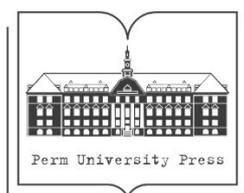


МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Ю. Б. Ельчищева

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

*Допущено методическим советом
Пермского государственного национального
исследовательского университета в качестве
учебного пособия для студентов, обучающихся
по направлениям подготовки бакалавров и магистров «Химия»
и по специальности «Фундаментальная и прикладная химия»*



Пермь 2023

УДК 543.42(075.8)

ББК 24.46я73

E591

Ельчищева Ю. Б.

E591 Спектрофотометрические методы анализа [Электронный ресурс] : учебное пособие / Ю. Б. Ельчищева ; Пермский государственный национальный исследовательский университет. – Электронные данные. – Пермь, 2023. – 4,91 Мб ; 188 с. – Режим доступа: <http://www.psu.ru/files/docs/science/books/uchebnie-posobiya/Elchishcheva-Spektrofotometricheskie-metody-analiza.pdf>. – Заглавие с экрана.

ISBN 978-5-7944-3981-6

В теоретической части учебного пособия излагаются основные положения молекулярно-абсорбционного метода анализа, даны термины и определения, приведены расчеты результатов и математическая обработка данных. Предложены вопросы и типовые задачи для самостоятельной подготовки студентов. Представлены лабораторные работы по спектрофотометрическому методу анализа для студентов 3 курса дневной формы обучения, осваивающих дисциплину «Аналитическая химия. Инструментальные методы анализа» и магистров, осваивающих дисциплину «Спектрофотометрические методы анализа».

УДК 543.42(075.8)

ББК 24.46я73

*Издается по решению ученого совета химического факультета
Пермского государственного национального исследовательского университета*

Рецензенты: кафедра аналитической химии ПГФА Минздрава России (зав. кафедрой, д-р фарм. наук, профессор **Е. В. Вихарева**);
зав. лабораторией органических комплексообразующих реагентов ИТХ УрО РАН, канд. хим. наук, доцент **Л. Г. Чеканова**

ISBN 978-5-7944-3981-6

© ПГНИУ, 2023

© Ельчищева Ю. Б., 2023

Оглавление

Предисловие	5
Волновые и корпускулярные характеристики электромагнитного излучения	6
Классификация спектроскопических методов	7
Особенности и преимущества спектрофотометрического метода анализа (молекулярная абсорбционная спектроскопия)	8
Величины, характеризующие прохождение излучения через вещество	10
Основные законы поглощения и фотометрические величины	11
Причины отклонения от закона Бугера–Ламберта–Бера	16
Спектрофотометрическая реакция	20
Взаимодействие вещества с электромагнитным излучением. Характер электронных спектров поглощения	23
Спектры поглощения	27
Влияние строения и среды на УФ-спектры поглощения	29
Характеристика ультрафиолетового и видимого электромагнитного излучения. Электронные переходы в молекулах органических соединений и комплексных соединений	33
Типы окрашенных соединений	48
Влияние кислотности среды на спектрофотометрические определения	62
Аппаратурное оформление спектрофотометрического анализа	66
Методы определения содержания вещества в спектрофотометрии	74
Методы абсолютной спектрофотометрии	75
Метод дифференциальной спектрофотометрии	79
Спектрофотометрическое титрование	82
Производная спектрофотометрия	88
Двухволновая спектрофотометрия	90
Спектрофотометрический анализ по спектрам отражения	91
Экстракционно-фотометрический метод	92
Анализ многокомпонентных систем	94
Спектрофотометрический анализ растворов реагентов и комплексных соединений	97
Исследование кислотно-основных равновесий органических реагентов. Расчет констант диссоциации органических реагентов	97

Спектрофотометрический анализ растворов окрашенных комплексных соединений.....	102
Определение состава комплексных соединений	103
Определение прочности и молярных коэффициентов светопоглощения окрашенных соединений	114
Устранение влияния ионов, препятствующих спектрофотометрическому анализу	120
Отделение мешающих ионов.	
Методы разделения и концентрирования	120
Устранение влияния посторонних ионов химическими методами без их отделения (маскирование)	128
Спектрофотометрические приемы устранения влияния мешающих ионов	131
Влияние анионов	131
Метрологические и аналитические характеристики спектрофотометрического метода анализа	132
Лабораторные работы по спектрофотометрическим методам анализа	143
Задачи по спектрофотометрическому анализу	176
Контрольные вопросы по дисциплине «Спектрофотометрические методы анализа»	182
Список используемой литературы	186

Предисловие

Метод молекулярно-абсорбционной спектроскопии (МАС) в УФ- и видимой областях спектра обычно называют спектрофотометрией. Он основан на избирательном поглощении электромагнитного излучения видимого и ультрафиолетового диапазона длин волн нерассеивающими системами – растворами, газами и тонкими пленками твердых веществ.

Абсорбционный спектральный анализ в настоящее время является одним из самых распространенных методов аналитического контроля в химической промышленности, металлургии, медицине, биологии, сельском хозяйстве, мониторинге окружающей среды и других областях науки и народного хозяйства. Такое распространение данного метода связано с доступностью средств измерения, возможностью полной автоматизации анализа, широкими пределами определяемых концентраций и малой погрешностью метода.

Спектрофотометрические методы анализа студенты изучают после освоения теоретического курса «Аналитическая химия», а также после выполнения лабораторного практикума по химическим методам анализа. Учебное пособие поможет закрепить и углубить полученные знания по данному разделу. По результатам проделанной лабораторной работы студенты составляют отчет.

В пособии рассматривается молекулярно-абсорбционная спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, а также ее практическое применение. Более подробно с теоретическими основами метода можно ознакомиться в приведенных литературных источниках.

Волновые и корпускулярные характеристики электромагнитного излучения

Спектроскопические методы анализа основаны на способности атомов и молекул вещества испускать, поглощать или рассеивать электромагнитное излучение, т.е. на *взаимодействии вещества с электромагнитным излучением*. Регистрируя испускание, поглощение или рассеяние электромагнитных волн анализируемой системой, получают совокупность сигналов, характеризующих ее качественный и количественный состав. С помощью спектроскопических методов решаются задачи атомного, изотопного, молекулярного, функционального и фазового анализа.

Характеристики электромагнитного излучения

Волновые свойства. Электромагнитную волну можно представить в виде двух переменных полей, перпендикулярных друг другу и к направлению движения волны. Электромагнитную волну можно охарактеризовать несколькими параметрами: длиной волны λ , частотой ν , или волновым числом \bar{V} , амплитудой a , скоростью c , интенсивностью I , мощностью P .

Длина волны есть расстояние между двумя вершинами волны. Основными единицами измерения длин волн служат в УФ и видимой области нанометры ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$), в ИК-области – микрометры ($1 \text{ мкм} = 10^3 \text{ нм}$). Длина волны зависит от показателя преломления среды, в которой излучение распространяется, т.к. длина волны непосредственно связана со скоростью распространения волн. Скорость распространения излучения в различных средах различна.

Частота излучения ν есть число колебаний в 1 секунду, она выражается отношением скорости распространения излучения (*скорости света*) c к длине волны:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (1)$$

Скорость света и длина волны должны рассматриваться для одной и той же среды, в которой распространяется излучение. Частота измеряется в обратных секундах (c^{-1}) или герцах ($1 \text{ Гц} = 1 \text{ c}^{-1}$).

Частота зависит только от природы источника излучения. Скорость же распространения электромагнитных волн, а, следовательно, и длина волны зависят также от свойств среды.

Волновое число $\bar{\nu}$ показывает, какое число длин волн приходится на 1 см пути излучения в вакууме и определяется соотношением $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$, где λ – длина волны в вакууме.

Размерность волновых чисел см^{-1} . С частотой волновое число связано соотношением $\nu = c \bar{\nu}$.

Амплитуда – максимальное значение вектора электрического поля.

Интенсивность – энергия излучения в 1 с, приходящаяся на единицу телесного угла; она пропорциональна квадрату амплитуды.

Мощность – энергия, переносимая излучением через некоторую поверхность за единицу времени.

Корпускулярные свойства. Излучение состоит из потока дискретных частиц (фотонов), движущихся со скоростью света. Фотон – материальная частица с определенными массой и импульсом, отклоняющаяся от прямолинейного пути под действием силы тяжести. Каждый фотон обладает энергией, связанной с его массой и частотой или длиной волны соотношениями:

$$E = mc^2 = h\nu \quad \text{или} \quad E = \frac{hc}{\lambda}. \quad (2)$$

Итак, каждый фотон можно при необходимости охарактеризовать частотой или энергией.

Классификация спектроскопических методов

Методы спектроскопии можно классифицировать по ряду признаков.

1. По типу оптических явлений различают *спектроскопию испускания, поглощения и рассеяния*. Спектроскопию испускания, в свою очередь, подразделяют на эмиссионную и люминесцентную.

2. В соответствии с диапазонами энергии электромагнитного излучения спектроскопию делят на следующие основные виды: γ -спектроскопию, рентгеновскую, оптическую спектроскопию (спектроскопия в УФ и видимой области, ИК-спектроскопия), радиоспектроскопию (микроволновая и радиочастотная спектроскопия).

3. По изучаемым объектам спектроскопию подразделяют:



Особенности и преимущества спектрофотометрического метода анализа (молекулярная абсорбционная спектроскопия)

Спектрофотометрия – метод количественного определения веществ, основанный на поглощении молекулами монохроматического излучения в ближней УФ, видимой и ближней ИК-областях спектра в диапазоне 190–1000 нм.

Фотоколориметрия – метод количественного определения веществ, основанный на поглощении молекулами полихроматического излучения в видимой части спектра в интервале 380–780 нм.

Спектрофотометрию и фотоколориметрию объединяют часто в *фотометрию*.

Спектрофотометрия широко применяется:

1) для установления связи между спектрами поглощения различных (жидких, твердых, реже газообразных) веществ и их химическим строением и составом;

2) для количественного определения различных веществ. Для количественного определения используют или непосредственное поглощение света раствором определяемого вещества (например, при анализе красителей, различных нефтяных фракций, некоторых неорганических веществ и т.д.) или чаще определяемый компонент переводят с помощью химических реакций в соединение, имеющее характерный спектр поглощения.

Аналитическая абсорбционная спектрофотометрия основана на тех же законах светопоглощения, что и фотоколориметрические методы, однако, в отличие от последних, в спектрофотометрии используется поглощение монохроматического света, т.е. света определенной длины волны. Вследствие особенностей аппаратуры спектрофотометрические методы анализа имеют следующие преимущества по сравнению с фотоколориметрическими методами.

1. Использование высокомонохроматизированных потоков электромагнитного излучения (ЭМИ) позволяет подробно изучать узкополосные спектры поглощения. Например, спектры поглощения аквакомплексов редкоземельных элементов (РЗЭ) и изменения в них под влиянием различных факторов (рН, концентрация и т.д.). А это значительно увеличивает чувствительность, точность и избирательность количественного определения.

2. Количественный анализ многокомпонентных систем (одновременное количественное определение нескольких элементов). В этом случае повышается избирательность определения.

3. Спектрофотометры позволяют работать не только с окрашенными растворами, которые поглощают свет в видимой области спектра (350–750 нм), но и с бесцветными для глаза растворами, которые поглощают излучение в ближней УФ (200–350 нм) или ближней ИК (750–1100 нм) областях спектра.

4. Количественное определение содержания элементов и органических веществ в широком интервале длин волн составляет от 190 до 1100 нм.

5. Спектрофотометрический метод дает возможность исследовать равновесия при изучении кислотно-основных свойств органических реагентов (определять формы существования и константы диссоциации органических реагентов); изучать процессы комплексообразования (состав комплексных соединений, константы устойчивости комплексов); изучать состояния веществ в растворе.

6. В дифференциальном спектрофотометрическом методе использование монохроматизированного излучения обеспечивает соблюдение законов погло-

щения в более широком интервале концентраций, что имеет еще большее значение, чем в обычной спектрофотометрии.

7. В методе спектрофотометрического титрования наряду с повышением чувствительности определения расширяется круг систем, для которых может быть реализован этот метод, т.к. использование монохроматических излучений обеспечивает правильный выбор длины волны, при которой следует измерять оптическую плотность в процессе титрования.

8. Нижняя граница определяемых содержаний элементов в спектрофотометрических методах, как правило, составляет 10^{-4} – 10^{-6} %.

Величины, характеризующие прохождение излучения через вещество

Для проведения спектрофотометрического метода анализа исследуемый материал переводят в раствор и помещают в кювету – прозрачный сосуд с плоскопараллельными стенками, в которой раствор вводится в поток излучения. Монохроматический поток электромагнитного излучения, падая на объект, частично поглощается, отражается, рассеивается и проходит через однородный слой вещества. На кювету с раствором (рис. 1) подают световой поток с интенсивностью I_0 от какого-то источника излучения. Через раствор пройдет световой поток интенсивности I_t (transition – пропускание); отраженную от кюветы часть светового потока обозначают I_r (reflection – отражение; где I_r^{cm} – интенсивность монохроматического излучения, отраженного стенками сосуда; I_r^p – интенсивность монохроматического излучения, отраженного раствором); рассеянную – I_d (diffusion – рассеяние) и поглощенную раствором – I_a (absorbition – поглощение).

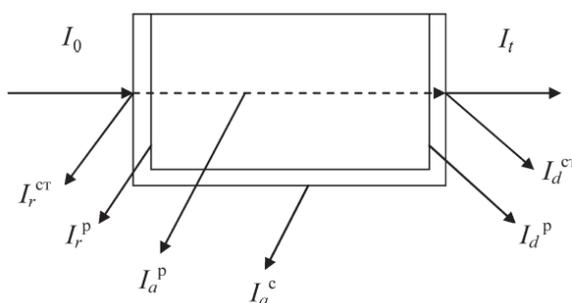


Рис. 1. Явления, возникающие при прохождении света через раствор

Уравнение баланса светового потока можно представить в следующем виде:

$$I_o = I_t + I_a + I_r + I_d. \quad (3)$$

Составляющие I_r и I_d можно исключить из баланса путем относительного измерения изменений интенсивности светового потока, падающего на кюветы с анализируемым раствором и раствором сравнения. С использованием относительных измерений баланс светового потока принимает вид:

$$I_o = I_t + I_a. \quad (4)$$

Непосредственно в опыте можно определить интенсивность падающего светового потока и интенсивность потока, прошедшего через раствор, тогда интенсивность светового потока, поглощенного раствором, может быть найдена по разности:

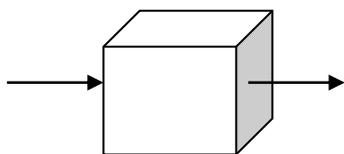
$$I_a = I_o - I_t. \quad (5)$$

Основные законы поглощения и фотометрические величины

1. Закон Бугера–Ламберта

Зависимость между ослаблением интенсивности параллельно направленного монохроматического потока электромагнитного излучения и толщиной поглощающего слоя, установленная Пьером Бугером в 1729 г. и подтвержденная И.Г. Ламбертом в 1760 г., составляет сущность *I закона поглощения*

Закон: «Относительное количество поглощенного электромагнитного излучения не зависит от интенсивности падающего излучения. Каждый слой равной толщины поглощает равную долю падающего монохроматического потока излучения».



