційна середньому часу життя збудженого стану $\tau_{mn} = 1/A_{mn}$ (s).

Для абсолютної інтенсивності спектральних ліній, що відповідають переходу $E_m \rightarrow E_n$ одержуємо:

$$I_{mn} = \frac{N \cdot A_{mn} \cdot g_m}{g_o \cdot h\nu_{mn} \cdot e^{-E/kT}}, \quad (3.5)$$

де N – загальне число атомів в одиниці об'єму.

Очевидно, що із збільшенням енергії рівня E_m інтенсивність спектральних ліній зменшується, тому що зменшується заселеність рівня N_m і ймовірність випромінювання із цих рівнів. Тому найбільш яскравими в спектрі є **резонансні лінії**, що відповідають переходам з першого збудженого рівня на основний рівень.

У кількісному емісійному спектральному аналізі зв'язок між інтенсивністю спектральних ліній і концентрацією атомів у джерелі світла виражається рівнянням Ломакина-Шайбе:

$$I = a \cdot C^b, \quad (3.6)$$

де a – коефіцієнт, що залежить від властивостей джерела збудження (світла),

b – коефіцієнт реабсорбції (самопоглинання) спектральної лінії. У відсутності самопоглинання $b = 1$.

3.2. Апаратура

Для визначення положення (довжин хвиль) спектральних ліній і їх інтенсивностей необхідно використовувати прилади, що дозволяють виділяти із усього спектра окремі монохроматичні (одноколірні) складові й вимірювати кількість енергії, яку вони переносять.

Для монохроматизації часто використовують світлофільтри, тобто пристрої, що змінюють спектральну сполуку або енергію падаючого на нього випромінювання. Основною характеристикою світлофільтра є його пропускання.

Якщо в певному спектральному інтервалі пропущення не залежить від довжини хвилі, то такий світлофільтр називається нейтральним, або сірим, у протилежному випадку – селективним. Селективні фільтри використовують або для виділення вузької спектральної області (вузькосмугові), або для відділення широкої області спектра. Кращі вузькосмугові фільтри мають смугу пропущення $\sim 0,1$ нм, однак кількість випромінювання, що пропускається ними, невелика, тому основне призначення світлофільтрів при спектральних дослідженнях є груба монохроматизація або неселективне ослаблення випромінювання.

Для більш повної монохроматизації випромінювання використовують спектральні прилади, дію яких засновано на перетворенні диспергуючим елементом пучка нерозкладаного випромінювання в

сукупність пучків різних довжин хвиль. У якості диспергуючих елементів застосовують призми й дифракційні решітки. Принципова схема спектрального приладу наведена на рис. 3.3.

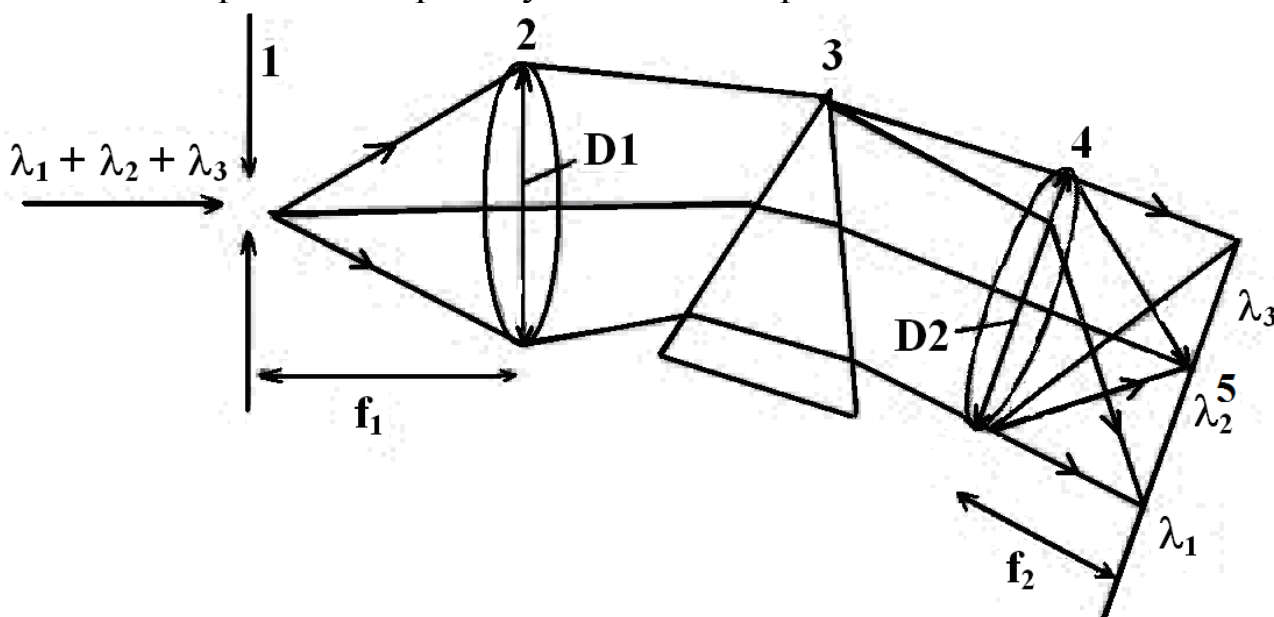


Рис. 3.3. Принципова схема спектрального приладу

1 – вхідна щілина; 2 – об’єктив коліматора (D_1 – діаметр, f_1 – фокусна відстань); 3 – призма; 4 – об’єктив камери (D_2 – діаметр, f_2 – фокусна відстань); 5 – фокальна площина об’єктива коліматора.

Спектральний прилад складається із вхідної щілини 1, освітлюваної спектрально нерозкладеним світлом; об’єктива коліматора 2, який призначений для формування світла, яке спектрально розкладається в паралельний пучок і направлення його на диспергуючий елемент 3; об’єктив камери 4, призначення якого – фокусування пучків різних довжин хвиль (λ_1 , λ_2 і т.д.) у різних місцях фокальної площини 5.

Оскільки вхідна щілина, розташована у фокусі об’єктива коліматора, є джерелом світла для спектрального приладу, то у фокальній площині об’єктива камери формуються її монохроматичні зображення. Вихідна щілина, поставлена у фокальній площині, вирізує із усього спектра інтервал довжин хвиль $\lambda_1 - \lambda_n$. Такий прилад називається монохроматором.

Приймачем випромінювання може служити око, але його можливості простираються на діапазон приблизно від 400 до 700 нм. Око не може проводити кількісну оцінку потужності подразника, однак досить добре вловлює невеликі розходження в інтенсивності майже однакових джерел, тому візуальні дослідження застосовують у якіс-

ному аналізі й практично не використовують у кількісному спектральному аналізі.

Велике поширення як приймачі випромінювання одержали фотоелементи й фотоелектронні помножувачі (ФЕП). Фотоелемент (рис.3.4) являє собою вакуумну колбу, на одну із стінок якої нанесений fotocутливий шар (фотокатод), а усередині розташовується анод.

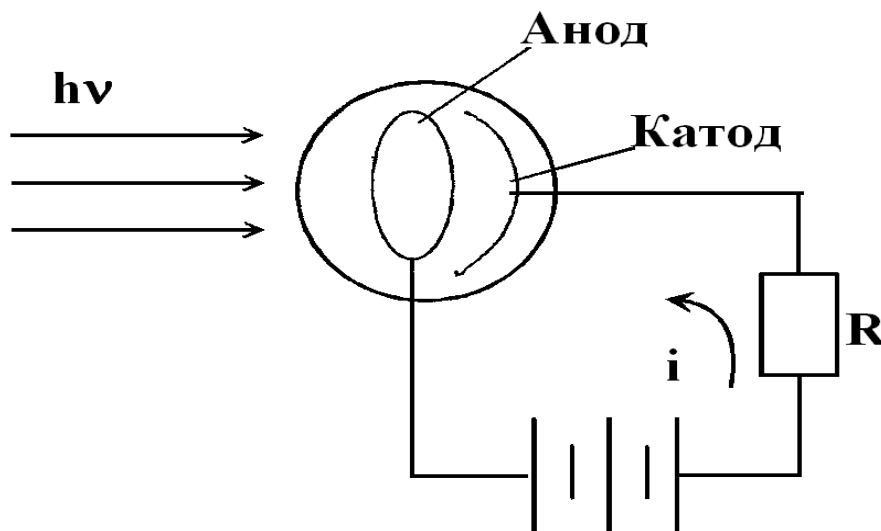


Рис. 3.4. Принципова схема фотоелемента

При попаданні електромагнітного випромінювання на фотокатод у ланцюзі виникає електричний струм (i), що створює на опорі R різницю потенціалів, яка може бути вимірювана різними способами. Звичайно вибирають такий режим, щоб фотострум лінійно залежав від інтенсивності падаючого випромінювання. Для дослідження малих світлових потоків використовують фотоелектронні помножувачі (ФЕП). ФЕП – фотоелементи, що підсилюють фотострум до 10^6 разів, реєстрований потім гальванометром.

