

## Лекція 2.1

### Спектральні методи

#### План

1. Закони поглинання світла
2. Вимоги до кольорових реакцій

#### 1. Закони поглинання світла

Оптичні методи аналізу ґрунтуються на взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням. Це випромінювання характеризується довжиною хвилі  $\lambda$ , відповідною енергією  $E$  і частотою випромінювання  $\nu$ .

Характеристику спектра електромагнітного випромінювання і процесів, що відбуваються в результаті поглинання чи випромінювання світла речовиною, наведено в табл.

Ділянки електромагнітного спектра

Спектральна ділянка	Довжина хвилі $\lambda$ , нм	Енергія $E$ , еВ	Процеси, що відбуваються внаслідок поглинання світла
Ультрафіолетова: вакуумна	100-200	-	Електронні переходи
ближня	200-350	100-10	Електронні переходи
Видима	350-800	10-1	Електронні переходи
Інфрачервона: ближня	800-1500	1-0,01	Коливання молекул
дальня	$1,5 \cdot 10^3 - 10^6$	1-0,01	Обертання молекул

Як видно з наведеного електромагнітного спектра випромінювання, для збудження обертальних і коливальних рівнів молекули достатньо найменшої енергії випромінювання дальньої інфрачервоної ділянки спектра.

Збудження ж електронних рівнів молекули відбувається під дією видимої та ультрафіолетової ділянок спектра, тобто за рахунок випромінювання з енергією близько 10-100 еВ. Зміна електронних рівнів молекул супроводжується також зміною її коливальної й обертальної енергії, тому при поглинанні молекулою ультрафіолетового випромінювання високої енергії спектр поглинання складається з широких смуг. Практично спектр поглинання, що відображає графічну залежність величини поглинання від довжини хвилі, можна дістати, якщо на шляху електромагнітного випромінювання помістити речовину, що поглинає промені певних довжин хвиль.

Основні закони поглинання (наприклад, закон Бугера-Ламберта) установлюють зв'язок електромагнітного випромінювання з довжиною поглинаючого шару. Згідно із законом Бугера-Ламберта.

$$I_l = I_0 \cdot 10^{-kl}$$

$$\lg \frac{I_0}{I_l} = kl, \quad (2)$$

де  $I_0, I_l$  - інтенсивність потоку монохроматичного випромінювання, що падає, та того, що пройшло через розчин, відповідно;  $l$  - товщина поглинального шару;  $k$  - коефіцієнт поглинання.

Закон Бера відображає зв'язок між інтенсивністю поглинання і концентрацією речовини:

$$k = \epsilon C, \quad (3)$$

де  $\epsilon$  - коефіцієнт пропорційності,  $C$  - концентрація речовини в розчині.

Об'єднаний закон Бугера – Ламберта – Бера записується так:

$$I_{\ell} = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \ell C} \quad (4)$$

або

$$\lg \frac{I_0}{I_{\ell}} = A = \varepsilon \ell C. \quad (5)$$

де  $\varepsilon$  - молярний коефіцієнт поглинання, якщо концентрація речовини виражена в молях на літр, а товщина поглинального шару - у сантиметрах.

Величина  $\lg \frac{I_0}{I_{\ell}}$  називається оптичною густиною розчину ( $A$ ), а відношення  $I_{\ell}/I_0$  - пропусканням ( $T$ ) розчину.

Якщо  $T$  виражено у відсотках, то  $A$  і  $T$  зв'язані між собою співвідношенням

$$A = 2 - \lg T. \quad (6)$$

Закон адитивності констатує, що для даної довжини хвилі оптична густина суміші компонентів, які не взаємодіють між собою, дорівнює сумі оптичних густин окремих компонентів з тією ж довжиною хвилі:

$$A_{\text{сум}} = \sum_{i=1}^{i=n} A_i = \sum_{i=1}^{i=n} \varepsilon_i C_i \ell. \quad (7)$$

Спектрофотометрія (молекулярна адсорбційна спектроскопія) заснована на вибіркового поглинанні електромагнітного випромінювання однорідними нерозсіюючими системами. Вимірюючи поглинання такої системи випромінювання різноманітних довжин хвиль, можна отримати спектр поглинання, тобто залежність поглинання від довжини хвилі. Спектр

поглинання – це якісна характеристика речовини. За характером спектра поглинання ( особливо в інфрачервоній області ) можна ідентифікувати речовини.