Представим, что слой вещества l состоит из бесконечно тонких слоев dl , и в этот тонкий слой поступает поток монохроматического электромагнитного излучения с длиной волны λ . После прохождения через поглощающий слой с толщиной dl интенсивность потока излучения уменьшается в результате поглощения на величину dI .

$$-\frac{dI}{dl} = \alpha I \quad \text{или} \quad \frac{dI}{I} = -\alpha dl, \quad (6)$$

где α – коэффициент поглощения среды.

Следовательно, наблюдается относительное ослабление потока излучения при прохождении его через каждый тонкий слой однородного раствора вещества. Интегрируя уравнение (6) от I_o до I_l по всей толщине слоя, получим:

$$\int_{I_o}^{I_l} \frac{dI}{I} = -\alpha \int_0^l dl \quad (7)$$

$$\ln I_l - \ln I_o = -\alpha l, \quad (8)$$

В экспоненциальной форме выражение будет иметь вид:

$$I_l = I_o \cdot e^{-\alpha l}. \quad (9)$$

Положив в основу десятичную систему логарифма, получим уравнение:

$$I_l = I_o \cdot 10^{-kl}, \quad (10)$$

где $\alpha = 2,3025 K$, $K = 0,4303$;

K – коэффициент поглощения, величина, обратная толщине слоя, которая необходима для ослабления в 10 раз интенсивности первоначально падающего излучения.

$$\text{Если } K = \frac{1}{l}, \text{ то } \frac{I_l}{I_o} = \frac{1}{10}. \quad (11)$$

Коэффициент поглощения зависит от природы растворенного вещества и от длины волны падающего света.

2. *Закон Бера* – закон поглощения электромагнитного излучения, установленный К. Бером в 1852 г., он выражает связь между интенсивностью монохроматического потока и концентрацией вещества в поглощающем растворе.

Сущность закона Бера: «Поглощение потока электромагнитного излучения прямо пропорционально числу частиц поглощающего вещества, через которое проходит поток этого излучения»

Следовательно, $K = \varepsilon \cdot c$ (12), где ε – коэффициент пропорциональности.

3. *Объединенный закон поглощения* – закон Бугера–Ламберта–Бера (Б-Л-Б) – основной закон поглощения.

$$I_l = I_o \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l} \quad (13) \text{ или } \lg \frac{I_o}{I_l} = \varepsilon \cdot c \cdot l = A(D). \quad (14)$$

Величину $\lg \frac{I_o}{I_l}$ называют *оптической плотностью* поглощающего вещества и обозначают буквой A (D). Оптическая плотность – аналитический сигнал, характеризующий способность раствора поглощать свет. Оптическая плотность – безмерная величина. Графическое выражение закона Бугера–Ламберта–

Бера – это градуировочный график (зависимость оптической плотности (А) от концентрации определяемого элемента) (рис. 2).

Отношение интенсивности монохроматического потока излучения, прошедшего через исследуемый объект, к интенсивности первоначального потока излучения называют *прозрачностью или пропусканием*, и обозначают буквой Т. Величина Т характеризует способность раствора пропускать свет и описывается следующим выражением:

$$T = \frac{I_l}{I_o} = 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l}. \quad (15)$$

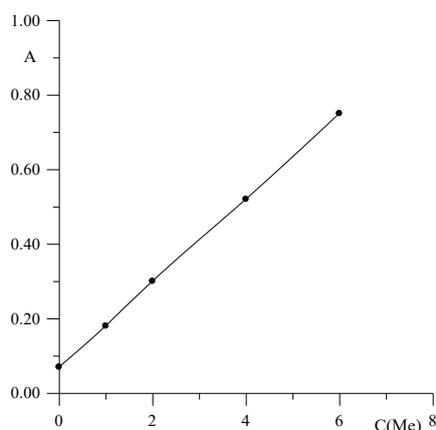


Рис. 2. Градуировочный график для определения вещества в растворе

Величина Т, отнесенная к толщине слоя 1 см, называется *коэффициентом пропускания*. Оптическая плотность (А) и пропускание (Т) связаны уравнением:

$$A = -\lg T \quad (16) \quad \text{или} \quad T = 10^{-A} = e^{-2,3A}. \quad (17)$$

Пропускание (Т) измеряется в процентах (%) или в долях (от 0 до 1). Если пропускание выражают в процентах, тогда

$$A = \lg \frac{I}{T} \cdot 100 = 2 - \lg T. \quad (18)$$

Величины оптической плотности и пропускания зависят от длины волны (λ) (рис. 3) и концентрации определяемого вещества в растворе (рис. 2).

При подчинении растворов закону поглощения наблюдается прямолинейная зависимость оптической плотности от концентрации вещества в растворе при постоянном значении ε . Эта пропорциональность строго соблюдается только для *монохроматических излучений*.

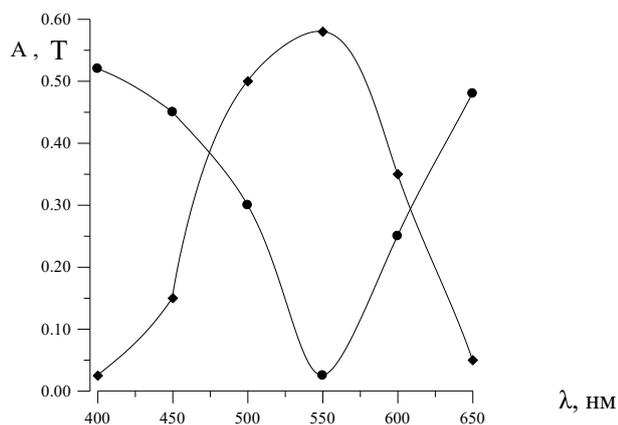


Рис. 3. Зависимость оптической плотности и пропускания от длины волны

Молярный коэффициент светопоглощения (погашения)

Молярный коэффициент светопоглощения (ϵ) – является основной характеристикой поглощения любой системы при данной длине волны. *Физический смысл:* молярный коэффициент поглощения представляет собой оптическую плотность раствора с концентрацией 1 моль/л, помещенного в кювету с толщиной поглощающего слоя 1 см. Молярный коэффициент ϵ имеет размерность $\text{см}^2/\text{моль}$. Однако принято приводить значение молярного коэффициента поглощения без обозначения его размерности. Молярный коэффициент поглощения зависит от длины волны падающего света, температуры раствора и природы растворенного вещества и не зависит от толщины поглощающего слоя и концентрации растворенного вещества. Молярный коэффициент светопоглощения отражает индивидуальные свойства окрашенных соединений, и является их определяющей характеристикой. Для разных веществ эта величина изменяется в широких пределах, например:

1. Молярный коэффициент индивидуальных веществ (растворов солей аквокомплексов Cu(II), Co(II), Ni(II)) достигает всего нескольких единиц).

2. Молярный коэффициент дихромата калия составляет 400–500 $\text{см}^2/\text{моль}$.

3. Молярный коэффициент поглощения $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ достигает 500–600 $\text{см}^2/\text{моль}$.

4. Молярный коэффициент комплексов металлов с органическими лигандами может составлять $n \cdot 10^3$ – $n \cdot 10^5$. Например: молярный коэффициент дитизоната цинка равен 94000 $\text{см}^2/\text{моль}$; дитизоната меди – 45000 $\text{см}^2/\text{моль}$; молярный коэффициент сульфосалицилата железа – 2000 $\text{см}^2/\text{моль}$.

Молярный коэффициент светопоглощения является *мерой чувствительности* данной фотометрической реакции. Чем больше значение молярного коэффициента, тем меньшую концентрацию вещества в растворе можно опреде-

лить. Таким образом, повышение чувствительности может быть достигнуто в первую очередь выбором таких реакций, в результате которых образуются соединения, обладающие большими значениями молярного коэффициента. Обычно значения ε для реакций, используемых в спектрофотометрии, имеют порядок 10^2 – 10^5 . Наибольшее экспериментально найденное значение ε имеет порядок 10^5 .

Молярный коэффициент светопоглощения бывает истинным и кажущимся (средним). По градуировочному графику вычисляют среднюю величину ε по формуле $\varepsilon_{\lambda} = \frac{A_{\lambda}}{c \cdot l}$. Также среднее значение ε можно найти в справочнике. Для расчета истинного значения ε_{λ} по вышеприведенной формуле необходимо выполнение ряда условий:

- 1) излучение, падающее на исследуемый объект, должно быть строго монохроматичным;
- 2) при данной длине волны должен поглощаться только один тип частиц;
- 3) истинная концентрация данных поглощающих частиц в растворе должна быть известна;
- 4) данный индивидуальный тип частиц не должен взаимодействовать ни с какими посторонними компонентами раствора, в том числе и с растворителем;
- 5) на поглощение данных частиц не должна влиять ионная сила раствора.

Каждое из этих условий практически трудно выполнимо. Таким образом, истинное значение молярного коэффициента учитывает все химические равновесия, способные существовать в данном растворе.

Значение молярного коэффициента характеризует два существенно важных свойства поглощающей системы:

1) Постоянство значения ε говорит о соблюдении закона поглощения в определенном интервале концентраций. Если при изменении концентраций реагирующих веществ изменяется среднее значение ε , то это указывает на возможность возникновения побочных процессов (изменение степени диссоциации комплекса, полимеризация, ступенчатое образование комплексов и т.д.). Это позволяет спектрофотометрически исследовать состояние веществ в растворе.

2) Значение ε удобно использовать для сравнительной оценки чувствительности фотометрической реакции.

Основной закон светопоглощения справедлив для монохроматического света, то есть света определенной длины волны, который может быть выделен с помощью специального оптического устройства – монохроматора. В фотомет-

рическом анализе измерение интенсивности световых потоков производят не в монохроматическом, а в полихроматическом свете, то есть на довольно широком участке спектра: в интервале длин волн 20–100 нм. В этом случае в уравнение (11) вместо молярного коэффициента светопоглощения следует подставлять значения среднего молярного коэффициента светопоглощения, зависящие от характеристики светофильтра.

Закон аддитивности (правило) – К. Фирордт (1873)

Сущность закона: «Независимость поглощения индивидуального вещества от наличия других веществ, обладающих собственным поглощением, или индифферентных к электромагнитному излучению».

Закон: «Если в растворе содержится n светопоглощающих компонентов, которые не вступают друг с другом в химическое взаимодействие, то при условии соблюдения основного закона светопоглощения оптическая плотность такого раствора будет равна сумме парциальных оптических плотностей всех содержащихся в растворе светопоглощающих компонентов». В этом проявляется принцип (правило) аддитивности оптических плотностей:

$$A = \varepsilon_1 \cdot c_1 \cdot l + \varepsilon_2 \cdot c_2 \cdot l + \dots + \varepsilon_n \cdot c_n \cdot l = l \sum_{i=1}^n \varepsilon_i \cdot c_i. \quad (19)$$

На использовании принципа аддитивности основаны все количественные методы спектрофотометрического анализа многокомпонентных систем при одновременном определении содержащихся в них компонентов.

Причины отклонения от закона Бугера–Ламберта–Бера

Поведение поглощающих систем подчиняется закону Бугера–Ламберта–Бера только лишь при:

- 1) монохроматичности светового потока;
- 2) отсутствии химических изменений в поглощающей системе;
- 3) постоянстве коэффициента преломления.

При нарушении этих условий молярный коэффициент поглощения изменяется и градуировочный график искривляется. Если значение молярного коэффициента уменьшается – наблюдается отрицательное отклонение от закона, если увеличивается – положительное (рис. 4).

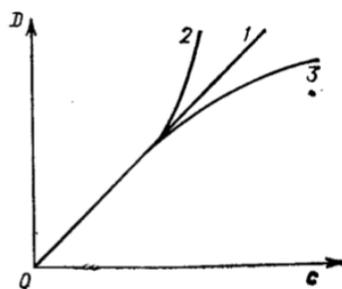


Рис. 4. Зависимость оптической плотности от концентрации поглощающего свет вещества в растворе при соблюдении закона Бугера (1), положительных (2) и отрицательных (3) отклонениях от него

Причины отклонения от основного закона светопоглощения могут быть *кажущимися и истинными*. Кажущиеся причины могут быть физические (инструментальные) и химические. Кажущиеся причины, обусловленные немонохроматичностью светового потока, рассеянием света и случайными излучениями, называют *инструментальными*. А вызванные химическими взаимодействиями – *химическими*. Истинные причины связаны с изменением коэффициента преломления (n). Так как мы исследуем растворы с достаточно малыми концентрациями, то небольшим изменением коэффициента преломления n можно пренебречь.

Немонохроматичность светового потока обусловлена несовершенством оптических приборов: каждый монохроматор имеет определенную разрешающую силу, и выходная щель пропускает излучение в каком-то интервале длин волн.

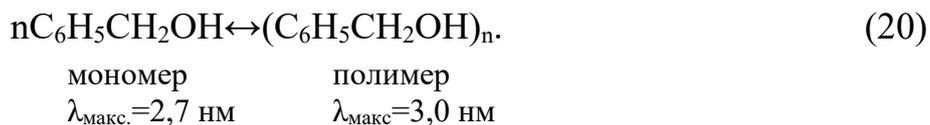
Поэтому измерение оптической плотности лучше всего проводить в максимуме светопоглощения. Уменьшение оптической плотности будет мало для широкой спектральной полосы с размытым максимумом и велико для узкополосного спектра. *Практический вывод*: нет необходимости стремиться к очень тонкой монохроматизации, если измеряют оптические плотности растворов соединений с широкой полосой поглощения. В этом случае вполне достаточно простого по конструкции фотоэлектроколориметра с абсорбционным светофильтром.

Химические взаимодействия поглощающего вещества в растворе также являются причиной отклонения от закона Бугера–Ламберта–Бера. Рассмотрим подробнее химические взаимодействия:

1. Под влиянием посторонних электролитов происходит деформация молекул или заряженных частиц поглощающего вещества, что приводит к изменению спектра поглощения этого вещества. Например, с изменением ионной

силы раствора изменяется спектр комплексного соединения титана с хромотроповой кислотой.

2. При изменении концентрации раствора меняется сила взаимодействия частиц в нем и может наблюдаться полимеризация или деполимеризация (ассоциация или диссоциация). Например, раствор бензилового спирта в CCl_4 при различных концентрациях $C_6H_5CH_2OH$ может находиться в виде мономера или полимера:



Эти формы поглощают излучение различных участков спектра. На отсутствие полимеризации указывает постоянство ϵ и соблюдение линейной зависимости оптической плотности от концентрации для растворов с различной концентрацией вещества. В растворах с концентрацией более 10^{-3} моль/л обычно наблюдается появление полимерных частиц.