Поряд з фотоелементами й ФЕП як приймачі випромінювання застосовують також фотопластинки й фотоплівки, що дозволяють задокументувати спектр випромінюваної речовини. В останні роки в спектральних приладах широке поширення одержали багатоканальні детектори (масиви фотодіодів, лінійки діодів), у тому числі твердотілі напівпровідникові детектори (ТТД), що дозволяють вести одночасну реєстрацію спектральної інформації в широкому діапазоні довжин хвиль.

Одним з найпростіших джерел світла в емісійному спектральному аналізі є полум'я суміші горючого газу (пропан-бутану) і окиснювача (найчастіше кисню повітря). Однак температура такого по-

лум'я невисока – тільки до 3000 К і в ньому в достатніх кількостях збуджуються лише атоми найбільше легкозбуджуваних елементів – лужних і лужноземельних металів.

Для досягнення більш високих температур необхідні інші способи атомізації і збудження. До них відносяться атомізатори на основі дугового й іскрового розряду й плазмові атомізатори.

У методах емісійного спектрального аналізу електричний розряд постійного струму був одним з перших джерел світла. Найбільше поширення в практиці одержали:

- дуга постійного струму (її температура становить 4500-7000, С⁰) – це стаціонарний газовий розряд між електродами при малій різниці їх потенціалів (30-70 В) і великій силі струму (5-20 А);
- дуга змінного струму (її температура досягає 6500-8000, С⁰) – газовий розряд між електродами, полярність яких міняється 120 разів у секунду при напрузі джерела 2000-5000 В и силі струму 1-5 А.
- іскровий розряд (температура в каналі іскри досягає 10000-12000, С⁰).
- високочастотна індуктивно-пов'язана плазма, одержувана від високочастотного генератора з робочою частотою 27-56 МГц.

3.3. Якісний емісійний спектральний аналіз (ЕСА)

Якісний атомно-емісійний спектральний аналіз (ЕСА) полягає в ідентифікації спектральних ліній у спектрі проби за допомогою таблиць спектральних ліній елементів або спеціальних атласів. Так як атомний лінійчатий спектр кожного елемента є характеристичним по своїй природі, то приналежність тієї або іншої лінії спектра проби тому або іншому елементу однозначна, якщо виключено накладення спектральної лінії іншого елемента із близькою довжиною хвилі. Імовірність такого накладення зменшується при достатній точності виміру довжини хвилі.

При використанні фотопластинки якісний аналіз проводять шляхом зіставлення спектра зразка із стандартними спектрами окремих елементів або із спектром заліза. При цьому користуються таблицями спектральних ліній, у яких наведені лінії спектрів різних елементів, або планшетами з атласом спектра заліза (залізо обране тому, що його лінії втримуються у всій області спектра, що використовується в спектральному аналізі).

На планшетах атласу спектральних ліній наведена фотографія повного спектра заліза, вище якого вертикальними штрихами відзначені положення щодо нього яскравих ліній елементів із вказівкою точних довжин хвиль, типу лінії (дугова, іскрова) і їхньої відносної інтенсивності. У нижній частині нанесена лінійна шкала, що полегшує вибір необхідної ділянки планшета атласу.

При якісному атомно-емісійному спектральному аналізі ідентифікація елементів проводиться по останніх спектральних лініях. "Останньою" називається спектральна лінія, що при зменшенні кількості (концентрації) елемента зникає в спектрі останньою при даному способі порушення спектра.

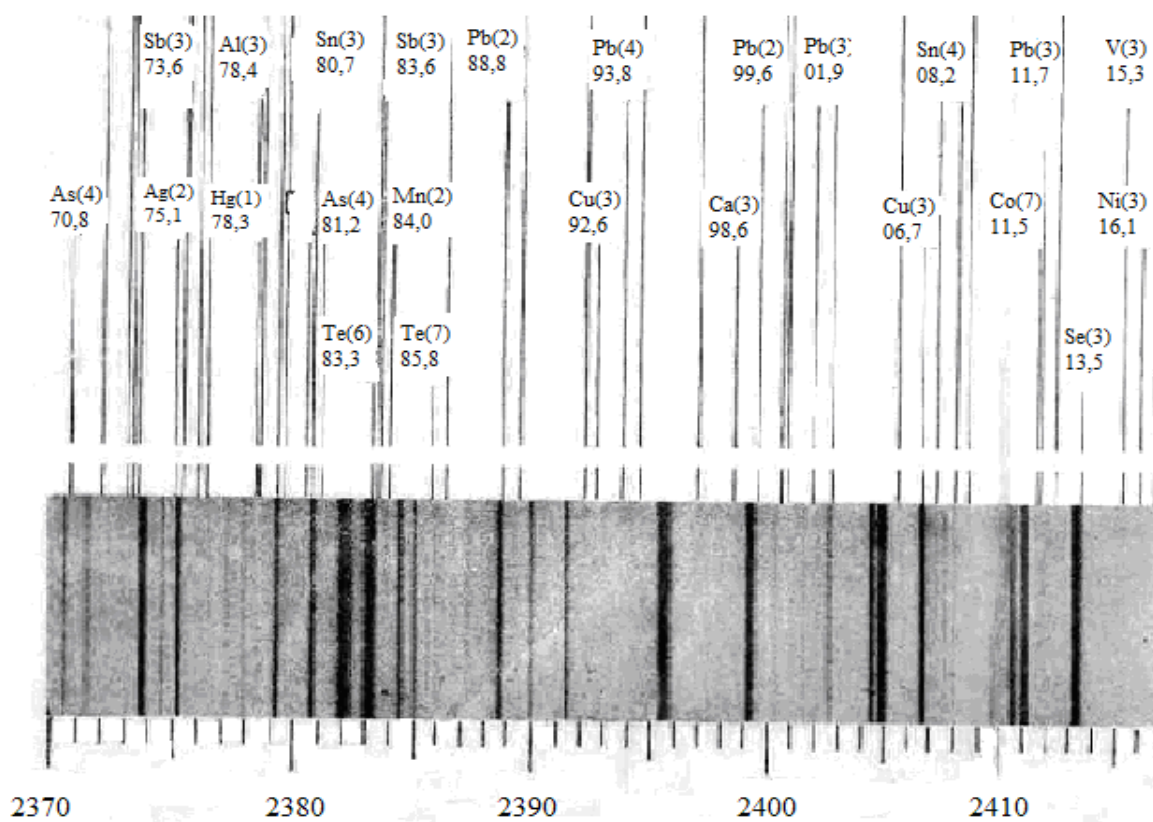


Рис. 3.5. Фрагмент атласу дугових спектральних ліній

3.4. Кількісний емісійний спектральний аналіз (ЕСА)

Інтенсивність спектральної лінії залежить від концентрації елемента в пробі відповідно до емпіричного рівняння Ломакіна-Шайбе (3.6.).

Зазначену залежність зручно представляти в логарифмічних координатах:

$$\lg I = \lg a + \lg b \quad (3.7)$$

і на цьому засновані існуючі кількісні методи ЕСА.

Всі методи атомно-емісійної спектроскопії є відносними, тобто вимагають градування з використанням підходящих стандартів. Слід зазначити, що на інтенсивність лінії впливають не тільки фактори, які відповідальні за процеси надходження атомів із проби в плазму, але й матричні ефекти. Матричний ефект полягає в тому, що в багатьох випадках аналітичний сигнал, і, відповідно, результат аналізу виявляються залежними не тільки від відносної концентрації обумовленого елемента, але й від змісту супутніх компонентів, а також від мікроструктури й фазової сполуки аналізованих матеріалів.

На практиці, щоб уникнути перекручування одержуваних результатів аналізу через вплив матричних ефектів, прагнуть до максимально можливого зближення сполуки й властивостей аналізованих проб і використовуваних зразків порівняння (еталонів), включаючи й такі фактори, як структура матеріалу, форма й розміри зразків, тощо.

До зразків порівняння висувають наступні вимоги:

1. Загальна хімічна й фазова сполука зразків порівняння повинна відповідати сполуці проб. Це стосується також змісту домішок.

2. Інтервал концентрацій обумовлених елементів в еталонах повинен бути ширше, ніж у пробах, оскільки екстраполяція в область більших або менших концентрацій може виявитися некоректною.

3. Технологія виготовлення, геометрія й розмір зразків, фізико-хімічні й фізико-механічні властивості еталонів і аналізованих проб повинні бути в міру можливості однакові.