Кількість поглинутої енергії пропорційна концентрації поглинаючої речовини в розчині та товщі поглинаємого прошарку. Ця залежність виражається законом Бугера – Ламберта – Бера:

$$A = \epsilon l c,$$

де  $A$  – оптична густина,  $l$  – товщина прошарку,  $c$  – концентрація,  $\epsilon$  – молярний коефіцієнт поглинання ( $\epsilon = A$  при  $l = 1$  см, та  $c = 1$  моль/л).

Оптична густина – вимірювана речовина у спектрофотометрії, вона являє собою логарифм відношення інтенсивностей падаючого та пройшовшого крізь поглинальну систему випромінювання . Величина  $\epsilon$  слугує характеристикою чуттєвості: чим більше  $\epsilon$ , тим меншу кількість речовини можна визначити. Аква-йони металів та більшості аніонів слабо поглинають випромінювання видимої області спектра ( $\epsilon = 10-10000$ ), тому їх зазвичай переводять шляхом хімічної реакції в більш інтенсивно поглинальну сполуку (як правило, комплексні, особливо з органічними лігандами), а потім проводять вимірювання. Багато органічних речовин (гормони, амінокислоти) інтенсивно поглинають в ультрафіолетовій області спектра сполуки з широкою смугою поглинання ( при проведенні серійних аналізів ).

Спектрофотометри здебільшого використовують для вивчення систем та у деяких випадках ( для сполук з вузькою межею поглинання) для визначення концентрації. Визначаємі концентрації-  $10^{-5}$  -  $10^{-4}$  М похибок складає декілька відсотків.

## **2. Вимоги до кольорових реакцій**

В основі колориметрії лежать реакції утворення або руйнування сполук, здатних поглинати світло у видимій ділянці спектра.

Необхідною умовою застосування цього методу для аналізу безбарвних речовин у видимій ділянці спектра є переведення їх у безбарвні сполуки. З цією метою застосовують різні хімічні реакції – окиснення, відновлення, комплексоутворення тощо.

Усі кольорові реакції, які застосовують у фотометрії, повинні відповідати таким вимогам:

- 1) утворення забарвленої сполуки має відбуватися з великою швидкістю;
- 2) одержана сполука повинна мати сталий склад і достатньо інтенсивне забарвлення;
- 3) забарвлення має бути стійким і не руйнуватися під дією світла;
- 4) інтенсивність забарвлення розчинну має підпорядковуватися закону Бугера-Ламберта-Бера.

Під час приготування забарвлених розчинів для фотометричних вимірювань слід дотримуватися таких правил:

1. До стандартного і досліджуваного розчинів додають однакові реактиви в тій самій послідовності і однакових кількостях.
2. Забарвлені розчини, як стандартний, так і досліджуваний, готують одночасно.
3. Об'єми стандартного і досліджуваного розчинів мають бути однаковими.
4. Забарвлення досліджуваного і стандартного розчинів порівнюють за однакових умов.

Залежно від способу вимірювання інтенсивності поглинання світла забарвленими сполуками методи фотометричного аналізу поділяють на дві групи: візуальні (колориметричні) та фотоелектроколориметричні.

У колориметрії порівняння інтенсивності забарвлення стандартного та досліджуваного розчинів здійснюють шляхом зміни концентрації (методи стандартних серій, розбавлення та колориметричного титрування), товщини шару розчинів (метод зрівнювання) або інтенсивності світлового потоку

(метод діаграм). Однак слід зазначити, що візуальну колориметрію нині практично не використовують, вона має лише теоретичне та історичне значення.