3. При изменении степени сольватации (гидратации), которая зависит от концентрации раствора, меняется поглощение раствора.

4. Изменение концентрации ионов водорода $[H^+]$ в растворе определяемого вещества проявляется в нескольких направлениях:

1) Если реагент обладает кислотными свойствами, то полнота образования окрашенного комплексного соединения зависит от pH раствора. Чем менее устойчиво образующееся комплексное соединение, тем сильнее сказывается влияние pH раствора.

2) Под влиянием $[H^+]$ в растворе изменяется форма существования веществ. Например, равновесие



смещается в зависимости от $[H^+]$, что изменяет характер спектра. При $\lambda = 440$ нм наблюдается *изобестическая точка* (ИТ) и при этой длине волны значение оптической плотности не зависит от pH раствора. *Изобестическая точка* (точка одинаковой оптической плотности) – точка пересечения спектров поглощения двух компонентов раствора, находящихся в равновесии. На рис. 5 представлены спектры поглощения хромат- и бихромат-ионов.

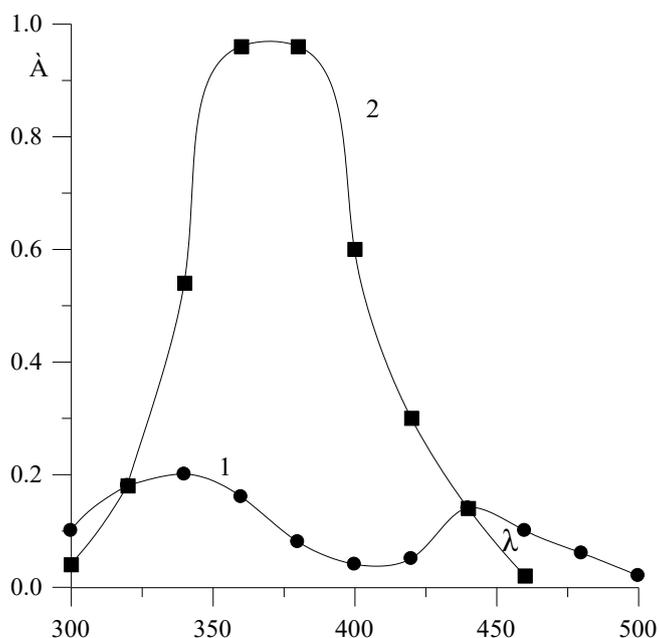
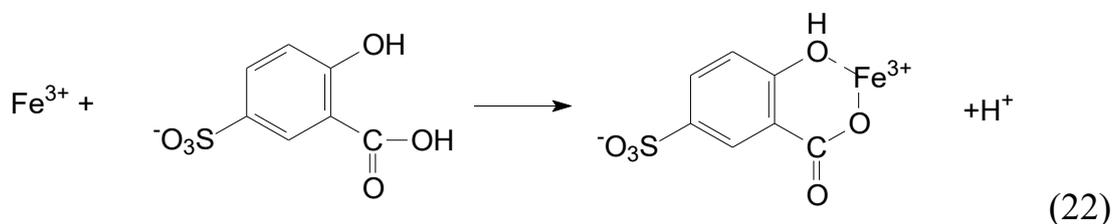


Рис. 5. Спектры поглощения растворов K_2CrO_4 и $K_2Cr_2O_7$
 1 – CrO_4^{2-} ; 2 – $Cr_2O_7^{2-}$

3) При изменении pH раствора меняется состав образующегося комплексного соединения. Например, в зависимости от pH раствора Fe^{3+} с сульфосалициловой кислотой образует три комплексных соединения различного состава (1:1, 1:2, 1:3). Например, образование комплексного соединения Fe^{3+} с сульфосалициловой кислотой в кислой среде:



4) Изменение pH раствора (уменьшение кислотности) часто приводит к разрушению комплексного соединения или неполноте его образования вследствие склонности центрального иона-комплексообразователя присоединять гидроксильные группы, давая гидроксокомплексы либо в аммиачной среде образовывать аммиачные комплексные соединения.

5. Изменение степени диссоциации вещества (комплексного соединения) в растворе при разбавлении приводит к изменению величины поглощения.

Таким образом, во избежание ошибок при использовании спектрофотометрических методов большое значение имеют:

- 1) Выбор реагента.
- 2) Способы приготовления анализируемых растворов.

3) Если в результате реакции образуется устойчивое комплексное соединение, то разбавление раствора не влияет практически на состояние определяемого вещества и при приготовлении анализируемых растворов не требуется избыток реагента.

Спектрофотометрическая реакция

В спектрофотометрическом анализе количество вещества определяется по интенсивности окраски или светопоглощению окрашенных соединений. Обычно спектрофотометрическое определение состоит из следующих этапов:

- 1) Перевод анализируемой пробы в растворенное состояние.
- 2) Получение окрашенного соединения.
- 3) Измерение поглощения испытуемого раствора – фотометрирование.
- 4) Расчет содержания определяемого вещества в анализируемом образце и его метрологическая оценка.

Вещества, имеющие интенсивные полосы поглощения ($\epsilon \geq 10^3$), определяют по их собственному поглощению. Очень часто спектрофотометрическому определению предшествует проведение химической реакции, сопровождающейся образованием или (реже) разрушением окрашенного вещества. Такая реакция называется фотометрической (цветной). К фотометрическим реакциям прибегают в следующих случаях:

1. Определяемый компонент не окрашен или интенсивность его светопоглощения мала.
2. Полосы поглощения определяемого и посторонних компонентов перекрываются.
3. Определяемый компонент присутствует в виде множества различных химических форм.

Почти всегда фотометрические реакции проводят при спектрофотометрическом определении элементов, в первую очередь металлов. В этом случае продуктом реакции обычно является комплексное соединение определяемого элемента с неорганическим или, значительно чаще, органическим лигандом. При определении органических веществ обычно прибегают к реакциям синтеза окрашенных соединений (азосоединения, полиметиновые и хинониминовые красители и т.д.). Как и любые другие реакции, применяемые в аналитической химии, фотометрические реакции, несмотря на различие в их химизме, должны протекать (требования к фотометрическим реакциям):

1. В результате реакции должно образовываться вещество, поглощающее свет в УФ или видимой области спектра.

2. Спектрофотометрическая реакция должна протекать быстро, количественно, избирательно.

3. Поглощение продуктов спектрофотометрической реакции должно быть хорошо воспроизводимым и постоянным во времени.

4. Достаточно быстрое развитие окраски комплексного соединения, устойчивость окраски во времени. В спектрофотометрическом анализе можно использовать только такие окрашенные соединения, которые сохраняют устойчивую окраску не менее 10–15 минут.

5. Важно, чтобы закон Бугера–Ламберта–Бера выполнялся в широком интервале концентраций определяемого вещества.

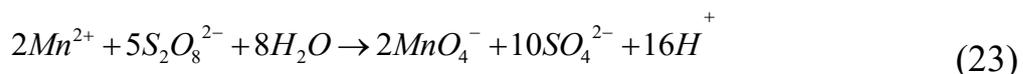
6. Если фотометрический реагент окрашен, то реакция должна обладать высокой контрастностью, т.е. спектры поглощения реагента и продукта реакции должны как можно меньше перекрываться.

7. Образующееся комплексное соединение должно быть достаточно прочным, т.е. иметь большое значение константы устойчивости. Чем выше прочность окрашенного комплекса, тем полнее связывается определяемый ион с реагентом. В этом случае повышается точность и чувствительность фотометрического определения и уменьшается влияние посторонних ионов, присутствующих в растворе.

8. Значение молярного коэффициента светопоглощения ε должно быть достаточно большим, т.е. реакция должна быть чувствительной.

9. Фотометрируемые растворы должны быть *истинными* во всем диапазоне определяемых концентраций. В тех случаях, когда это условие не выполняется, либо переходят в область более низких концентраций, либо используют защитные коллоиды, препятствующие образованию твердой фазы.

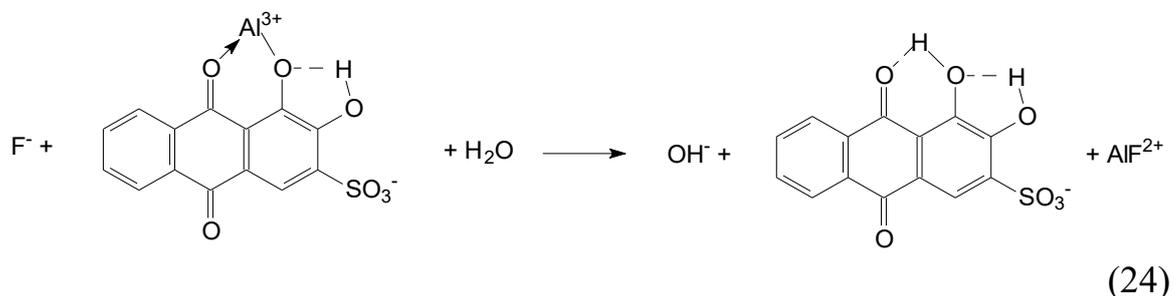
Определение веществ при помощи спектрофотометрических реакций может быть прямым и косвенным. Прямое спектрофотометрическое определение осуществляется путем перевода определяемого вещества в окрашенное соединение и последующего измерения его светопоглощения. Например, определение Fe(III) сульфосалицилатным методом или Mn(II) персульфатным методом.



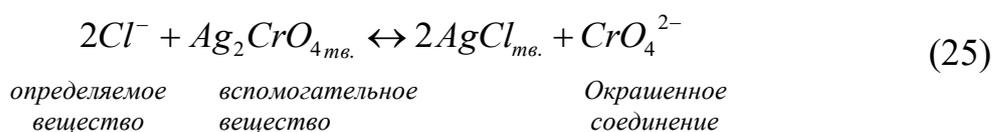
определяемое в-во *окрашенное соединение*

Для косвенного определения используют вспомогательные окрашенные вещества, которые при взаимодействии с определяемым веществом либо раз-

рушаются (в этом случае содержание определяемого вещества находят по уменьшению поглощения вспомогательного вещества), например, определение фторидов с помощью ализарината алюминия (окрашенное соединение) с получением бесцветного продукта реакции.



Либо образуют новые окрашенные соединения:



Как мы видим, в косвенных методах окрашенная форма не содержит определяемого вещества.

Спектрофотометрические реакции проводят в условиях, обеспечивающих полноту превращения определяемого вещества. Важнейшими из них являются: рН раствора, концентрация реагентов, время реакции и температура.

При выборе фотометрической реакции большое (основное) внимание уделяют таким характеристикам, как чувствительность и селективность определения. При анализе сложных смесей, когда необходимо определять малые количества одних веществ в присутствии больших количеств других, например, при определении примесей в веществах высокой степени чистоты, применяют предварительное концентрирование микроэлементов. Широкое распространение получил *экстракционно-фотометрический* метод, основанный на экстракции окрашенного соединения в органический растворитель и измерении поглощения экстракта. Применение экстракции позволяет снизить величину предела обнаружения (т.е. повысить чувствительность), а также повысить селективность определения.

Взаимодействие вещества с электромагнитным излучением.

Характер электронных спектров поглощения

Современная спектроскопия базируется на квантовой теории, согласно которой частица вещества (атом, молекула) может находиться только в определенных стационарных состояниях. Состояние с минимальной энергией называют *основным*, а все остальные состояния – *возбужденными*. Переход частицы из одного стационарного состояния в другое сопровождается испусканием или поглощением кванта электромагнитного излучения – *фотона*. Это может произойти при взаимодействии частицы с электромагнитным полем, при непосредственном обмене энергией с другими атомами или молекулами, например при столкновениях или при химических реакциях. Если излучение определенной длины волны проходит через вещество, не поглощаясь, то энергетическое состояние частиц данного вещества остается без изменений. Но если излучение поглощается, то частицы вещества переходят из одного состояния E_j (с меньшей энергией) в другое состояние E_i (с большей энергией). Каждому переходу отвечает монохроматическая спектральная линия определенной частоты (длины волны) и интенсивности. Частота и длина волны спектральной линии определяются выражением:

$$E_i - E_j = h \nu_{ij} = \frac{hc}{\lambda_{ij}}, \quad h = 6,625 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}, \quad (26)$$

где E_i и E_j – энергии исходного и конечного состояний частицы, h – постоянная Планка, ν_{ij} – частота, λ_{ij} – длина волны, c – скорость света.

Совокупность спектральных линий, принадлежащих данной частице, составляет ее *спектр*. Если спектр обусловлен переходами с верхних уровней на нижние, то его называют *спектром испускания*. Если же спектр обусловлен переходами с нижних уровней на верхние, то его называют *спектром поглощения*.

В зависимости от расстояния между комбинирующими уровнями спектральная линия может попасть в любую область шкалы электромагнитных волн. Спектры, расположенные в оптическом диапазоне шкалы, называют *оптическими*. Оптический диапазон обычно подразделяют на ультрафиолетовую (УФ), видимую и инфракрасную (ИК) спектральные области. В свою очередь УФ область делится на дальнюю (вакуумную, ДУФ) и ближнюю (БУФ) а ИК область – на ближнюю, среднюю (фундаментальную) и дальнюю зоны (табл. 1).

Спектры атомов в УФ, видимой и БИК областях возникают при переходах внешних (валентных) электронов из одних состояний в другие. Отличительной особенностью атомных спектров является их *линейчатая* структура (рис. 6). Спектры атомов состоят из большого числа спектральных линий, объединяемых в отдельные спектральные серии, т.о. для атомов характерны *дискретные спектры*.

Таблица 1

Электромагнитный спектр излучения (поглощения)

Область	УФ		Видимая	ИК		
	ДУФ (вакуумная)	БУФ		БИК	СИК (фундаментальная)	ДИК
$\lambda, \text{ нм}$	10 – 200	200 – 350	350 – 750	750 – $2,5 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^3 - 5 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^6$
Процессы	Электронные переходы			Колебание молекул		Вращение молекул

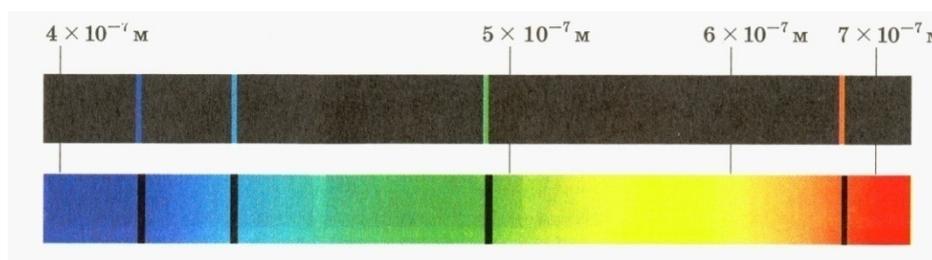


Рис. 6. Линейчатый спектр атома водорода

Молекулы состоят из двух или более атомов, соединенных между собой в определенном порядке химическими связями, образующимися при взаимодействии внешних электронов. При этом атомы сближаются, но так, что их завершённые оболочки не соприкасаются. Энергетическое состояние молекулы сложнее, чем у атома.