4. При готуванні порошкоподібних еталонів, розчинів або газів повинні дотримуватися умови однакової форми входження елементів в еталони й аналізовані зразки.

При аналізі металів і сплавів, геологічних зразків готування еталонів у лабораторних умовах практично неможливо. Тоді використовують зразки, склад яких раніше встановлено за допомогою різноманітних методів аналізу – так звані стандартні зразки (СЗ). Кожний СЗ забезпечується паспортом, де зазначені концентрації всіх компонентів.

4. АТОМНО-АБСОРБЦІЙНА СПЕКТРОСКОПІЯ

4.1. Теоретичні основи

У хімічних і біологічних системах, особливо у ферментних реакціях, іони металів відіграють ключову роль. Отже, їх кількісне і якісне визначення є основною умовою ефективного аналізу, наприклад, моніторингу навколишнього середовища. Атомно-абсорбційна спектроскопія (ААС) представляє собою швидкий, доступний, дешевий і ефективний метод достатньої специфічності й чутливості.

ААС заснована на вимірі поглинання резонансного випромінювання вільними атомами, що перебувають у газовій фазі. У процесі абсорбції атом переходить із основного енергетичного рівня на більше високий у результаті фотонного збудження, тобто в результаті опромінення атома світлом з певною частотою, що задовольняє умові:

$$E^* - E_0 = h\nu \quad (4.1)$$

При цьому інтенсивність збудженого світла даної частоти зменшується. Так само як у всіх спектроскопічних і фотометричних методах аналізу, в атомно-абсорбційній спектроскопії діє закон Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \lg(I_0/I) = k \cdot l \cdot C, \quad (4.2)$$

де A – величина, яка характеризує поглинання світла (оптична густина, абсорбція); I_0 – інтенсивність падаючого світла; I – інтенсивність прониклого світла; k – коефіцієнт поглинання; l – товщина поглинаючого шару; C – концентрація елемента, що визначають.

Відповідно до наведеного закону мірою концентрації елемента служить оптична густина. З формули видно, що залежність між поглинанням світла і концентрацією лінійна. Коефіцієнт поглинання k пропорційний імовірності конкретного переходу. Звичайно найбільш високі значення k відповідають переходу електрона з основного на найбільш близький до нього рівень (так звана «резонансна лінія»). Наприклад, для натрію – це перехід $3s \rightarrow 3p$ (589 нм); наступний перехід – $3s \rightarrow 3p$ (330 нм) – має вже в 100 разів меншу ймовірність, тому межа виявлення натрію атомно-абсорбційним методом по лінії 330 нм в 100 разів вище, чим по лінії 589 нм. Якщо концентрацію виразити в г-атомах/л, то майже для всіх елементів в атомно-абсорбційній спектроскопії $k = 10^7 \div 10^9$. Порівняння з фотометричним методом, де максимальне значення молярного коефіцієнта поглинання $\varepsilon \sim 10^5$, показує, що чутливість атомно-абсорбційного методу значно вище.

Умови Уолша. Для виміру величини атомного поглинання A необхідне дотримання двох умов, сформульованих Уолшем:

1. $\lambda_{\text{max. исп.}} = \lambda_{\text{max. погл.}}$, тобто довжина хвилі, що відповідає максимальному поглинанню атомної пари, повинна дорівнювати довжині хвилі максимальної інтенсивності світла.

2. Напівширина лінії поглинання атомних пар повинна бути в ~ 2 рази більше напівширини лінії випускнення джерела, тобто для цих величин повинне виконуватися співвідношення:

$$\alpha = \Delta\nu_{1/2 \text{ исп.}} / \Delta\nu_{1/2 \text{ погл.}} \leq 1. \quad (4.3)$$

Якщо перша умова не виконується, атомна абсорбція взагалі не відбувається. Якщо не виконується друга умова Уолша, то атомами поглинається лише мала частина випромінювання джерела (через те, що контур емісійної лінії ширше контуру лінії поглинання). Це призводить до різкого погіршення чутливості атомно-абсорбційного визначення. Напівширина атомної лінії поглинання становить менш 0,01 нм. Отже, напівширина відповідної смуги випускнення повинна бути менше 0,005 нм.

Принципова схема атомно-абсорбційного спектрометра представлена на рис. 4.1. Він складається із джерела первинного випромінювання, що дає, джерела вільних атомів з відповідною системою введення проби, оптичної диспергуючої системи, детектора й електроніки для збору, обробки й редагування даних.

Джерелом первинного випромінювання є лампа з порожнистим катодом (ЛПК), яка випускає інтенсивні вузькі лінії елемента, що входить до складу катода. ЛПК звичайно встановлюють на ручну або автоматичну турель і перед роботою прогрівають. Для багатоелементних систем в атомній абсорбції використовують змішувач променів, щоб об'єднати вихідне випромінювання декількох ЛПК. Успіх методу ААС із очевидністю залежить від наявності ЛПК.

Щоб відрізнити світло, що випускається джерелом первинного випромінювання, від світла, що випускається визначуваним елементом в атомізаторі, необхідно провести модуляцію джерела. Це може бути здійснене механічно за допомогою обертового переривника або електронною модуляцією струму ЛПК із використанням імпульсного джерела живлення. Імпульсна модуляція струму є найбільш загальноприйнятним способом модуляції у вироблених приладах.

Для відділення немодульованого постійного сигналу, що випускається атомізатором, від модульованого змінного сигналу лампи застосовують синхронне детектування.

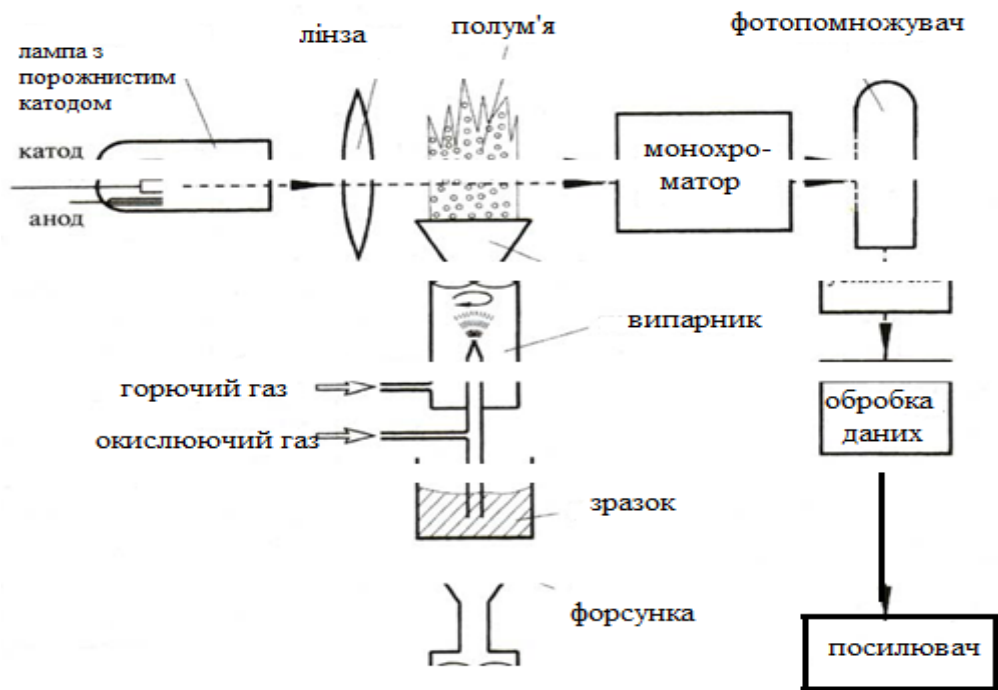


Рис. 4.1. Принципова схема атомно-абсорбційного спектрометра

Джерелом вільних атомів є атомізатор, роль якого полягає в тому, щоб перевести пробу у вільні атоми, головним чином, в основному стані. Вільні атоми повинні перебувати на оптичному шляху між джерелом первинного випромінювання й диспергуючою системою так, щоб довжина поглинаючого шару була великою. Ідеальний атомізатор повинен здійснювати повну атомізацію проби. Звичайно використовують атомізатори двох типів – полум'яний та електротермічний.

Полум'я є найпростішим способом переведення розчиненої проби в атомарний стан. При полум'яному способі атомізації розчин проби розпилюють у полум'я у вигляді дрібних крапель. Пристрій атомізатора цього типу на основі щілинного пальника, що дає ламінарне полум'я, зображений на рис. 4.2. Поздовжня довжина полум'я становить 5-10 мм. Подача проби в полум'я й попереднє її змішування з горючим газом і газом-окиснювачем відбувається у камері, що розпилює. У завдання системи розпилювач-пальник входить розпилення, тобто перетворення розчину проби в аерозоль, відбір фракції аерозолю з потрібним розміром крапельок, змішування відібраної фракції з компонентами горючої газової суміші й введення отриманої суміші в пальник.

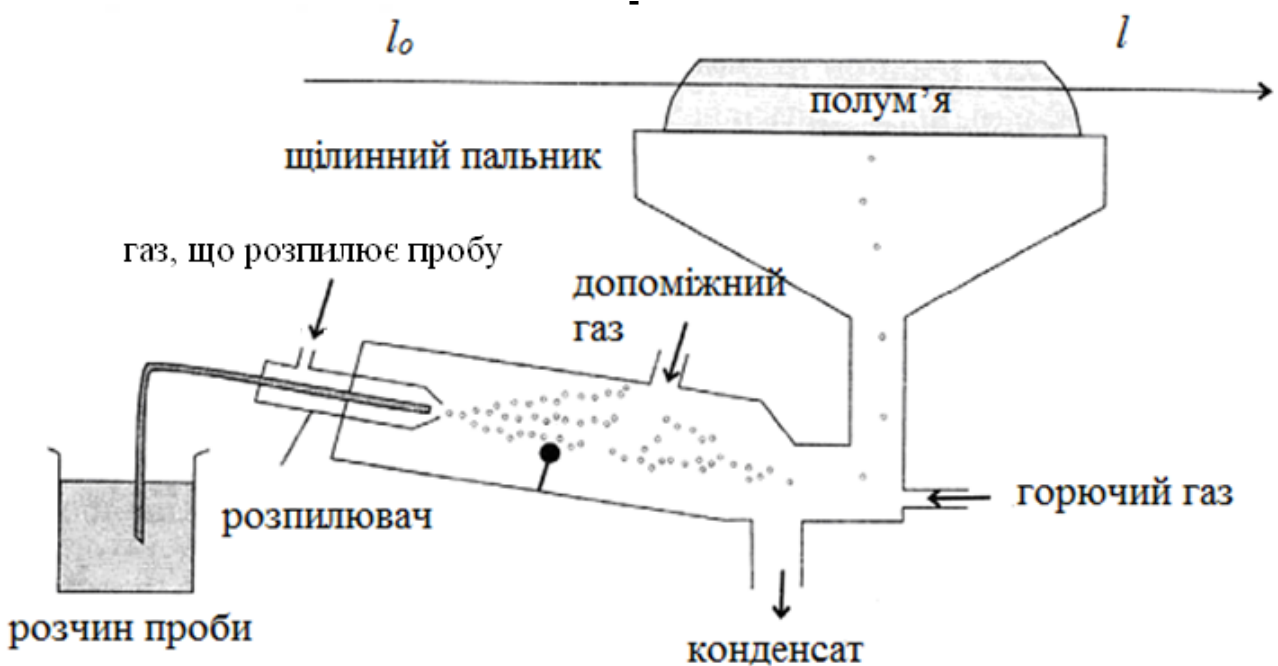


Рис. 4.2. Пристрій атомізатора на основі щілинного пальника

Для одержання аерозолу за допомогою потоку газу-окиснювача використовують розпилювальну камеру, оснащену лопатками або ударною кулькою (тобто кулькою, об яку ударяються більші краплі), де аерозоль змішується з горючим газом і, нарешті, досягає насадки пальника. Таким чином, реалізується стаціонарний абсорбційний процес.

Розпилювальний пристрій повинен працювати з максимальною ефективністю, тобто забезпечувати одержання максимальної кількості крапельок при даній швидкості потоку окиснювача. При зміні швидкості потоку ефективність розпилення може порушуватися, у результаті чого застосування більш високих швидкостей потоку не завжди веде до пропорційного збільшення чутливості вимірів.

Дійсні розміри крапельок, вироблені розпилювачем, варіюються в досить широких межах, від діаметра часток менш 5 мкм до 25 мкм і більше. Одне із призначень розпилювальної камери полягає в тому, щоб обмежити розмір крапельок, які досягають пальника, величиною, що забезпечує повний випар і атомізацію вмісту крапельки в полум'ї (тобто величиною порядку 10 мкм або менш), і тим самим сприяти поліпшенню аналітичної чутливості визначень. Якщо розпилювальна камера перешкоджає повному надходженню дрібних крапельок у полум'я, чутливість визначень відповідно зменшується. Якщо ж розпилювальна камера пропускає в полум'я й великі крапельки, що не ви-

паровуються повністю, це призводить до збільшення кількості шумів полум'я й зниженню його температури.

Альтернативою розпиленню водного аерозолу в полум'яної ААС служить введення летучих речовин, наприклад, гідридів. Генерацію гідридів найбільш широко використовують для таких елементів як As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se і Sn. Гідриди звичайно одержують, додаючи до підкислених розчинів тетрагідроборат натрію. Розпилювальна камера виконує також функцію змішування отриманого аерозолу з окиснювачем і горючим газом перед їхнім надходженням у пальник. Горюча суміш для підтримки полум'я складається з горючого газу й газу-окиснювача. Окиснювач може одночасно служити газом, що розпилює, або подаватися в пальник окремо (допоміжний газ).

З розпилювальної камери суміш газів надходить у пальник, у полум'ї якого відбувається випар розчинника, переведення солей у газоподібний стан і атомізація. Для різних горючих газових сумішей повинні використовуватись спеціально сконструйовані пальники. Основна вимога, яку необхідно виконувати, полягає в тому, щоб швидкість поширення полум'я була не більше швидкості потоку газів через вихідний отвір пальника. У протилежному випадку можливе проскакування полум'я усередину корпусу пальника й відтіля - у розпилювальну камеру з можливим вибухом і руйнуванням всього пристрою. Це явище часто називають «віддачею». Найбільше широко використовуваний тип полум'я: повітряне – ацетиленове.

Полум'я ацетилен-повітря звичайно використовують для визначення елементів, оксиди яких у полум'ї нестабільні, таких як Ca, Cr, Fe, Co, Ni, Mg, Mo, Sr і інших. Недолік повітряно-ацетиленового полум'я - значне власне поглинання при довжинах хвиль менш 230 нм. Пальник має форму щілини довжиною 5-10 см з метою збільшення довжини поглинаючого шару. При цьому утворюється ламінарне полум'я. Щілину конструюють таким чином, щоб уникнути засмічення при високій сольовій концентрації розчину.

Для важко атомізуємих або важко летучих елементів – Be, Ca, Sr, Ti, Zr, Hf, V, Mo, W, рідкоземельні елементи – необхідне застосування більше високих температур. Для цього можна використати суміш ацетилен-закис азоту, що дає температуру до 3100 К. Однак, полум'я з високою температурою має більше власне випущення. Для полум'я $C_2H_2-N_2O$ необхідний ретельний контроль різних потоків, щоб уникнути проскакування полум'я через високу швидкість горіння. Спочатку запалюють полум'я суміші ацетилен-повітря, потім

включають потік N_2O і замінюють ним потік повітря. Подібна процедура проводиться перед гасінням полум'я. Ці процедури звичайно повністю автоматизовані. Можна також регулювати співвідношення горючий газ–окиснювач, щоб одержати збагачене (з надлишком пального) полум'я для підвищення ефективності атомізації. Звичайно, висота точки спостереження також регулюється, щоб вона відповідала елементу й типу полум'я.

У полум'ї відбувається випар складових частин проби, їх дисоціація на вільні атоми, збудження атомів під дією зовнішнього випромінювання й, як побічний процес, іонізація атомів. Ці ж процеси протікають і в атомізаторах інших типів.

Випар. Першим компонентом проби, що переходить у газоподібний стан, є розчинник. Потім випаровуються тверді компоненти, які знаходяться в розчині. При використанні органічних розчинників спостерігається їх горіння. Випар твердих компонентів може відбуватися безпосередньо або через стадію плавлення. Останній випадок супроводжується гомогенізацією проби й може привести до утворення досить важко летучих змішаних оксидів або фосфатів. У цих випадках необхідно правильно підібрати сполуку й температуру полум'я: температура повинна бути досить високою, а середовище в полум'ї відновним. Подібними властивостями володіє, наприклад, полум'я ацетилен-закис азоту, застосовуване для визначення Al, B, Si.

Вплив, що заважає матриці, можна усунути також за допомогою добавок спеціальних реагентів. Так, при визначенні кальцію у фосфатних розчинах додають хлорид лантану в якості «звільнюючої» добавки. У полум'ї лантан утворить фосфат $LaPO_4$, запобігаючи тим самим утворенню важко летучого пірофосфата кальцію. Можна використати й добавку ЕДТА. Кальцій при цьому утворить комплекс із ЕДТА, що більш стійкий, чим фосфатний, і легко атомізується внаслідок згоряння органічного ліганду.