Поэтому и спектры молекул значительно сложнее спектров атомов, поскольку обусловлены не только электронными переходами, но и колебаниями атомных ядер в молекуле, а также вращательным движением молекулы как целого.

Спектры молекул в радиочастотном диапазоне и ДИК имеют линейчатый характер, а в средней – ИК и БИК, в УФ и видимой областях наблюдаются *полосатые* спектры. Для простых молекул характерны дискретные полосатые спектры, состоящие из относительно узких полос со сложной линейчатой структурой.

турой. Ширина полос резко увеличивается при переходе к конденсированному состоянию вещества вследствие сильного влияния соседних молекул кристалла или жидкости. У сложных молекул наблюдаются широкие сплошные полосы, не обладающие линейчатой структурой. Рассмотрим причины этого.

Энергию молекулы E приближенно можно представить в виде суммы E_e (электронной), E_v (колебательной) и E_r (вращательной) энергий:

$$E = E_e + E_v + E_r. \quad (27)$$

Эти виды энергии различаются весьма существенно $E_e \gg E_v \gg E_r$. Каждая из входящих в выражение энергий квантуется, т.е. ей соответствует определенный набор дискретных энергетических состояний. При изменении энергии молекула переходит с одного энергетического уровня на другой. Переход системы от одного энергетического уровня к другому всегда сопряжен с частичной перестройкой электронной системы. Эта перестройка для различных переходов различна и поэтому вероятность переходов не одинакова. Интенсивность поглощения при электронном переходе для любой длины волны определяется вероятностью перехода и размером молекулы. Для симметричных молекул вероятность перехода определяется также требованиями симметрии. У молекул так же, как и у атомов, наиболее возбуждаемыми являются внешние электроны. Переходы между энергетическими уровнями с изменением главного квантового числа являются *электронными*. Энергия возбуждения внешних электронов примерно такая же, как в атомах, что соответствует излучению в видимой и УФ-областях. Переходы между колебательными уровнями в пределах одного электронного состояния отвечают меньшим энергиям (БИК), переходы между вращательными уровнями характеризуются еще меньшей энергией (ДИК, микроволновая области). Чистых электронных и колебательных спектров молекул нет. При изменении энергии электронов у молекулы одновременно изменяются колебательная и вращательная энергии и вместо электронных наблюдаются *электронно-колебательно-вращательные* переходы. Число энергетических состояний молекулы велико, и энергии отдельных переходов бывают настолько близки, что различить их невозможно. Поскольку число таких линий весьма велико, то электронно-колебательно-вращательный спектр, обычно называемый электронным, принимает вид широких перекрывающихся полос (т.к. спектральные линии с близкими частотами сливаются в одну полосу поглощения). Таким образом, полосчатый характер молекулярных спектров поглощения объясняется тем, что вследствие поглощения света наряду с электронным изменением состояния молекулы происходит непрерывное перемещение атомных

ядер, которое приводит к изменению колебательных и вращательных состояний молекулы.

Контур спектральной полосы может быть гладким колоколообразным или обнаруживать тонкую структуру (рис. 7, 8):

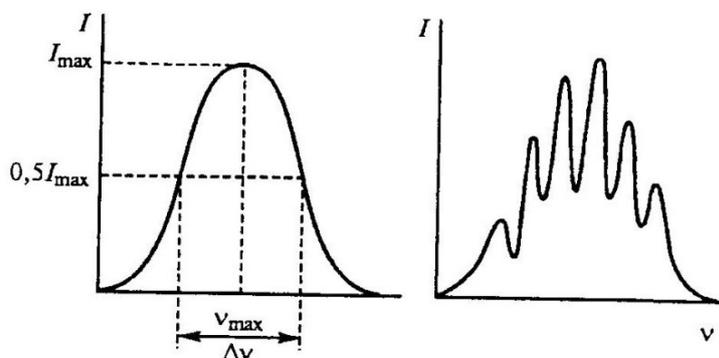


Рис. 7. Форма полос в молекулярных спектрах:
1 – гладкий колоколообразный контур; 2 – полоса с выраженной тонкой структурой

Размытость спектров поглощения жидких систем обусловлена тем, что электронные уровни и колебательная энергия находятся под влиянием большого количества близлежащих атомов и молекул исследуемого вещества и молекул растворителя, исключение составляют лишь спектры поглощения РЗЭ, т.к. их полосы поглощения обусловлены глубоколежащими f -электронами. Последние в значительной степени экранированы от внешних влияний и поэтому полосы поглощения РЗЭ похожи на полосы поглощения газов; комплексообразование также мало изменяет положение и интенсивность полос РЗЭ.

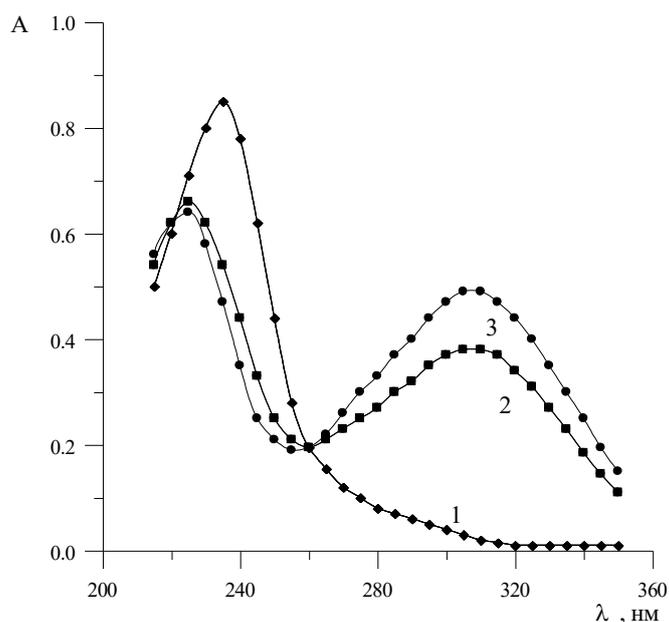


Рис. 8. Спектры поглощения раствора 1,2-добензоилгидразина в воде

Спектры поглощения

Электромагнитное излучение поглощается веществами избирательно: при некоторых длинах волн светопоглощение происходит интенсивно, а при некоторых свет не поглощается. Интенсивно поглощаются кванты света, энергия которых ($h\nu$) совпадает с разностью энергий ΔE между квантовыми энергетическими уровнями в конечном E_2 и начальном E_1 состояниях поглощающего атома или молекулы:

$$\Delta E(\text{поглощения кванта}) = E_2 - E_1(\text{возбуждения электронов}) \quad (28)$$

Электронные спектры испускания и поглощения наблюдают в интервале 50–2500 нм. Спектры снимают с помощью регистрирующих и нерегистрирующих спектрофотометров. Электронные спектры поглощения записываются в виде зависимости поглощения (оптическая плотность (A), пропускание (T), молярный коэффициент светопоглощения (ϵ)) от длины волны (λ , нм) или частоты (ν , см⁻¹). Чаще всего спектры регистрируют в форме зависимости:

$$A \sim f(\lambda) \text{ или } \epsilon \sim f(\lambda).$$

Каждое вещество характеризуется *индивидуальным спектром поглощения* (рис. 9). У окрашенных веществ максимум поглощения в большинстве случаев находится в видимой области спектра, однако, он может быть и в ультрафиолетовой части спектра и ближней инфракрасной области.

Максимум поглощения света в определенной спектральной области является важной оптической характеристикой вещества, а характер и вид спектра поглощения характеризует его качественную *индивидуальность*.

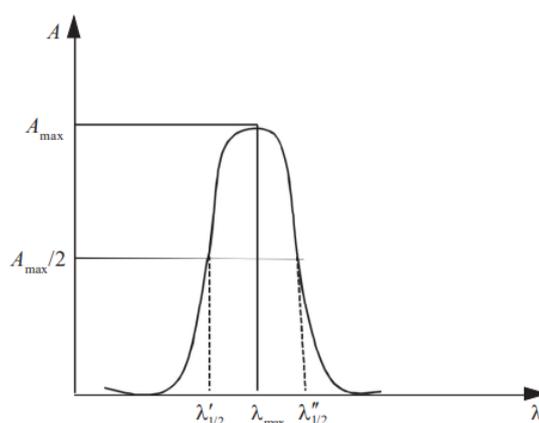


Рис. 9. Общий вид простого спектра поглощения и схема расчета полуширины полосы поглощения

В молекулярном абсорбционном анализе большое значение имеет также ширина полосы поглощения. Чем шире полоса, тем труднее анализировать смесь нескольких светопоглощающих соединений, так как при этом более ве-

роятно взаимное наложение полос. Ширину полосы точно установить нельзя, поскольку по обе стороны от λ_{\max} интенсивность поглощения лишь асимптотически приближается к нулю. Поэтому пользуются такой характеристикой, как полуширина полосы поглощения.

Область максимального поглощения лучей характеризуется размытостью максимума поглощения (полуширина полосы поглощения) – интервалом длин волн ($\lambda'_{1/2} - \lambda''_{1/2}$), отвечающим половинным значениям максимального молярного коэффициента поглощения или максимальной оптической плотности раствора. В большинстве случаев полуширина полосы поглощения простых молекул составляет 80–100 нм. Сложные молекулы нередко имеют несколько полос поглощения, некоторые из них могут накладываться друг на друга.

По спектрам поглощения производится выбор длины волны, которая отвечает максимальной чувствительности спектрофотометрического определения, т.е. той величине λ , при которой исследуемое вещество наиболее сильно поглощает электромагнитное излучение. В области максимального поглощения всегда достигается максимальная точность и чувствительность спектрофотометрических методов анализа.

Для того чтобы выделить область максимального поглощения, применяют монохроматоры (дифракционная решетка, призма) или пользуются *светофильтрами*, которые пропускают лишь определенную область спектра. Выбор светофильтра производят таким образом, чтобы максимум поглощения раствора соответствовал максимуму пропускания (минимуму поглощения) светофильтра (рис. 10).

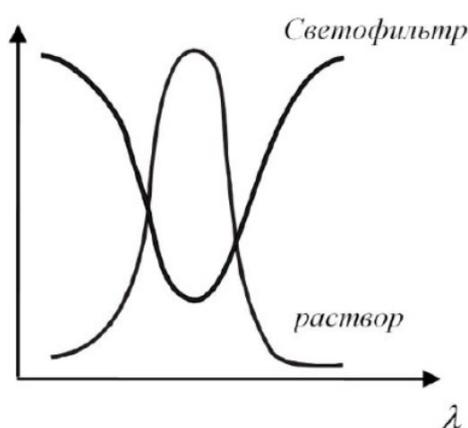


Рис. 10. Выбор светофильтра для анализа поглощающего раствора

В подавляющем большинстве случаев типичная ширина полос спектров поглощения в УФ и видимой областях составляет десятки нанометров. Такие спектры со слабо выраженной структурой малоинформативны с точки зрения

качественного анализа. Поэтому идентификация веществ по их УФ, видимым спектрам поглощения имеет довольно ограниченное применение. Для этого значительно целесообразнее использовать спектроскопию в ИК-области и особенно ЯМР.

Основная сфера применения спектрофотометрии – количественный анализ. Но и здесь большая ширина полос является неблагоприятным обстоятельством, т.к. в этом случае велика вероятность перекрывания спектров различных веществ. Для обеспечения селективности в спектрофотометрии используют ряд средств. Важнейшее из них – пробоподготовка. Она часто играет в спектрофотометрии ключевую роль, т.к. измерению оптической плотности предшествует проведение фотометрической (цветной) реакции – перевод определяемого компонента в химическую форму, интенсивно поглощающую свет.

Влияние строения и среды на УФ-спектры поглощения

Избирательное поглощение в определенной области спектра связано с наличием в молекулах определенных групп атомов, содержащих одну или несколько кратных связей и (или) имеющих неподеленные электронные пары (НЭП). Такие группы атомов, определяющие окраску вещества, если поглощение происходит в видимой области спектра, называют *хромофорами* (карбонильная, карбоксильная, азометиновая, этиленовая, нитритная, нитратная, нитрозо-группы; хиноидная структура). Например: $\lambda_{\text{макс}}$ (ацетон) – 270 нм; $\lambda_{\text{макс}}$ (ацетальдегид) – 293,4 нм; $\lambda_{\text{макс}}$ (уксусная кислота) – 204 нм; $\lambda_{\text{макс}}$ (этилен) – 193 нм; $\lambda_{\text{макс}}$ (бензол) – 255 нм. Присутствие одной и той же группы атомов в различных молекулах, принадлежащих к разным классам соединений, обуславливает появление одного и того же, характерного для нее максимального поглощения, лишь несколько искаженного иным окружением этой группы.

Кроме хромофоров могут присутствовать другие активные группы атомов, сами по себе не определяющие поглощения, но способные усиливать существующую окраску (усиливать интенсивность поглощения), смещая ее в длинноволновую часть спектра. Такие группы атомов – *ауксохромы*. Например: $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NHC}_6\text{H}_5$. Ауксохромы являются электронодонорными группами. Также дополнительный батохромный сдвиг возникает при сопряжении хромофорных групп с электроноакцепторными группами (антиауксохромы). Пример антиауксохромов: $-\text{COO}-$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{COOCH}_3$,

–COCH₃, –COH, –NO₂. Влияние ауксохромов и антиауксохромов на положение спектральной полосы поглощения бензола отобрано в табл. 2.

Таблица 2

Заместитель	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	ϵ , см ² /моль
–	254	204
CH ₃	261	225
Cl	263	190
OH	270	1450
CN	271	1000
COOH	273	970
NH ₂	280	1430

В результате протекания процессов, вызывающих изменение строения поглощающих частиц или смещение равновесий в растворах, а также смены полярности растворителя, изменяются спектральные свойства поглощающих систем. Влияние различных факторов может проявляться изменением интенсивности, формы полос или длины волны, при которой наблюдается поглощение.

Эти изменения в спектрах поглощения характеризуются гиперхромным эффектом – увеличением поглощения (увеличение интенсивности полосы), гипохромным эффектом – уменьшением поглощения, батохромным сдвигом (красным смещением) – смещением максимума поглощения в сторону больших длин волн (меньших частот и энергий), гипсохромным сдвигом (синим смещением) – смещением максимума поглощения в сторону коротких длин волн (больших частот и энергий) (рис. 11). Смещение полосы поглощения в сторону больших длин волн дает такую последовательность воспринимаемых цветов: желтый – оранжевый – красный – фиолетовый – синий – сине-зеленый (в сторону меньших длин волн наоборот).