Дисоціація й відновлення. На наступній стадії сполуки металів, що випарувалися, дисоціюють на вільні атоми. Процес дисоціації супроводжується одночасним відновленням іонів до вільних атомів металів. Ступінь дисоціації залежить від температури полум'я, енергії дисоціації сполуки, його концентрації й ступеня впливу на положення рівноваги з боку сторонніх компонентів. Через розходження в енергіях дисоціації молекул ступінь дисоціації може залежати від валового складу проби. Наявність сторонніх речовин може позначатися на величині аналітичного сигналу й, внаслідок їх впливу, на положення рі-

вноваги дисоціації. Наприклад, у присутності високих вмістів хлориду калію рівновага дисоціації хлориду натрію зміщується вліво (через зростання парціального тиску пари хлору), і ступінь дисоціації знижується. Тому градуйовані залежності, побудовані з використанням чистих водяних розчинів NaCl, можуть виявитися непридатними для визначення натрію в присутності KCl. Щоб уникнути погрешностей, варто будувати градуйовані залежності, використовуючи розчини, близькі по складу до аналізованої проби.

Ступінь дисоціації зменшується із збільшенням концентрації визначуваної речовини. Внаслідок цього може порушитися пропорційна залежність між концентрацією натрію в аналізованому розчині й парціальним тиском атомів натрію в полум'ї й, як результат, спостерігатися скривлення градуйованої залежності.

Збудження. Число вільних атомів, здатних до збудження під дією випромінювання лампи з порожнистим катодом, визначається у відповідності до розглянутого раніше закону розподілу Больцмана.

Іонізація. Поряд з дисоціацією (особливо інтенсивно при високих температурах) відбувається також небажаний процес іонізації вільних атомів. Чим нижче енергія іонізації, тим вище частка іонізованих атомів. Явище іонізації особливо помітно у випадку лужних металів. Положення рівноваги іонізації безпосередньо залежить від парціального тиску вільних електронів у полум'ї. Воно, у свою чергу, може залежати від складу матриці. Для підтримки парціального тиску електронів на постійному й високому рівні до проби часто (особливо при використанні високотемпературного полум'я, наприклад, ацетилен-закис азоту) додають надлишок солі елемента, що легко іонізується, наприклад, натрію або калію. Такі добавки називають спектроскопічними буферами.

4.2. Електротермічна атомно-абсорбційна спектrophотометрія

Альтернативою полум'ю служить електротермічний атомізатор (ЕТА). Він являє собою графітову трубку, що нагрівають електричним струмом. Часто такі пристрої називають графітовими кюветами (Львов, 1958, Массман, 1970).

На рис. 4.3 показаний пристрій для такої графітової кювети.

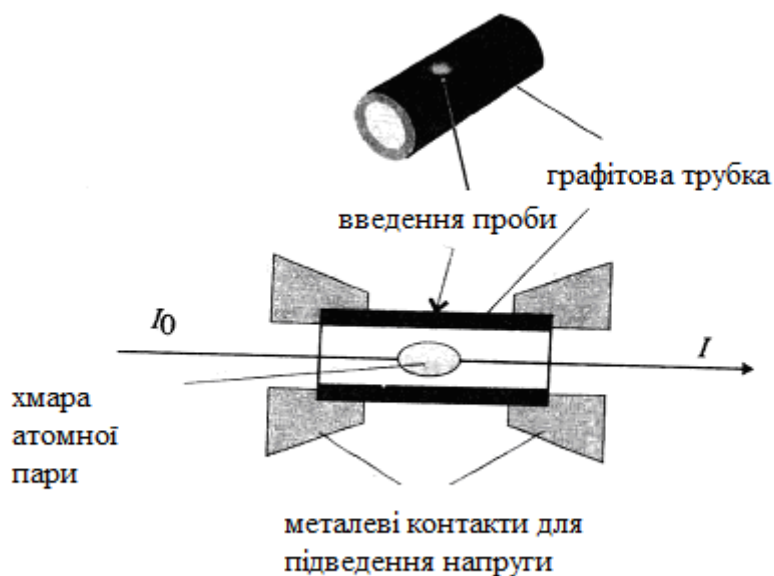


Рис. 4.3. Пристрій графітової кювети

Довжина трубки становить звичайно від 30 до 50 мм, внутрішній діаметр – близько 10 мм. Розчин проби (порядку 10 мкл) уводять у кювету й нагрівають її по спеціальній температурній програмі, підводячи напругу через металеві контакти. Таким способом можна досягти температур порядку 3000 К. Шляхом програмованого підвищення температури до 105-110°C розчин проби спочатку висушують у захисній атмосфері інертного газу (наприклад, аргону). Потім пробу озолють шляхом підняття температури до 500-700 °С. У процесі озолення видаляються летучі компоненти матриці – сполуки ртуті, органічні речовини, деякі галогеніди.

При цьому також протікає ряд реакцій розкладання - дегідратація кристалогідратів і гідроксидів, розкладання нітратів. Крім того, багато компонентів проби під дією графіту відновлюються: сульфати до сульфідів, деякі іони металів – до вільних металів. При цьому також можуть утворитися й небажані побічні продукти: термічно стійкі карбіди або трудно летучі оксиди, наприклад, бору або фосфору. Потім температуру підвищують до 2000-3000 К. При цьому відбуваються процеси дисоціації, відновлення й іонізації, аналогічні описаним раніше для полум'яних атомізаторів.

Матеріал, використовуваний для виготовлення кювети, повинен задовольняти декільком основним вимогам:

- мати оптимальну тепло- і електропровідність для мінімізації потужності електричного струму, необхідної для досягнення необхідної температури;

- мати низький коефіцієнт термічного розширення;
- забезпечувати довгострокове використання кювети за рахунок хімічної стійкості;
- стабільність при температурах вище 3000 К;
- невисока пористість у використовуваному температурному інтервалі;
- висока стійкість до дії хімічних реагентів;
- дуже невеликий рівень домішок металевого характеру;
- легкість формування виробу потрібної форми з необхідною точністю;
- низька вартість.

На сьогодні графіт визнається найбільш універсальним і прийнятним матеріалом для виготовлення кювет



Рис. 4.4. Кювети, використовувані в електротермічній ААС

4.3. Порівняння полум'яного й електротермічного способів атомізації

Чутливість. При електротермічному способі атомізації в атомізатор попадає вся кількість проби, а при розпиленні в полум'я – не більше 10%. Час перебування проби в електротермічному атомізаторі значно вище, ніж у полум'яному. Внаслідок цього межі виявлення при використанні електротермічних атомізаторів звичайно на кілька порядків нижче. Для підвищення ефективності атомізації в полум'я останнім часом застосовують спосіб прямого уведення розчину проби в атомізатор (полум'яно-інжекційна техніка).

Селективність. ЕТА дозволяє безпосередньо в ході аналізу видалити із проби частину компонентів матриці. Внаслідок цього вплив

сторонніх компонентів при електротермічній атомізації нижче, ніж при полум'яній.

Спектральні перешкоди

В оптичній атомній спектроскопії ймовірність накладення ліній окремих елементів незрівнянно менше, ніж у молекулярної, оскільки атомні спектри складаються з дуже вузьких ліній. Особливо мала така ймовірність в атомно-абсорбційній спектроскопії, тому що атомні спектри поглинання набагато бідніше лініями, чим спектри випускнення. Головними причинами спектральних перешкод в атомній абсорбції є випускання й поглинання фону.

Випромінювання фону. Атомізатор, будучи джерелом високої температури, має власне випромінювання – у тому числі й при довжині хвилі виміру. Воно обумовлено термічним збудженням атомів речовини, що визначається, а також світінням нагрітих макрочасток, неминуче присутніх в атомізаторі. Випромінювання фону призводить до завищення величини світлового потоку I на виході із атомізатора й, отже, до заниження вимірюваного значення оптичної густини (A).

Поглинання фону – молекулярна абсорбція. Поряд з вільними атомами, у газовій фазі атомізатора часто присутні молекули – CO, CN, OH, C₂ і т. д., а також макроскопічні частки (пил, сажа й т. д.).

Багато матриць містять галогенвмісні солі в порівняно високих концентраціях. Будучи летучими, в атомізаторі ці солі утворюють молекулярні пари й можлива поява молекулярної абсорбції. На відміну від атомів, молекули мають широкосмугові спектри поглинання, що накладаються на лінії поглинання атомів.