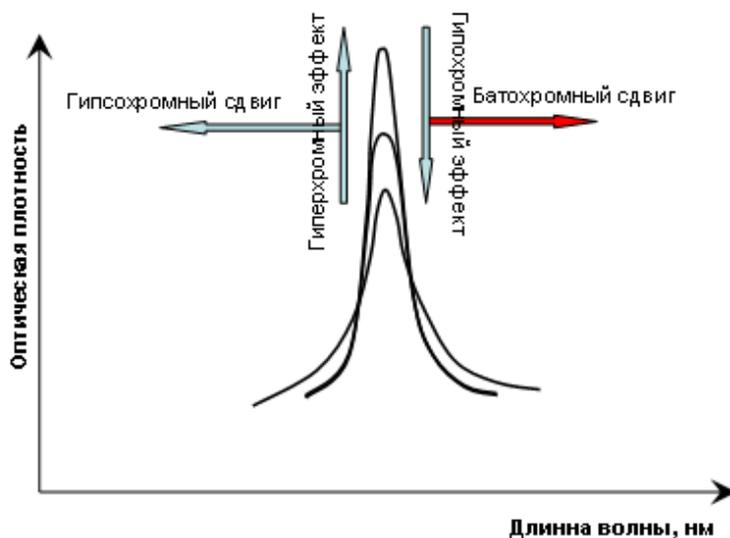


Рис. 11. Батохромный и гипсохромный сдвиги; гиперхромный и гипохромный эффекты

Наиболее чувствительны к различным факторам строения и среды являются $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ переходы. Здесь отчетливо проявляются эффекты сопряжения двойных связей в молекулах, полярность заместителей и среды. Рассмотрим последовательно эти три случая.

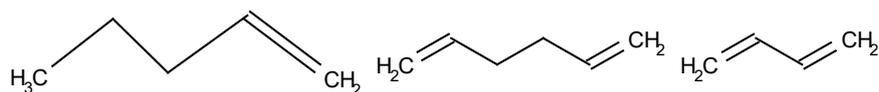
Например, батохромный сдвиг можно наблюдать в ряду: антрахинон – α -оксиантрахинон – ализарин (бесцветный-желтый-оранжевый) при введении в молекулу антрахинона ауксохрома -ОН (рис. 12).



Рис. 12. Батохромный сдвиг в ряду антрахинон – α -оксиантрахинон – ализарин

Сопряжение проявляется батохромным смещением полос поглощения для $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов. Сдвиг полосы поглощения в длинноволновую область спектра с увеличением длины цепи сопряжения показан на рис. 13.

Увеличение количества конденсированных колец в ряду нафталин – антрацен – тетрацен приводит к батохромному сдвигу спектральной полосы поглощения.



$\lambda(\text{пентен}) = 184 \text{ нм}$ $\lambda(1,5\text{-гексадиен}) = 185 \text{ нм}$ $\lambda(1,3\text{-бутадиен}) = 217 \text{ нм}$



$\lambda(1,3,5\text{-гексатриен}) = 250 \text{ нм}$

Рис. 13. Батохромный сдвиг при увеличении длины цепи сопряжения

Увеличение полярности заместителя в α -положении такого хромофора как карбонильная группа сопровождается гипсохромным сдвигом $n \rightarrow \pi^*$ полосы (рис. 14).

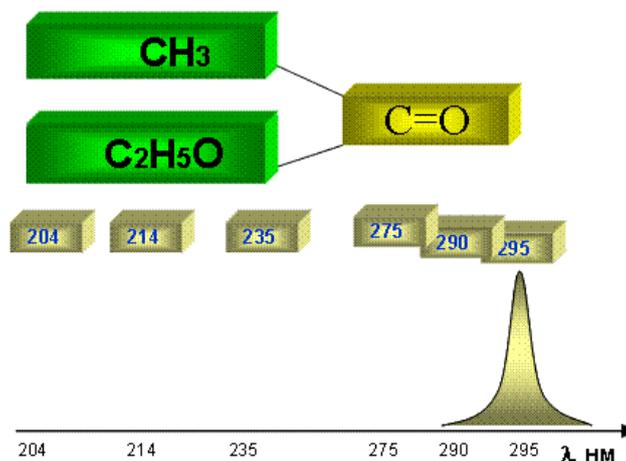


Рис. 14. Синее смещение полосы поглощения ($n \rightarrow \pi^*$ переход) карбонильной группы в следующем ряду соединений ($H-, H-$); ($H-, \text{CH}_3-$); ($\text{CH}_3-, \text{CH}_3-$); ($\text{CH}_3-, \text{Cl}-$); ($\text{CH}_3-, \text{NH}_2-$); ($\text{CH}_3-, \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$)

Как следует из экспериментальных фактов для $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов в полярных растворителях спектр поглощения смещается батохромно (в сторону больших длин волн), а для $n \rightarrow \pi^*$ переходов гипсохромно. В качестве примера на рис. 15 приведены данные по влиянию растворителя на $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ переходы в карбонильной группе.

При $n \rightarrow \pi^*$ переходах взаимодействие молекул вещества с растворителем понижает энергию n -орбитали в основном электронном состоянии из-за сольватации или, в частности, при образовании водородной связи. Чем сильнее такое межмолекулярное взаимодействие, тем больше разность ΔE энергий состояний, и тем выше частота перехода с n -орбитали на π^* разрыхляющую орбиталь.

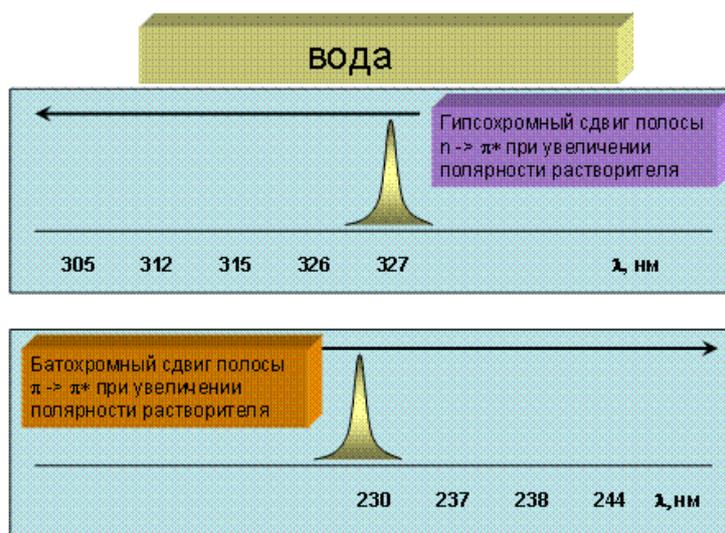


Рис. 15. Гипсохромный и bathochromный сдвиги для $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов (карбонильная группа) в ряду растворителей: гексан, диэтиловый эфир, этанол, метанол, вода

Характеристика ультрафиолетового и видимого электромагнитного излучения. Электронные переходы в молекулах органических соединений и комплексных соединений

Метод молекулярной адсорбционной спектрофотометрии в УФ и видимой областях спектра традиционно называют спектрофотометрией. Напомним, что границы видимой области спектра составляют 350–750 нм, а УФ – 10–350 нм. В спектрофотометрии обычно используют лишь длинноволновую часть УФ-области с $\lambda > 200$ нм. Коротковолновую зону УФ- области ($\lambda < 200$ нм) используют редко, т.к. при этих длинах волн интенсивно поглощается атмосферный кислород, создавая помехи в анализе. Работу при $\lambda < 200$ нм необходимо проводить в атмосфере азота или вакуума, вследствие чего эту зону УФ-области часто называют вакуумной.

В основе метода спектрофотометрии лежит процесс поглощения молекулами вещества фотонов УФ или видимого спектрального диапазона, сопровождающийся увеличением энергии, т.е. возбуждением их валентных электронов. При поглощении молекулой кванта УФ или видимого излучения валентный электрон переходит с одной из заселенных на одну из вакантных орбиталей. Разность энергий этих орбиталей определяет положение (λ , ν) полосы поглощения, а вероятность перехода – ее интенсивность, т.е. поглощающую способность вещества. Ее характеристикой может служить величина ϵ . Аналитиче-

ским сигналом в спектрофотометрии служит оптическая плотность (A), связанная с концентрацией светопоглощающих частиц в соответствии с основным законом светопоглощения – законом Бугера–Ламберта–Бера.

Светопоглощение молекул в УФ и видимой области связано с возбуждением валентных электронов, находящихся в различных состояниях: n -, σ -, π -электронов (обычно в органических соединениях), d -, f -электронов (в ионах металлов), а также электронными переходами с переносом заряда (в комплексных соединениях).

В зависимости от строения, молекула органического соединения может содержать следующие пять типов молекулярных орбиталей: σ , σ^* , π , π^* , n . Разделение молекулярных орбиталей на σ -, π - и n -орбитали связано с различным характером распределения электронной плотности. Для σ -орбиталей электронная плотность распределена симметрично относительно оси, связывающей ядра атомов. π -Орбитали характеризуются симметрией относительно плоскости, проходящей через два или более ядер. σ - и π -орбитали могут быть связывающими или разрыхляющими. Орбитали σ и π являются связывающими, на которых, соответственно, находятся σ -электроны одинарных (C–C, C–H, C–O, C–N, C–S, C–Hal и др.) и π -электроны кратных связей (C=C, C=N, C=O, C≡C, C≡N и др.). Связывающим орбиталям соответствуют разрыхляющие (антисвязывающие) орбитали σ^* и π^* . Молекулы, содержащие гетероатомы с неподеленными электронными парами (O:, N:, S:, Hal: и др.), имеют также n -орбитали несвязывающих неподеленных пар электронов, существенно не участвующих в образовании химической связи. n -Орбитали являются несвязывающими. В отличие от связывающих орбиталей, для них не существует парной разрыхляющей орбитали. В качестве примера на рис. 16 приведено распределение электронной плотности для некоторых орбиталей двухатомной молекулы.

При поглощении кванта излучения электроны переходят со связывающих и несвязывающих орбиталей на разрыхляющие σ^* - или π^* -орбитали. При этом осуществляется тот электронный переход, энергия которого равна энергии кванта поглощенного излучения. В результате между пятью разновидностями молекулярных орбиталей – σ , σ^* , π , π^* и n – реализуется четыре типа энергетических переходов: $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \sigma^*$ (рис. 17). Для молекулярных электронных переходов также справедливы определенные правила отбора. Они связаны с изменением спинового состояния, симметрии молекулярных орбиталей, колебательных квантовых чисел (принцип Франка–Кондона) и другими факторами.

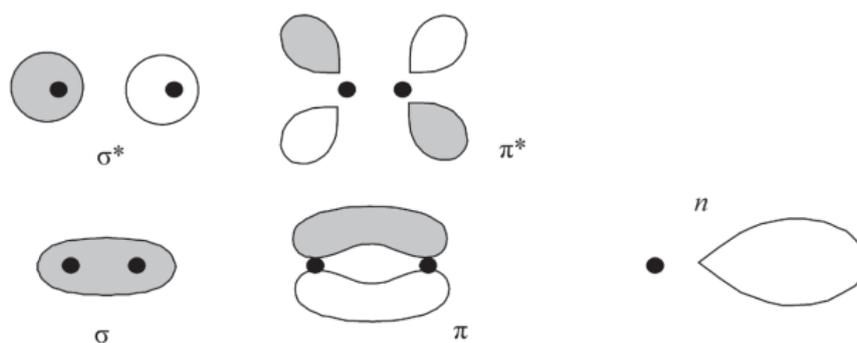


Рис. 16. Распределение электронной плотности для связывающих σ -, π -, разрыхляющих σ^* -, π^* - и несвязывающих n -орбиталей. Светлые и окрашенные области символизируют симметрию соответствующих волновых функций

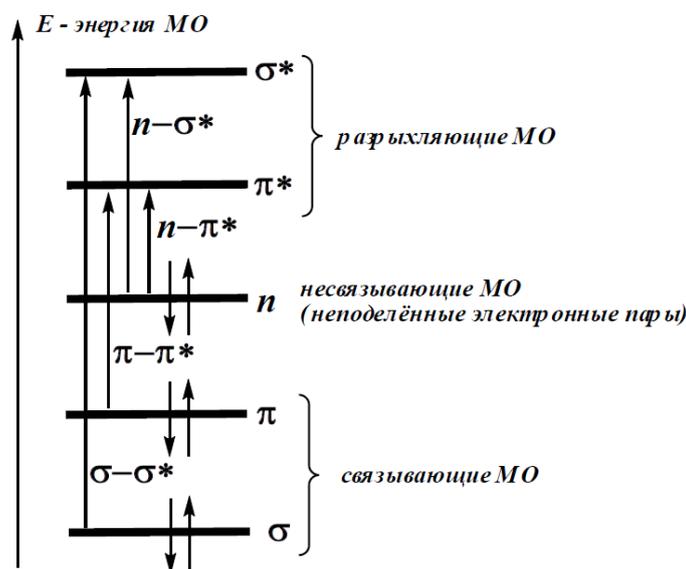


Рис. 17. Валентные молекулярные орбитали (МО) и электронные переходы в молекулах органических соединений

Как видно из рис. 17, не все переходы между молекулярными орбиталями возможны (правило отбора). Однако в силу различных квантово-механических эффектов запреты могут частично сниматься, и соответствующие переходы все же происходят, хотя и с малой вероятностью. Таким образом, интенсивность полос в электронных спектрах поглощения может меняться в широких пределах. Интенсивность полосы поглощения тем выше, чем сильнее изменяется полярность связей при переходе молекулы из основного состояния в возбужденное. Положение полос поглощения может также меняться в широких пределах.

Переходы $\sigma \rightarrow \sigma^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ являются разрешенными по правилам орбитальной симметрии, все остальные возможные комбинации переходов запрещены. Однако формально запрещенные $n \rightarrow \sigma^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ переходы все же реализуются с небольшой вероятностью и проявляются в электронных спектрах в виде поглощения, имеющего относительно невысокую интенсивность.

Учитывая соотношение между энергией E , частотой ν и длиной волны света λ :

$$E = h\nu = hc/\lambda, \quad (29),$$

где c – скорость света в вакууме $3 \cdot 10^8$ м/с, h – постоянная Планка $6.63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, для энергии, частоты и длины волны вышеуказанных переходов, как правило, верны следующие соотношения:

$$E(\sigma \rightarrow \sigma^*) > E(n \rightarrow \sigma^*) \approx E(\pi \rightarrow \pi^*) > E(n \rightarrow \pi^*), \quad (30)$$

$$\nu(\sigma \rightarrow \sigma^*) > \nu(n \rightarrow \sigma^*) \approx \nu(\pi \rightarrow \pi^*) > \nu(n \rightarrow \pi^*), \quad (31)$$

$$\lambda(\sigma \rightarrow \sigma^*) < \lambda(n \rightarrow \sigma^*) \approx \lambda(\pi \rightarrow \pi^*) < \lambda(n \rightarrow \pi^*). \quad (32)$$

Как видно из рис. 17 и представленных выше соотношений (30–32), наибольшей энергией характеризуются полосы $\sigma \rightarrow \sigma^*$ переходов, поскольку σ -связи являются наиболее прочными. Указанные переходы характерны для всех классов насыщенных органических соединений и проявляются преимущественно в вакуумной УФ-области (например, CH_4 имеет полосу поглощения при 125 нм, этан – при 135 нм, октан – 170 нм, циклопропан – при 190 нм). Поэтому в спектрофотометрии $\sigma \rightarrow \sigma^*$ переходы используются редко. Другой причиной является то, что полосами $\sigma \rightarrow \sigma^*$ переходов обладают любые молекулы с ординарными связями, в частности все органические молекулы. Поэтому полосы поглощения различных веществ в вакуумной УФ-области сильно перекрываются, что серьезно затрудняет селективное определение.