Молекулярні спектри містять смуги шириною порядку десятків нм, а абсорбція солей, що містять галогени лужних металів різко зростає в глибокій ультрафіолетовій області спектра (нижче 220 нм). Таким чином, молекулярна абсорбція представляє серйозну проблему при аналізі елементів, що мають резонансні лінії в області менш 220 нм, особливо в матрицях, що містять солі галогенів лужних металів. У число таких елементів входять багато токсичних важких металів, такі як свинець, кадмій і миш'як у біологічних і екологічних пробах, наприклад, у природних водах, промислових викидах і біологічних рідинах. Таке поглинання фону називається неселективним; воно особливо велике при використанні електротермічних атомізаторів і призводить до завищення вимірюваного сигналу.

Розсіювання. Деякі матриці в атомізаторі повністю не випаровуються, а утворюють дрібні частки. Вони розсіюють світло від дже-

рела, у результаті на детектор надходить менший сигнал, і результати аналізу стають завищеними. Кількість розсіяного випромінювання сильно залежить як від довжини хвилі, так і від розміру присутніх часток, і помітно збільшується в області низьких довжин хвиль. Таким чином, фонове розсіявання представляє проблему для тих же елементів, що мають резонансні лінії в області менш 220 нм, і залежить як від загального вмісту розчинених речовин, так і від їх природи – при аналізі тугоплавких металів і елементів, що утворюють стабільні оксиди (наприклад, лужноземельні метали) виникає більше складностей.

Структурна абсорбція. Під час аналізу компоненти матриці атомізуються і їх спектри абсорбції можуть містити лінії, близькі до резонансної лінії аналізованого елемента. Випадки накладення спектральних ліній є досить рідкими, але ситуація, коли лінії абсорбції компонентів матриці попадають у діапазон довжин хвиль, що вирізує монохроматор, можлива. Через завищені значення оптичної густини необхідно проводити вирахування фону, щоб одержати дійсне значення сигналу елемента, що визначають.

Інструментальні методи корекції фонові абсорбції зводяться до здійснення як мінімум двох роздільних вимірів абсорбції проби. Один вимір – звичайний вимір атомної абсорбції на резонансній лінії елемента, за допомогою якого одержують загальну (суму атомної й фонові) абсорбцію. Другий вимір виробляється при погашенні абсорбції атомів елемента так, щоб усунути вплив останньої на фонову абсорбцію. При цьому одержують внесок фонові абсорбції в чистому виді. Всі методи корекції фону засновані на цьому принципі й розрізняються лише способами погашення атомного сигналу й частотою, при якій проводяться виміри.

У цей час для вирахування фону в серійних приладах використовують три методи: метод дейтерієвої лампи (або метод суцільного середовища), метод Смита-Хифтьє і метод, заснований на ефекті Зеемана.

Дейтерієва корекція фонові поглинання (метод суцільного середовища). При використанні методу суцільного середовища другий (фоновий) вимір здійснюють за допомогою джерела, що має безперервний спектр, звичайно, дейтерієвої лампи. Інтенсивність випромінювання таких ламп практично не залежить від довжини хвилі усередині смуги пропускання монохроматора, тобто в діапазоні шириною близько 1 нм, і таким чином, повністю «заповнює» цю смугу. Ширина лінії атомної абсорбції досліджуваного елемента становить

біля 0,002 нм, таким чином, часткою поглиненого безперервного спектра джерела атомами елемента можна знехтувати.

Фонова абсорбція є явищем широкосмуговим й також практично не залежить від довжини хвилі усередині смуги пропущення монохроматора. Таким чином, за допомогою джерела безперервного випромінювання буде обмірювана тільки абсорбція фону. Зазначеним методом вдається компенсувати поглинання фону до 0,2 одиниці оптичної щільності.

Правильно спроектована система корекції фонового поглинання методом суцільного середовища дає можливість вирішити більшість неспецифічних проблем методу при атомізації як у полум'ї, так і в печі. Помилки зберігаються тільки в тому випадку, якщо фонова абсорбція не є незалежною від довжини хвилі випромінювання усередині смуги пропущення монохроматора, або у випадках прямого спектрального накладання лінії абсорбції аналізованого елемента й вузької смуги абсорбції компонентів матриці.

Випромінювання більшості найпоширеніших джерел суцільного випромінювання, таких як дейтерієві дугові лампи, перебуває в ультрафіолетовій області спектра, нижче 350 нм. Таким чином, корекція фонового поглинання у видимій області виявляється неможливою, якщо не використати додаткові джерела. Однак, в основному фонова абсорбція спостерігається в ультрафіолетовій області спектра – молекулярна абсорбція й абсорбція розсіювання при довжинах хвиль більше 350 нм дуже мала і не є серйозним практичним обмеженням.

Метод корекції фонового поглинання за методом Сміта-Хіфтьє. У даному методі для виміру фонової абсорбції як джерело широкосмугового випромінювання використовується не окреме джерело, а сама лампа з порожнистим катодом. Для одержання вузькосмугового випромінювання, необхідного для аналізу, на лампу з порожнистим катодом подається струм до 25 мА. Якщо струм збільшується до декількох сотень міліампер, лінії емісії розширюються і відбувається їх самопоглинання. У таких умовах атом поглинає лише вузьку частину випромінювання, у той час як фонове поглинання відбувається як звичайне. Таким чином, виміри, зроблені при високій щільності струму, будуть засновані на неспецифічній абсорбції.

У підсумку, лампа з порожнистим катодом працює в імпульсному режимі: при низьких значеннях струму вимірюється атомна абсорбція, при високих – сигнал фонової абсорбції. Далі другий сигнал ав-

томатично віднімається з першого, і виходить скореговане значення атомної абсорбції.

Метод по самопоглинанню дозволяє провести корекцію фону у всьому діапазоні довжин хвиль спектрометра. Хоча відбувається розширення емісійної лінії під час високострумового імпульсу, вона не «заповнює» смугу пропускання монохроматора так, як це робить джерело суцільного середовища. Метод дозволяє в деяких випадках вирішити проблему структурного фону, хоча у випадку прямого накладення ліній він неспроможний.

Метод Зеємана. Ще один спосіб корекції фонового поглинання заснований на ефекті Зеємана. Джерело випромінювання або атомізатор поміщають між полюсами сильного електромагніта. Вплив магнітного поля на спектр абсорбції вільних атомів має складний характер, але основний ефект – розщеплення однієї вузької лінії на кілька ліній, розташованих поблизу довжини хвилі вихідної (рис. 4.5). Таким чином, при накладенні магнітного поля лінії випускання й поглинання вільних атомів зміщуються, а положення смуг компонентів фону залишається практично без зміни. Якщо використовується досить сильне поле, то зсув великий; у цьому випадку можна вважати, що при довжині хвилі випромінювання лампи з порожнистим катодом практично не поглинають вільні атоми.

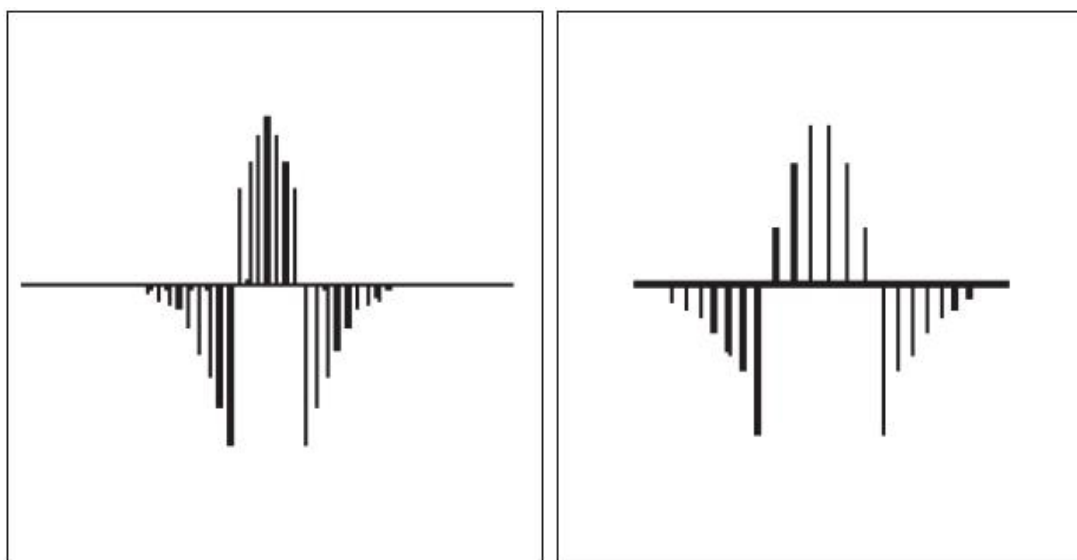


Рис. 4.5. Приклади Зеємановського розщеплення атомних ліній

Більше того, розщеплені лінії поляризуються в напрямку, паралельному або перпендикулярному магнітному полю. Обмірюване в цих умовах значення сигналу являє собою чисту абсорбцію фону. Під час відсутності поля абсорбція являє собою суму оптичної густини

фону й атомної пари. Вимірюючи величини сигналів абсорбції при імпульсному режимі магнітного поля, можна по різниці знайти скореговане значення атомної абсорбції. Зеємановська корекція дозволяє компенсувати поглинання фону до 1-2 одиниць оптичної густини.

4.4. Практичне застосування атомно-абсорбційної спектроскопії

Атомно-абсорбційна спектроскопія (ААС) – високочутливий метод кількісного визначення металів і деяких неметалів. Резонансні лінії неметалів звичайно лежать в області спектра нижче 200 нм, що обмежує застосування звичайних спектрофотометрів з полум'яними атомізаторами для їх визначення. У той же час існують способи непрямого визначення неметалів по величині поглинання молекулярних смуг.

Для багатьох елементів межі виявлення даним методом у полум'яному варіанті, лежать в інтервалі 1-30 мкг/мл. Відповідні значення при використанні електротермічних атомізаторів становлять від 0,00005 до 0,01 мкг/мл, тому що об'єм проби в електротермічній ААС становить усього 10-200 мкл. Абсолютні значення меж виявлення при цьому становлять 10^{-11} - 10^{-14} г.

При стабільній роботі джерела випромінювання й розпилювача, постійній температурі полум'я (або графітової кювети) і постійному тиску сигнал абсорбції прямо пропорційний концентрації обумовленого елемента. Тому для кількісного аналізу використовують метод градуйованого графіка й метод додатків. На результати визначення впливають таки ж перешкоди, що й в емісійних методах.

У цілому полум'яні атомно-абсорбційний і атомно-емісійний методи по чутливості доповнюють один одного. У порівнянні з АЕС результати атомно-абсорбційного визначення в меншому ступені залежать від температури. Наприклад, при 2500 К при зміні в 20 К число незбуджених атомів натрію міняється всього на 0,02% (у той час як число збуджених атомів приблизно на 8%). Важливим достоїнством методу ААС є висока вибірковість, оскільки число ліній у спектрі невелике й практично відсутнє накладення аналітичних ліній. Метод ААС є експресним, добре відтворюється, погрішність результатів не перевищує 1-4%.

До недоліків методу ААС можна віднести труднощі здійснення багатоелементного аналізу, оскільки для кожного елемента потрібне своє джерело випромінювання. Діапазон концентрацій, що визначають, істотно вужче, ніж в інших методах атомної спектроскопії. Ме-

тод в основному придатний для аналізу розчинів. Труднощі можуть виникнути й при визначенні методом ААС із електротермічною атомізацією дуже малих кількостей елементів у матрицях складної сполуки. У подібних випадках для одержання правильних результатів необхідне сполучення ААС із хімічними методами підготовки проб. Наприклад, його часто використовують у поєднанні з попереднім розділенням і концентруванням екстракцією, дистиляцією, іонним обміном, хроматографією. У ряді випадків це дозволяє визначати деякі неметали та органічні сполуки непрямим способом.

Метод атомно-абсорбційної спектрометрії застосовують в аналізі практично будь-якого технічного або природного об'єкту. Сучасні методики визначення дозволяють визначити вміст майже 70 елементів Періодичної системи. З технічних об'єктів аналізують метали, сплави, продукти гідрометалургійної переробки руд і так далі. Наприклад, в золоті визначають вміст срібла, свинцю і міді, в ґрунтах, добривах, рослинах – цинка, заліза, магнію, міді та інших елементів. Даний метод часто використовують в клінічних і різних біологічних аналізах (кров, сироватка крові та інші) на визначення свинцю, ртуті і вісмуту. Наприклад, методом прямого аналізу без попереднього концентрування були зроблені визначення кадмію, хрому, талія і свинцю в крові (при вмісті не менше 10^{-4} %).

Метод широко використовують для аналізу природних, стічних і промислових вод. Він дуже корисний для дослідження річкової та морської води, для аналізу атмосферних опадів, тому викликає великий інтерес у екологів.

Методи атомно-абсорбційного аналізу застосовують також для виміру деяких фізичних і фізико-хімічних величин, наприклад, коефіцієнтів дифузії атомів в газах, температур газового середовища, теплоти випару елементів, для вивчення спектрів молекул, дослідження процесів, пов'язаних з випаром і дисоціацією сполук.

Питання для самопідготовки до модульного контролю

1. Вкажіть, який з перерахованих виразів характеризує зв'язок між коефіцієнтом пропускання в % і оптичною густиною.
2. Який чинник не впливає на величину молярного коефіцієнта поглинання (МКП)?
3. У яких одиницях виражається МКП, якщо концентрація виражена в г/дм³?
4. Вкажіть, в яких випадках зберігається лінійна залежність оптичної густини від концентрації.
5. Співвіднесіть вузли приладів, вживаних по світлопоглинанню їх призначенню.
6. В якому інтервалі електромагнітного випромінювання отримують спектри в інфрачервоній спектроскопії?
7. Яке титрування необхідно використовувати, коли жоден з компонентів не поглинає світло в доступній області спектру?
8. Намалюйте криву фотометричного титрування, якщо поглинання здійснюється продуктом реакції, а реагент і визначувана речовина не поглинають світло.
9. Чим визначається інтенсивність поглинання електромагнітного випромінювання речовиною?
10. Що характеризує індивідуальність речовини в процесі поглинання?
11. Вкажіть фізичний сенс величини МКП.
12. Що є основною характеристикою величини світлопоглинання при заданій довжині хвилі?
13. Назвіть основну причину обмеження вживання методу спектрофотометрії для визначення великих кількостей речовин.
14. У якому випадку тангенс кута нахилу градусованого графіка в методі спектрофотометрії буде найбільшим?
15. Як залежить величина МКП для систем, що мають вузькі смуги поглинання, від монохроматичності випромінювання?
16. Якій вимозі повинен відповідати реагент, використовуваний при визначенні спектрофотометрії?
17. Яке відношення називають оптичною густиною?
18. Яка величина називається пропусканням?
19. Який розчин слід взяти за розчин порівняння при вимірі спектрофотометрії, якщо реагент при вибраній довжині хвилі не поглинає?
20. Яку величину використовують для відносної порівняльної характеристики чутливості фотометричної реакції?

21. Яке з приведених рівнянь є математичним записом основного закону світлопоглинання?
22. Чому пропорційний тангенс кута нахилу прямої залежності величини A від Z і за яких умов?
23. Який з варіантів диференційного методу може бути використаний при недотриманні основного закону світлопоглинання?
24. Що використовують як розчин порівняння в диференційному методі при дотриманні основного закону світлопоглинання?
25. Що використовують як розчин порівняння в диференційному методі при недотриманні основного закону світлопоглинання?
26. У якому з приведених способів розрахунку концентрації не потрібне дотримання основного закону світлопоглинання?
27. Що є критерієм дотримання основного закону світлопоглинання?
28. Що не можна використовувати як монохроматор в спектрофотометрах?
29. Яку функцію виконує диспергуючий елемент в спектрофотометрі?
30. У якій області спектру доцільно використовувати кварцову оптику?
31. На чому засновані кінетичні методи аналізу?
32. Яка з вказаних фізико-хімічних величин має властивість адитивності?
33. Які методи аналізу слід застосовувати, якщо аналізований об'єкт в ході аналізу не повинен піддаватися руйнуванню?
34. Методи емісійного спектрального аналізу засновані на вимірі довжини хвилі, інтенсивності і інших характеристиках світла, що випромінюється атомами в газоподібному, в рідкому або в твердому стані. Вкажіть відповідь.
35. Як визначають точку стехіометричності у фізико-хімічних методах титрування?
36. Точність методу – це мінімальна концентрація, яку можна визначити даним методом, відносна погрішність визначення або максимальна концентрація, яку можна визначити?
37. Фізико-хімічні методи аналізу засновані на залежності фізико-хімічної властивості речовини (аналітичного сигналу) від
38. Фізико-хімічні методи аналізу в порівнянні з хімічними методами аналізу дозволяють підвищити межу виявлення, понизити межу виявлення або понизити погрішність визначень при великих концентраціях досліджуваних зразків. Знайдіть відповідь.