В насыщенных соединениях, содержащих гетероатомы с неподеленно-электронными парами (НЭП) (амины, спирты, простые эфиры, тиолы, галогеналканы, альдегиды, кетоны, сложные эфиры и т.д.), возможны не только $\sigma \rightarrow \sigma^*$, но и $n \rightarrow \sigma^*$ переходы. Соответственно в спектре могут наблюдаться две полосы поглощения. Энергия $n \rightarrow \sigma^*$ перехода меньше, чем энергия $\sigma \rightarrow \sigma^*$ перехода (рис. 17). Следовательно, поглощение, отвечающее $n \rightarrow \sigma^*$ переходу, находится в более длинноволновой области – от 170 до 230 нм с интенсивностью поглощения, характеризующейся $lg \epsilon \sim 2-3$. Как правило, полосы $n \rightarrow \sigma^*$ переходов довольно широкие и размытые. Значение длины волны в максимуме поглощения зависит от характера связи гетероатома и его электроотрицательности. В табл. 3 приведены характеристики некоторых полос поглощения $n \rightarrow \sigma^*$ переходов.

Чтобы различить $n \rightarrow \sigma^*$ и $\sigma \rightarrow \sigma^*$ переходы, можно использовать явление протонирования гетероатома (например, азота) в кислых средах. При этом

полоса $n \rightarrow \sigma^*$ перехода исчезает, поскольку присоединенный протон блокирует свободную электронную пару гетероатома.

Таблица 3

Характеристики некоторых полос поглощения $n \rightarrow \sigma^*$ переходов

Соединение	λ_{\max} , нм	ϵ , см ² /моль
H ₂ O	167	1480
CH ₃ Cl	173	200
CH ₃ OH	184	150
CH ₃ NH ₂	215	600
(CH ₃) ₃ N	227	900

Меньшими энергиями, и соответственно большими длинами волн обладают полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода, наблюдающиеся в спектрах всех ненасыщенных органических соединений: алкенов, алкинов, диенов, аренов, альдегидов, кетонов, фенолов, азо- и нитропроизводных, и т.д. Электроны π -связей более легко возбудимы, чем электроны σ -связей. Однако для молекул с изолированными кратными связями соответствующие полосы также частично оказываются в вакуумной УФ-области (например, этилен – $\lambda = 175$ нм). Замещение водорода в молекуле этилена алкильным радикалом приводит к батохромному (в длинноволновую область) сдвигу полосы поглощения (табл. 4).

Таблица 4

Влияние алкильных заместителей на полосу поглощения $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода

Вещество	λ_{\max} , нм	Вещество	λ_{\max} , нм
H ₂ C=CH ₂	175	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	225
H ₂ C=CH-CH=CH ₂	217	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	226

У сопряженных π -электронных систем положение и интенсивность соответствующих полос зависит от длины цепи сопряжения. По мере ее удлинения возрастает и длина волны, и интенсивность полос $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов.

Электронные переходы $n \rightarrow \pi^*$ наблюдаются в спектрах соединений, в структуре которых несущий неподеленную электронную пару гетероатом соединен кратной π -связью (обычно двойной) с соседним атомом. Полосы $n \rightarrow \pi^*$ переходов являются наиболее длинноволновыми в спектре поглощения. Однако удлинение цепи сопряжения ненасыщенных молекул, содержащих гетероатомы, сдвигает полосу поглощения $n \rightarrow \pi^*$ перехода в длинноволновую область меньше, чем полосу $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода. Переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ в сопряженных системах иногда имеют тонкую колебательную структуру (неполярный растворитель или газовая фаза).

Полосы $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов существенно различаются по интенсивности. Для полос поглощения разрешенных $\pi \rightarrow \pi$ переходов ϵ достигает значений 10^4 и выше, а запрещенных – от 100 до нескольких тысяч. Полосы поглощения $n \rightarrow \pi^*$ переходов характеризуются значениями ϵ от нескольких единиц до нескольких сотен. Низкая интенсивность этих полос объясняется тем, что $n \rightarrow \pi^*$ переходы запрещены по симметрии.

Полосы поглощения $n \rightarrow \pi^*$ переходов обычно находятся в области, не закрытой полосами остальных переходов ($\lambda_{\text{макс.}} > 200$ нм, это самые длинноволновые переходы), что позволяет их наблюдать, несмотря на малую интенсивность. Как правило, $n \rightarrow \pi^*$ полосы не имеют тонкой колебательной структуры. Распознать полосу $n \rightarrow \pi^*$ перехода можно по гипсохромному сдвигу при смене неполярного растворителя на полярный (табл. 5) или по исчезновению полосы поглощения при регистрации спектра в кислой среде, в которой происходит протонирование несвязывающей электронной пары гетероатома.

Переходы $n \rightarrow \pi^*$ типа, наряду с $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами в сопряженных системах, составляют наибольшую часть всех практически значимых переходов в электронной спектроскопии. Например, 1,3-пентадиен, содержащий две сопряженные двойные связи, имеет интенсивную полосу поглощения при 225 нм, соответствующую электронному $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу (рис. 18). В молекуле акролеина, содержащей одну двойную связь, сопряженную с карбонильной группой $\text{C}=\text{O}$, возможны два типа электронных переходов: $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$. Поэтому в УФ-спектре акролеина помимо полосы поглощения высокой интенсивности ($\pi \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{\text{макс}}$ 203 нм, $\epsilon_{\text{макс}}$ 10000) имеется полоса поглощения малой интенсивности ($n \rightarrow \pi^*$ $\lambda_{\text{макс}}$ 345 нм, $\epsilon_{\text{макс}}$ 20).

**Влияние растворителя на положение полос
поглощения оксида мезитила**

$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$		
Растворитель	$n \rightarrow \pi^*$, λ_{max} , нм	$\pi \rightarrow \pi^*$, λ_{max} , нм
<i>n</i> -гексан	327	230
эфир	326	230
этанол	315	237
метанол	312	238
вода	305	244

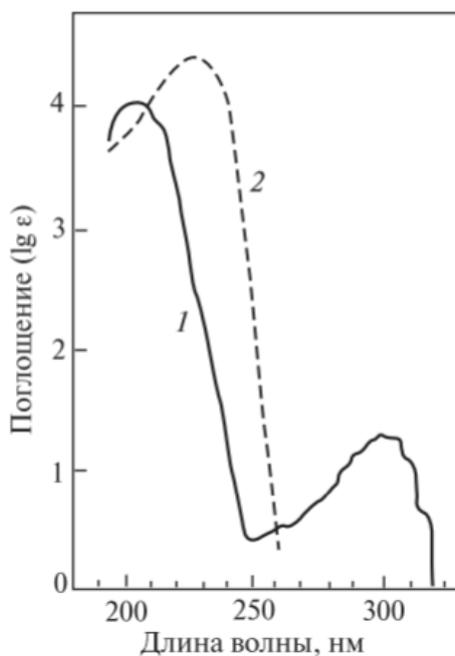


Рис. 18. УФ-спектры оксида мезитила в гексане (1) и 1,3-пентадиене (2)

Области поглощения структурных элементов (хромофоров) органических молекул, отвечающие электронным переходам различных типов, приведены в табл. 6.

Электронные переходы различных типов и области поглощения структурных элементов (хромофоров) органических молекул

Хромофор	Тип перехода	λ_{\max}	$\log(\epsilon)$
нитрилы	$n \rightarrow \pi^*$	160	<1.0
алкины	$\pi \rightarrow \pi^*$	170	3.0
алкены	$\pi \rightarrow \pi^*$	175	3.0
спирты	$n \rightarrow \sigma^*$	180	2.5
простые эфиры	$n \rightarrow \sigma^*$	180	3.5
кетоны	$\pi \rightarrow \pi^*$	180	3.0
	$n \rightarrow \pi^*$	280	1.5
альдегиды	$\pi \rightarrow \pi^*$	190	2.0
	$n \rightarrow \pi^*$	290	1.0
амины	$n \rightarrow \sigma^*$	190	3.5
кислоты	$n \rightarrow \pi^*$	205	1.5
сложные эфиры	$n \rightarrow \pi^*$	205	1.5
амиды	$n \rightarrow \pi^*$	210	1.5
тиоспирты	$n \rightarrow \pi^*$	210	3.0
нитросоединения	$n \rightarrow \pi^*$	271	<1.0
азосоединения	$n \rightarrow \pi^*$	340	<1.0

Ароматические соединения имеют замкнутую сопряженную систему, в которой возможны дополнительные электронные переходы. Соответственно, в электронных спектрах этих соединений наблюдаются дополнительные полосы поглощения. Например, в спектре поглощения бензола наблюдаются три полосы, соответствующие $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам: две высокой интенсивности и одна (самая длинноволновая) средней с λ_{\max} : 180 нм (ϵ 60000, см²/моль), 204 нм (ϵ 7400, см²/моль; тонкая структура) и 254 нм (ϵ 204, см²/моль; тонкая структура) (рис. 19).

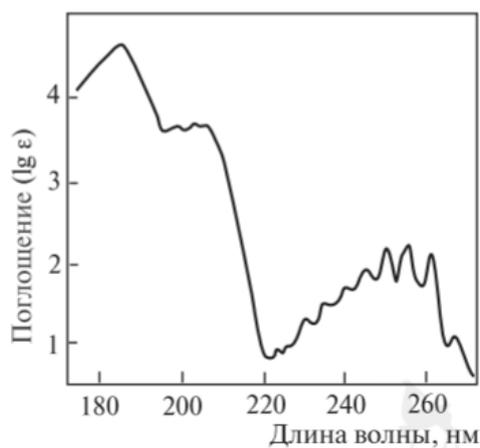


Рис. 19. УФ-спектр бензола

Наиболее характерной полосой поглощения бензола и его замещенных является длинноволновая полоса при 230–260 нм с резко выраженной колебательной структурой («бензольная» полоса), которая имеет невысокую интенсивность.

Введение в бензольное кольцо как электроноакцепторных, так и электронодонорных заместителей приводит к батохромному смещению длинноволновой полосы поглощения. При введении в молекулу бензола галогенов или алкильных заместителей изменения в спектре незначительны. Более ярко выражены изменения в спектре при введении в бензол таких заместителей, как группы OH, NH₂, OR, NR₂, SH. Интенсивность «бензольной» полосы при этом увеличивается примерно в 10 раз, она смещается в длинноволновую область, исчезает ее колебательная структура (рис. 20).

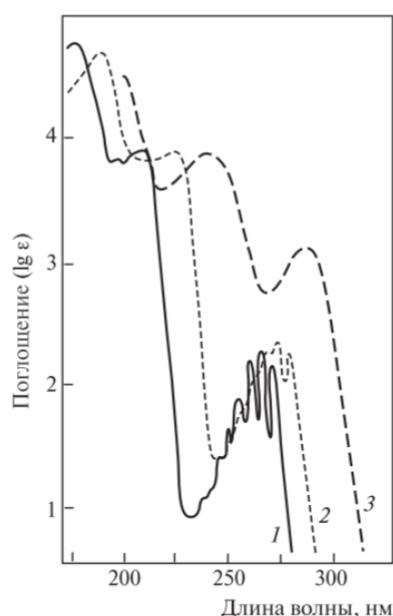


Рис. 20. УФ-спектры бензола (1), фторбензола (2), анилина (3)

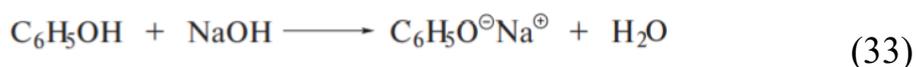
Особенно значительное смещение поглощения в длинноволновую область наблюдается при одновременном введении в бензольное кольцо электронодонорного и электроноакцепторного заместителей, находящихся в сопряжении между собой (табл. 7).

Таблица 7

Влияние электроноакцепторных и электронодонорных заместителей на положение спектральной полосы бензола

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$, нм
C ₆ H ₆ (бензол)	255
C ₆ H ₅ NH ₂ (анилин)	280
H ₂ NC ₆ H ₄ NO ₂ (о-нитроанилин)	380
(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄ NO ₂ (п-нитро-N,N-диметиланилин)	421

Изменения в электронных спектрах поглощения позволяют контролировать те превращения, которые органические соединения могут претерпевать в ходе химических реакций. В частности, ионизация функциональной группы оказывает существенное влияние на спектр поглощения. Отрицательно заряженный атом кислорода обладает значительно более сильным электронодонорным эффектом (+I, +M), нежели гидроксигруппа. Поэтому растворение фенолов в щелочи:



приводит к значительному батохромному сдвигу длинноволнового поглощения (рис. 21).

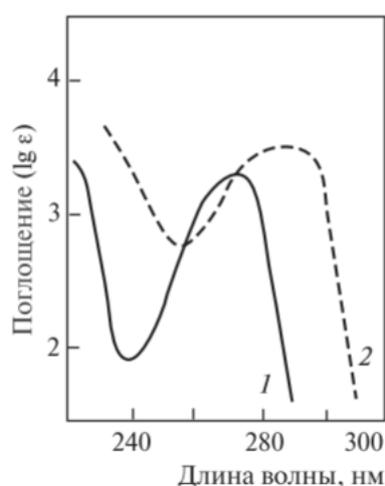
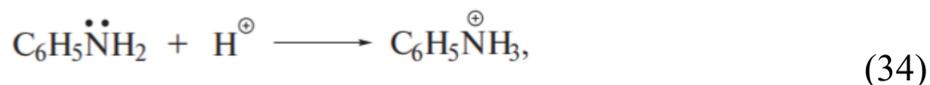


Рис. 21. УФ-спектры фенола в спирте (1) и в щелочном растворе (2)

Как видим, ионизация соединений, увеличивающая электронодонорные свойства электронодонорных заместителей или электроноакцепторные свойства электроноакцепторных заместителей, сопровождается батохромным сдвигом полосы поглощения.

Ионизация соединения, приводящая к выходу заместителя из системы сопряжения, сопровождается гипсохромным сдвигом полосы поглощения. Например, когда аминогруппа в кислой среде присоединяет протон:



сопряжение НЭП азота с π -электронами бензольного кольца исключается. Это сопровождается гипсохромным сдвигом полосы поглощения, так что спектр анилий-иона практически совпадает со спектром бензола (табл. 8).

Таблица 8

Влияние заместителей и кислотности на положение спектральной полосы бензола

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon_{\text{макс}}$)	$\lambda_{\text{макс}}$, нм ($\epsilon_{\text{макс}}$)
C_6H_6	203,5 (7400)	254 (204)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	230 (8600)	280 (1430)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^{\oplus}$	203 (7500)	254 (160)

Таким образом, растворители кислотного или основного характера могут обуславливать ионизацию вещества, что приводит к перераспределению электронной плотности в цепи сопряжения и, следовательно, изменению рисунка спектра. При ионизации по кислотному типу в молекуле появляется дополнительная неподеленная пара электронов, что приводит к батохромному сдвигу полосы поглощения и повышению ее интенсивности. Ионизация по основному типу (протонизация) часто может привести к обратному эффекту, так как неподеленная электронная пара связывается с протоном, что приводит к снижению влияния заместителя.

В УФ и видимой областях можно наблюдать и полосы, обусловленные переходами d - и f -электронов в атомах *неорганических соединений*. Растворы солей элементов первых периодов периодической системы в большинстве своем не обладают характерным поглощением в УФ, видимой и ИК-областях спектра. Точнее, в этих областях наблюдается только поглощение некоторых анионов, но катионы (вернее, их аквакомплексы) обычно «бесцветны». Это зависит от того, что данные катионы имеют, как правило, устойчивую замк-

нутую оболочку, образовавшуюся после того, как атом, переходя в катион, потерял все наименее прочносвязанные электроны, и для возбуждения оставшихся электронов недостаточно даже энергии УФ-излучения. Электронная система анионов менее стабильна. Так, например, отрицательно заряженные ионы галогенов, содержащие один лишний электрон, возбуждаются меньшими квантами излучений, и полосы поглощения их попадают в доступную УФ-область спектра.

В молекулах окрашенных неорганических веществ в поглощении излучения участвуют d - и f - электроны переходных металлов (Fe, Mn, Cr, Ni, Cu, Ti, Co, U, Mo, W). Переходы электронов с невозбужденной на возбужденную орбиталь ($d \rightarrow d^*$) осуществляются в комплексах переходных металлов с незаполненными d -орбиталями. В каждом атоме имеется 5 вырожденных d -орбиталей (с одинаковой энергией), электрон может перейти с одной орбитали на другую без излучения или поглощения энергии. Наличие d -электронов способствует легкому образованию разнообразных комплексов. Если атом металла входит в состав комплексного соединения, то на энергию d -орбиталей влияют лиганды. Под действием поля лигандов пятикратно вырожденные d -орбитали расщепляются на группы с разными энергиями (рис. 22). Электронные переходы с одной орбитали на другую могут осуществляться только с поглощением или испусканием энергии. Величина энергии расщепления определяет окраску комплекса. Энергия расщепления d -орбиталей Δ зависит от природы лигандов и симметрии комплекса.

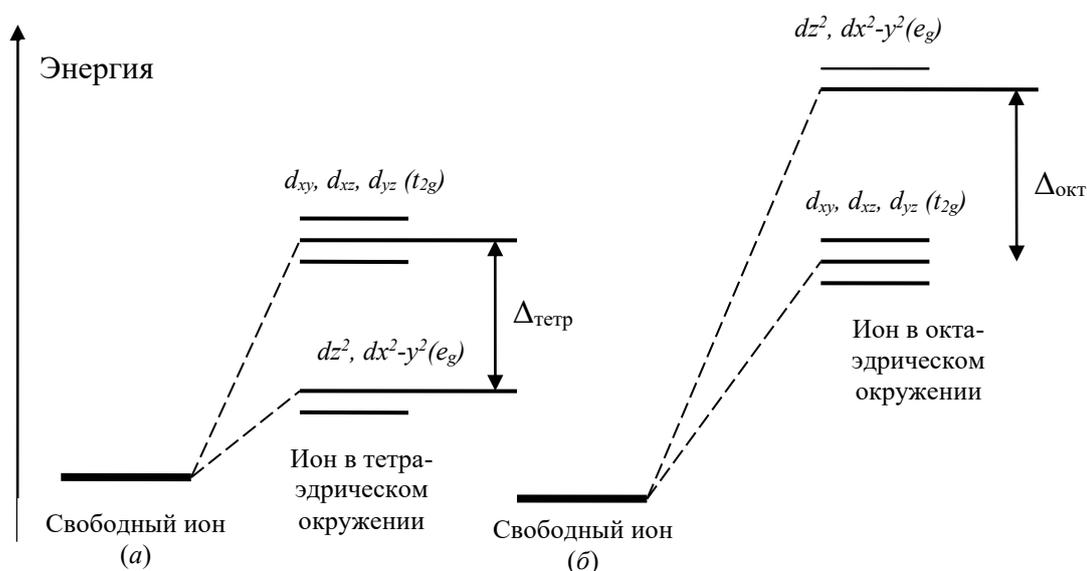


Рис. 22. Расщепление энергетических уровней d -электронов в тетраэдрических (а) и октаэдрических (б) комплексах

Силу, с которой лиганд действует на d -орбитали, называют *силой поля лигандов*, она увеличивается в следующем ряду:



Этот ряд называют *спектрохимическим рядом*. Это значит, что комплексы с лигандами, стоящими в приведенном ряду правее, поглощают в более коротковолновой области. Например, $[Cu(NH_3)_6]^{2+}$ поглощает излучение при 680 нм, а $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ – при 810 нм. Интенсивность полос, отвечающих $d \rightarrow d^*$ -переходам, характеризуется значениями $\epsilon_{\max} = 1-10^2$.

Вообще хромофорными свойствами обладают только элементы, имеющие *валентные d -электроны*. Например, у атома меди после потери одного электрона, т.е. в состоянии Cu^+ , остается сравнительно устойчивый, заполненный 10 электронами d -подуровень, т.е. ион имеет устойчивую 18-электронную оболочку: $3s^23p^63d^{10}$. Поэтому большинство соединений меди (I) бесцветны. Но медь (II), имеющая только 9 d -электронов ($3d^9$), образует окрашенные соли и множество окрашенных комплексов с различными бесцветными лигандами.

Особый интерес представляют спектры поглощения растворов солей РЗЭ и актиноидов. Они имеют почти одинаковое электронное строение внешних орбиталей. Поэтому данные элементы очень похожи по своим химическими свойствам и трудно делимы. У РЗЭ наименее прочно связанные электроны принадлежат достраиваемому $4f$ -подуровню, который защищен (экранирован) от внешних воздействий завершёнными подуровнями $5s$, $5p$ и $6s$. Оптические спектры РЗЭ возникают в результате возбуждения именно этих наименее прочно связанных, но достаточно экранированных электронов. Эти спектры очень сложны и резко отличаются друг от друга. Они состоят из широких полос, расположенных в УФ-области спектра, и большого числа узких полос, отличающихся малой интенсивностью.

Широкие и интенсивные полосы получаются при переходе электрона с внутреннего незавершённого $4f$ -подуровня на внешние уровни. На этих уровнях электрон находится под сильным и нерегулярным воздействием электронных полей молекул растворителя, что ведет к образованию широкой полосы поглощения. При возникновении узких полос $4f$ -электрон не покидает своего уровня, меняется лишь его взаимодействие с другими электронами. Хорошая защищённость $4f$ -электронов от внешних воздействий приводит к тому, что спектры поглощения растворов солей РЗЭ в некоторой мере сохраняют дискретную структуру, похожую на структуру спектров этих атомов в газообразном состоянии.

Различия в строении $4f$ -подуровней у отдельных РЗЭ обуславливают индивидуальный характер их спектров поглощения (рис. 23).

Кроме $d \rightarrow d^*$ -переходов в комплексах переходных металлов наблюдаются переходы электронов с d -орбиталей, локализованных преимущественно на атоме металла, на орбитали, локализованные преимущественно на лигандах, или, наоборот, – с орбиталей лиганда на орбитали металла. Такие электронные переходы вызывают появление в спектрах поглощения широких, интенсивных полос с $\epsilon_{max} = 10^3$ – 10^4 , называемых *полосами переноса заряда*. Орбиталь, с которой удаляется электрон, называют *донорной*, а на которую он переходит, – *акцепторной*. Различают переходы с *внутримолекулярным переносом заряда* и переходы в комплексах с *переносом заряда*. Например, внутримолекулярным является перенос заряда в анионах MnO_4^- , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , VO_4^{3-} и др., где электрон с орбитали атома кислорода переходит на орбиталь Mn или Cr.

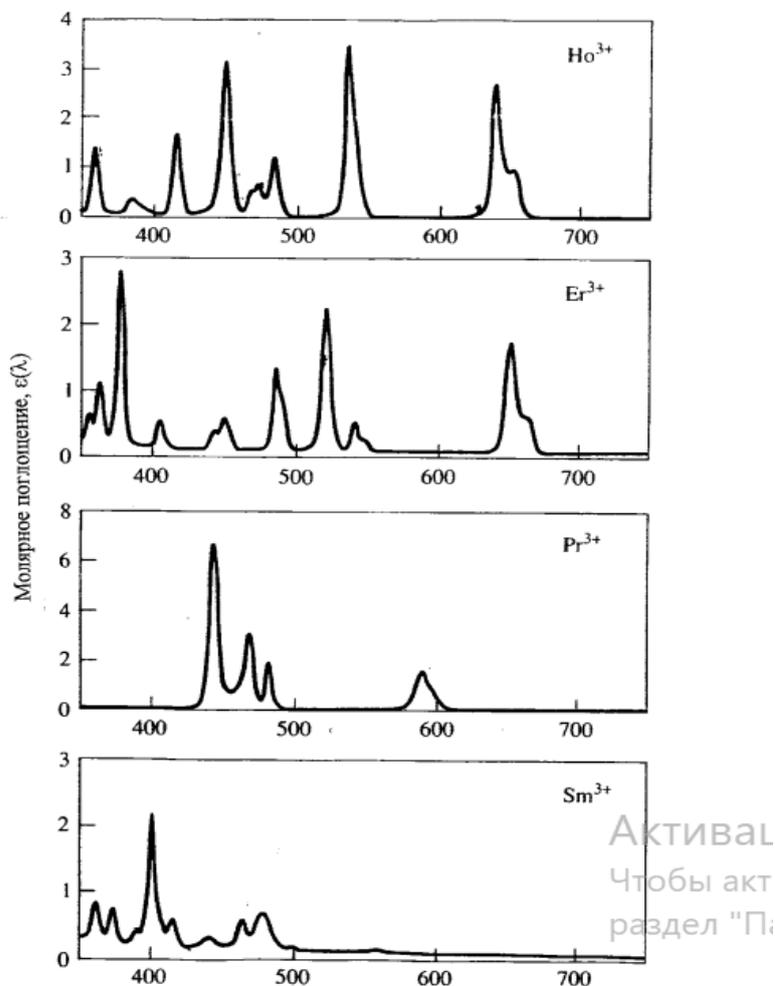


Рис. 23. Спектры поглощения водных растворов ионов некоторых редкоземельных металлов, Me^{3+}

Примером комплексов с переносом заряда являются хлориды железа (III). Образование комплекса с переносом заряда можно упрощенно представить как ОВР между центральным ионом и лигандом, ее продукты окисления и восстановления остаются в соединении. Например, при поглощении света хлоридным комплексом железа (III) $[\text{Fe}^{3+}\text{Cl}^-]^{2+}$ получается комплекс $[\text{Fe}^{2+}\text{Cl}^0]^{2+}$, т.е. электрон при возбуждении перешел на орбиталь атома железа, но оба атома (железо и хлор) остались в комплексе.

Типичными примерами также могут служить комплексы ионов металлов с органическими реагентами (содержащими π -электроны или систему сопряженных π -связей), например, иона Fe^{2+} (акцептор электронов) с 1,10-фенантролином (донор электронов). Атом металла влияет на π -электроны органической молекулы, поэтому поглощение комплекса отличается от поглощения самой органической молекулы. Для таких полос ε достигает $1 \cdot 10^4$ и выше. Поэтому комплексы с переносом заряда целесообразно использовать для фотометрического определения металлов.

Было показано, что для нитро- и карбонильных соединений может происходить *внутримолекулярный перенос заряда* (табл. 9).

Таблица 9

Положение полос поглощения производных бензола при внутримолекулярном переносе заряда

Соединение	Первая полоса		Вторая полоса	
	λ_{max} , нм	ε_{max}	λ_{max} , нм	ε_{max}
Анилин	230	8600	280	1430
Анилий (катион)	203	7500	254	160
Бензойная кислота	230	11600	273	970
Бензойная кислота (анион)	224	8700	268	560
Фенол	210	6200	270	1450
Фенолят (анион)	235	9400	287	2600

Большинство лигандов обладают собственным поглощением и до образования комплексов. Они характеризуются наличием определенных электронных переходов и связанных с ними полос поглощения. При образовании комплексов лиганды образуют новые химические связи, а на их электронную систему воздействует поле центрального атома. Под воздействием этих факторов происходит смещение полос лигандов и изменяется их интенсивность. Полосы такого типа называют *интралигандными*.

Типы окрашенных соединений

Определение содержания веществ методом молекулярной абсорбционной спектроскопии (спектрофотометрии) можно проводить как непосредственно, так и с использованием специальных фотометрических реагентов.

Определение без реагентов

В УФ-области можно непосредственно определять ароматические соединения. Например, содержание бензола в воде. В видимой области можно определять различные красители или окрашенные неорганические высокозарядные ионы – MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и др. Возможно проводить и титрование этими ионами с фотометрической индикацией.

Определение с помощью реагентов

Для определения «бесцветных» катионов и анионов необходимо вначале перевести определяемый компонент в окрашенный продукт при помощи подходящего реагента. Для этого используют как неорганические, так и органические реагенты.

I. Комплексные соединения с неорганическими лигандами

1. Анионы неорганических кислот (*Cl⁻, Br⁻, I⁻, CNS⁻*). Молярные коэффициенты таких соединений невелики (не превышают $1500 \text{ см}^2/\text{моль}$). Чувствительность определения невысокая. Поэтому соответствующие методики применяют лишь для определения высоких содержаний. Для количественного анализа можно в ряде случаев использовать те цветные реакции, которые применяются в качественном анализе: образование сине-фиолетового аммиаката меди, красного тиоцианатного комплекса Fe(III), желтого пероксидного комплекса титана. В этих случаях окраска продукта обусловлена, как правило, $d \rightarrow d^*$ -электронными переходами ионов металлов.

а) Тиоцианатные комплексные соединения

Тиоцианатные комплексные соединения широко применяются в фотометрическом анализе для определения ионов кобальта (II), молибдена (V), железа (III), титана (IV), вольфрама (V), ниобия (IV), рения, рутения. Такие комплексы сходны с галогенидными по прочности, по окраске, по растворимости и экстракционной способности. Все окрашенные тиоцианатные комплексы в водных растворах характеризуются значительной диссоциацией. Таким образом,

связывание соответствующих металлов в окрашенные комплексы требует довольно высоких концентраций реактива (SCN^- -ионов). Необходимо также учитывать ступенчатый характер всех процессов комплексообразования. Ни в одном случае нельзя создать условий, когда в водном растворе будет только одна форма комплекса. Последнее возможно только при введении неводных растворителей (которые уменьшают диссоциацию тиоцианатных комплексов) или при экстракции.