39. Чутливість методу – це відносна погрішність визначення, мінімальна концентрація, яку можна визначити даним методом або максимальна концентрація, яку можна визначити даним методом. Вкажіть правильну відповідь.
40. Як вибрати ефективну довжину хвилі для аналізу розчину однієї речовини, що поглинає світло?
41. Як визначають еквівалентний об'єм по кривій фотометричного титрування?
42. Яка залежність не носить лінійний характер?
43. Який вузол фотометричної установки називається монохроматором?
44. При якій величині оптичної щільності досягається найбільша точність вимірів?
45. Які розчини можна проаналізувати фотометричним методом?
46. Які розчини не можна проаналізувати за допомогою фотоколориметра?
47. Чим визначається товщина поглинаючого шару при фотометруванні?
48. Коли при фотометричному аналізі використовують метод добавок?
49. Для чого призначений фотоколориметр?
50. Що таке точність фотометричного методу?
51. Для чого застосовують окиснювально-відновні реакції і реакції утворення комплексів у фотометричних методах аналізу?
52. Оптична густина – це
53. Фоновий розчин, або розчин порівняння, це розчин
54. Яка величина характеризує чутливість фотометричного методу для даної аналізованої речовини?
55. Яка величина дорівнює відношенню інтенсивності світла, що пройшло через розчин, до інтенсивності світла, проникного через розчинник?
56. Яка величина в рівнянні закону Бугера-Ламберта-Бера залежить від концентрації досліджуваного розчину?
57. Фотометричне титрування – це титрування, при якому... .
58. Як зміниться оптична густина при розбавленні аналізованого розчину в 2 рази?
59. У якому випадку оптична щільність двокомпонентної суміші дорівнює оптичній щільності лише одного з компонентної суміші?
60. Для якої з двох речовин фотоколориметричний метод володіє більшим чутливістю?

61. Як зміниться оптична густина при збільшенні товщини світлопоглинального шару в 3 рази?
62. Чутливість фотометричного методу – це
63. Коли компоненти багатоконпонентної системи можуть бути визначені фотометричним методом по значеннях оптичної густини незалежно один від одного?
64. Як вести дослідження суміші декількох компонентів, якщо їх спектри перетинаються?
65. Кювети якої товщини зазвичай використовуються для фотометрування розчинів?
66. Як підготувати досліджуваній розчин до фотометричного визначення, якщо аналізована речовина в ньому не поглинає світлове випромінювання у видимій області?
67. Як зміниться молярний коефіцієнт світлопоглинання при збільшенні концентрації аналізованого розчину в 2 рази?
68. Який метод застосовують для аналізу інтенсивно забарвлених розчинів?
69. Яку величину вимірюють за допомогою фотоколориметра?
70. Що є обмеженням застосовності фотометричного методу молярних коефіцієнтів світлопоглинання?
71. У яких координатах слід побудувати графік, щоб визначити ефективну довжину хвилі для фотометрування досліджуваного розчину?
72. Ефективна довжина хвилі – це довжина хвилі, при якій
73. На чому засновані кількісні методи спектроскопії абсорбції?
74. Як слід змінити товщину світлопоглинального шару, якщо при вимірі оптична густина перевищує максимальне значення на шкалі приладу?
75. За яких умов молярний коефіцієнт світлопоглинання чисельно дорівнює оптичній густині?
76. Від чого залежить молярний коефіцієнт світлопоглинання?
77. Оптична густина розчину, що містить декілька світлопоглинальних речовин, володіє властивістю адитивності. Що це означає?
78. На якому явищі засновані фотометричні методи аналізу?
79. Пропускання – це
80. Що таке стандартний розчин у фотометричному методі градуйованого графіка?
81. Яка величина зміниться в рівнянні закону Бугера-Ламберта-Бера при зміні довжини хвилі фотометрування?
82. У якій області довжин хвиль виконується фотометричний аналіз?

83. Що таке люмінесценція?
84. Чи є люмінесценція рівноважним процесом?
85. До якої з приведених класифікацій відносяться терміни: фотолюмінесценція, хемілюмінесценція, катодолюмінесценція?
86. Який вигляд люмінесценції зазвичай використовують в аналітичній хімії?
87. Що таке спектр флуоресценції?
88. Що є спектром збудження і що він характеризує?
89. Який з приведених виразів характеризує енергетичний вихід флуоресценції?
90. Який з приведених виразів характеризує квантовий вихід флуоресценції?
91. Яка з характеристик люмінесценції залежить від довжини хвилі збуджуючого світла?
92. Що характеризує вихід флуоресценції?
93. Яке з приведених формулювань виражає закон Стокса_Ломмеля?
94. Яка з приведених залежностей є математичним вираженням правила дзеркальної симетрії?
95. Чи залежить інтенсивність люмінесценції від температури?
96. Як міняється інтенсивність люмінесценції більшості речовин з пониженням температури?
97. Що таке активатори?
98. При якому типі свічення не дотримується правило дзеркальної симетрії Льовшина?
99. У чому відмінність у швидкій і сповільненій флуоресценції?
100. Який з перерахованих чинників не впливає на квантовий вихід флуоресценції?
101. Які методи корегування фонового поглинання існують в методах атомної абсорбції?
102. Практичне застосування емісійних та абсорбційних методів в аналізі.
103. Порівняйте полум'яний та електротермічний способи атомізації.
104. Які процеси відбуваються при полум'яній атомній абсорбції?
105. Принципова схема атомно-абсорбційного спектрофотометра.
106. Яким рівнянням описується зв'язок між інтенсивністю спектральної лінії та концентрацією речовини, що визначають?
107. На чому заснований якісний атомно-емісійний спектральний аналіз?

Список рекомендованой літератури

1. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. В 2 т. Т. 1: учеб. для студ. учреждений высш. образования / [Ю. М. Глубоков и др.]; под ред. А. А. Ищенко. – 3-е изд., испр. – М.: Академия, 2012. – 352 с.
2. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. В 2 т. Т. 2: учеб. для студ. учреждений высш. образования / [Н. В. Алов и др.]; под ред. А. А. Ищенко. – 3-е изд., испр. – М.: «Академия», 2014. – 416 с.
3. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. В 2-х книгах: кн.2. – М.: Химия, 1990. – С.481–846.
4. Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. – М.: Мир, 1979. – Т.2. –340 с.
5. Чмиленко Ф. О., Коробова І. В., Сидорова Л. П. Сучасна аналітична хімія. Збірник задач, тестів і запитань з інструментальних методів аналізу. – Д. : Вид-во Дніпропетр. ун-ту, 2004. – 360 с.
6. Золотов Ю. А. Основы аналитической химии. //в 2-х томах. – М.: Химия, 2003. – 745 с.
7. Ляликов Ю. С. Физико-химические методы анализа.– М.:Химия, 1974. –587 с.
8. Практическое руководство по физико-химическим методам анализа/ Под ред. И. П. Алимарина, В. М. Иванова. – М.: Изд-во МГУ, 1987. – 208 с.
9. Петрухин О. М. Практикум по физико-химическим методам анализа. – М. : Химия. – 1987. – 248 с.
10. Юинг Г. Инструментальные методы химического анализа. – 5-е изд. – М. : Мир, 1989. – 608 с.
11. Алесковский В. Б. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство:Учеб. Пособие для вузов. – Л.:Химия, 1988. – 376 с.
12. Аналітична хімія. Фізико-хімічні методи аналізу. Самостійна робота. / Укл.: С. Д. Белкіна – Рубіжне: РФ СНУ, 2002. – 23 с.
13. Дорохова Є. М., Прохорова Г. В. Задачі та запитання з аналітичної хімії. – Київ : Київський університет, 2001. – 280 с.
14. Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач: пособие для вузов / В. П. Васильев, Л. А. Кочергина, Т. Д. Орлова; под ред. В. П. Васильева. – 3-е изд. – М. : Дрофа, 2004. – 318 с.
15. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. – 6-е изд. – М. : Химия, 1989. – 448 с.

16. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. – Л. : Химия, 1983. – 144 с.
17. Васильев В. П. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. – М. : Высшая школа, 1989. – Т. 2. – 384 с.
18. Карякин А. В., Грибовская И. Ф. Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод. – М. : Химия, 1987. – 304 с.
19. Кельнер Р., Мерме Ж.–М., Отто М., Видмер Г. М. Аналитическая химия. Проблемы и подходы / Analytical Chemistry. The Approved Text to the FECS Curriculum Analytical Chemistry. – М. : Мир, 2004. – Т. 2. – С. 39–56. – 768 с.
20. Пупышев А. А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. – М. : Техносфера, 2009. – 784 с.

Для нотаток

Навчальне видання

**Чеботарьов Олександр Миколайович
Топоров Сергій Васильович**

АНАЛІТИЧНА ХІМІЯ

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

ЧАСТИНА II. ОПТИЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ

МЕТОДИЧНИЙ ПОСІБНИК
для самостійної роботи
студентів хімічного факультету

За редакцією авторів

Підп. до друку 2017. Формат 60×84/16.
Ум. друк. арк. 4,99 Тираж 25.
Зам. № 1601.

Видавець і виготовлювач

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.
Україна, 65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12
Тел.: (048) 723-28-39. E-mail: druk@onu.edu.ua