Ионы Co(II) образуют с SCN^- -ионами комплексное соединение синего цвета – $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ с максимумом поглощения $\lambda = 620 \text{ нм}$ и молярным коэффициентом поглощения $\varepsilon = 1,9 \cdot 10^3$. Если концентрация кобальта мала, то в фотометрируемую систему вводят ацетон, так как при разбавлении образуется слабоокрашенный розовый ион $[\text{Co}(\text{NCS})]^+$.

В зависимости от концентрации Fe(III) и тиоцианат-ионов в растворе образуются комплексные соединения кроваво-красного цвета следующего состава: от $[\text{Fe}(\text{CNS})]^{2+}$ до $[\text{Fe}(\text{CNS})_6]^{3-}$ с молярным коэффициентом поглощения $\varepsilon = 8,5 \cdot 10^3$.

Определение ионов металлов в виде тиоцианатных комплексов происходит в кислой среде, чтобы избежать процесса гидролиза ионов металлов. Кроме того, в кислой среде уменьшается мешающее действие ряда анионов (F^- , Cl^- , SO_4^{2-}).

б) Галогенидные комплексы

Несмотря на малую прочность, галогенидные комплексы широко применяют в фотометрическом анализе для определения ионов висмута, олова, сурьмы, ниобия, рения, железа, теллура, меди и др. Например, $[\text{BiI}_4]^-$ – комплексное соединение оранжево-желтого цвета (кислотность раствора 0,2–2 моль/л по H_2SO_4) с максимумом поглощения $\lambda = 465 \text{ нм}$ и молярным коэффициентом поглощения $\varepsilon = 9,1 \cdot 10^3$. Олово образует подобные комплексные соединения – $[\text{SnI}_4]^{2-}$, $[\text{SnBr}_4]^{2-}$.

Сурьма образует комплексное соединение зеленовато-желтого цвета – $[\text{SbI}_4]^-$ (кислотность раствора 1,5–2,5 моль/л по H_2SO_4) с длиной волны поглощения $\lambda = 425 \text{ нм}$ и молярным коэффициентом поглощения $\varepsilon = 4,0 \cdot 10^3$. Если работать при $\lambda = 330 \text{ нм}$, то окраска в 18 раз интенсивнее.

2. Перекись водорода образует окрашенные комплексы с некоторыми переходными элементами, преимущественно с высоковалентными. Для фотометрического анализа наиболее важны желтые соединения перекиси водорода с титаном, ванадием, ниобием и ураном. Примерами перекисных комплексных соединений являются следующие:

а) $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$ – комплекс желтовато-оранжевого цвета с максимумом поглощения $\lambda = 410 \text{ нм}$ и молярным коэффициентом поглощения $\varepsilon = 700$;

б) комплексное соединение ванадия с перекисью HVO_4 (оранжевого или вишневого цвета) образуется в среде серной кислоты, молярный коэффициент поглощения $\varepsilon = 700$;

в) интенсивно окрашенное перекисное соединение – надхромовая кислота (H_2CrO_6) неудобна для фотометрического анализа из-за своей неустойчивости. Для повышения устойчивости надхромовую кислоту экстрагируют в органическую фазу (изоамиловый спирт).

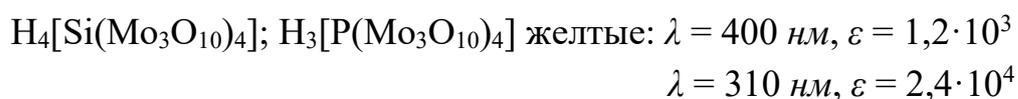
Большинство окрашенных комплексов перекиси водорода образуется в кислой среде. Для таких комплексов характерно постоянство состава (в кислой среде образуется обычно только комплекс с соотношением $[\text{Me}]:[\text{H}_2\text{O}_2] = 1:1$). Введение избытка H_2O_2 не вызывает заметных изменений в системе. Это обстоятельство наряду с удовлетворительной избирательностью и удобством проведения реакций в кислой среде обуславливает ценность группы фотометрических методов, основанных на образовании комплексов с перекисью водорода.

3. Аммиачные комплексные соединения

Аммиак образует довольно прочные окрашенные комплексные ионы с медью, никелем и кобальтом – $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$; молярный коэффициент поглощения $\varepsilon \sim 100\text{--}700$. Для аммиачных комплексов металлов характерно ступенчатое комплексообразование. Поэтому при определенном значении рН в равновесии находятся сразу несколько комплексных соединений ионов металлов с разными координационными числами. В этом случае ширина спектральной полосы достаточно большая и спектры размытые.

4. Гетерополисоединения (ГПС) являются группой химических соединений, которые применяются для фотометрического определения ряда ионов (фосфора, кремния, мышьяка, ниобия, церия, циркония, ванадия, бора, германия и некоторых других).

ГПС состоят из малого центрального атома, чаще всего P, Si, As и координированных ионов, способных к полимеризации. Для фотометрического анализа наиболее важны ГПС, содержащие в качестве координированных групп полиионы молибдата.



На восстановлении ГПС до синих соединений основан ряд методов определений фосфора, кремния, которые характеризуются большей чувствительностью (например, молибденовая синь). Спектры поглощения синих форм ГПС

сильно зависят от выбора восстановителя. Чаще всего применяется аскорбиновая кислота.

Третьей группой окрашенных ГПС являются соли ГПК с основными красителями (например, определение кремния или фосфора с ХЭП или ХП-I).

5. Растворы аква-комплексов металлов

а) аква-ионы, имеющие гидратную оболочку и обладающие собственной окраской. Например, ионы Cr(III), Ni(II), Co(II), VO^{2+} – обладают поглощением в видимой области; молярные коэффициенты поглощения достаточно низки ($\epsilon \sim n \cdot 10^2$).

б) определение РЗЭ в виде аква-комплексов существенно ввиду особой специфики их спектров поглощения, обладающих узкополосными максимумами поглощения. Известно, что в этом случае полосы поглощения обусловлены возбуждением f -электронов, которые не являются валентными. Поэтому спектр поглощения РЗЭ представляет собой довольно узкие полосы, которые мало изменяются под влиянием молекул растворителя. Даже сильные комплексообразователи (оксикислоты, комплексон и др.) очень мало влияют на положение полос; более заметно влияние комплексообразователей на интенсивность полос РЗЭ. Однако чувствительность таких методов очень мала: значения молярных коэффициентов не превышают $n \cdot 10^2$.

6. Ионы, имеющие собственную окраску, образование гидратной оболочки на нее не влияет.

Например, MnO_4^- ($\epsilon = 2400$), $Cr_2O_7^{2-}$ ($\epsilon = 750$), CrO_4^{2-} ($\epsilon = 1400$).

II. Комплексные соединения с органическими реагентами (лигандами)

Обладают значительно большим поглощением, чем комплексы с неорганическими лигандами. К настоящему времени предложено уже около 7500 органических реагентов (ОР) для фотометрического анализа, однако не все они реально применяются на практике. Окраска комплексов ионов металлов с ОР может быть обусловлена электронными $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами в молекулах лигандов, а также переходами с переносом заряда.

Для определения металлов ОР, прежде всего, должен содержать соответствующие функционально-аналитические группы (ФАГ), которые обуславливают возможность его взаимодействия с определяемым элементом и последующее наблюдение соответствующего аналитического сигнала.

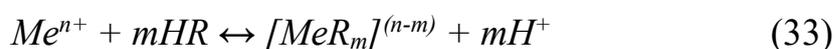
Для определения органических веществ в молекуле реагента должны присутствовать группировки, способные вступать в реакции с функциональными группами (гидроксил-, карбонил-, галоген-, серо-, азотсодержащими) опре-

деляемых соединений с образованием интенсивно окрашенных или люминесцирующих продуктов. Реакции, используемые для определения функциональных групп, заметно отличаются от реакций неорганических ионов. В частности, сильное влияние оказывает природа остова молекулы (алифатический, ароматический). Кроме того, протекание таких реакций существенно зависит от среды, а их селективность часто невысока.

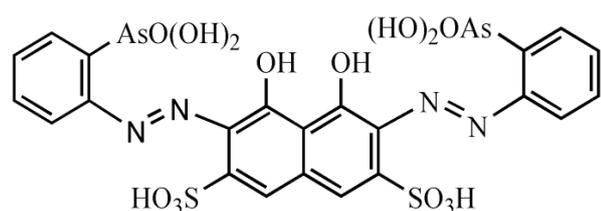
Рассмотрим две классификации ОР в зависимости от состояния лиганда.

1. По типу заряда органического лиганда:

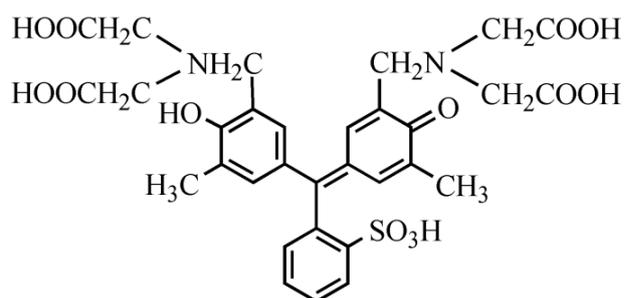
а) органический лиганд – анион. Это большая группа органических реагентов, общая формула которых HR (ализарин, арсеназо, ксиленоловый оранжевый, дитизон, торон, салициловая кислота, 8-оксихинолин, ПАН, ПАР). В реакциях с катионами металлов реагенты ведут себя как кислоты, в которых протон замещается на ион металла:



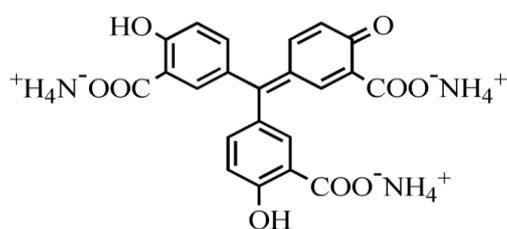
Приведем примеры анионоактивных органических реагентов (рис. 24):



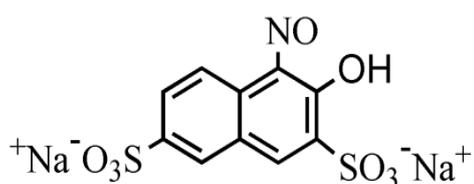
Арсеназо III



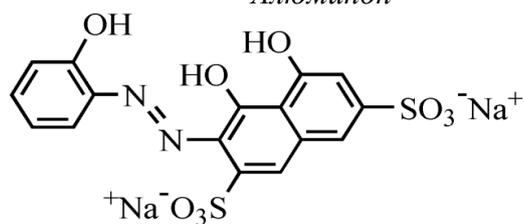
Ксиленоловый оранжевый



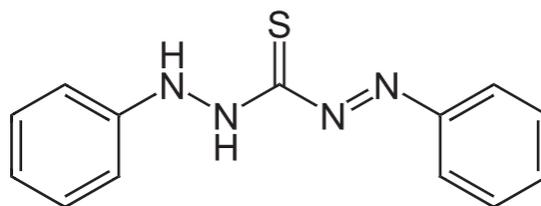
Алюминон



Нитрозо-R-соль



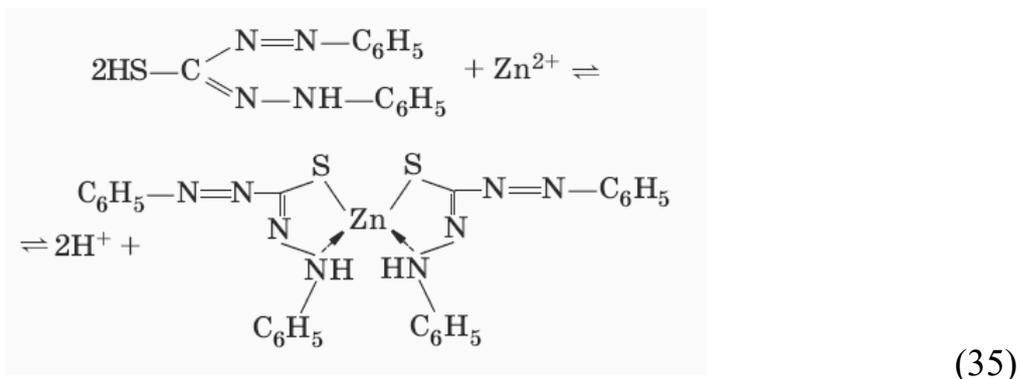
Кислотный хром темно-синий



Дитизон

Рис. 24. Примеры анионоактивных органических реагентов

Дитизон используется для количественного определения ионов Bi^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} . Реакция взаимодействия ионов цинка с дитизоном:



б) органический лиганд – нейтральная молекула. Образующийся комплекс – катион. Такие реагенты обладают основными свойствами и в водных растворах существуют в виде RH^+ .

Ферроин $[\text{FeR}_3]^{2+}$ (соединение железа(II) с 1,10-фенантролином), комплексное соединение красного цвета: $\lambda = 512 \text{ нм}$, $\varepsilon = 1,1 \cdot 10^4$ (рис. 25):

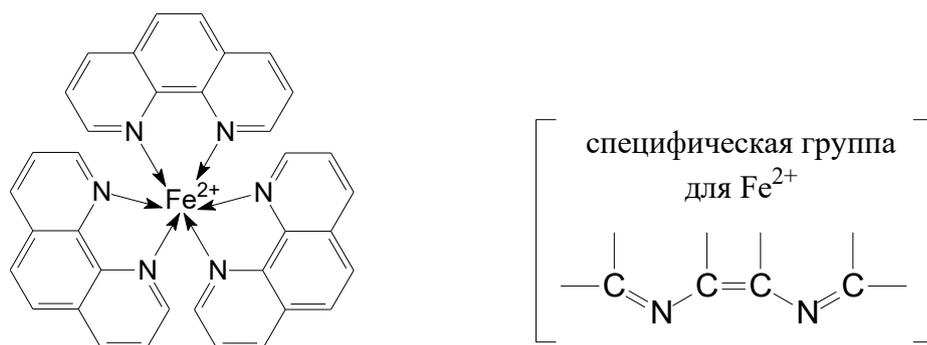


Рис. 25. Структурная формула ферроина

в) органический лиганд – катион. Лиганд образует соединения с ионами металлов, связанными в комплекс анионного типа (хлоридный, иодидный). Образующееся соединение относится к типу ионных ассоциатов. Эти соединения относятся к смешанным комплексным соединениям, в которых одновременно присутствуют два лиганда. Например, родамин Б, который существует в растворах только как катион, используется для определения Sb^{5+} , Ga^{3+} , Au^{3+} в виде соединений $(\text{RH})[\text{SbCl}_6]$, $(\text{RH})[\text{GaCl}_4]$, $(\text{RH})[\text{AuCl}_4]$ (рис. 26). Эти реакции очень чувствительны, молярный коэффициент светопоглощения составляет $\sim n \cdot 10^4$.

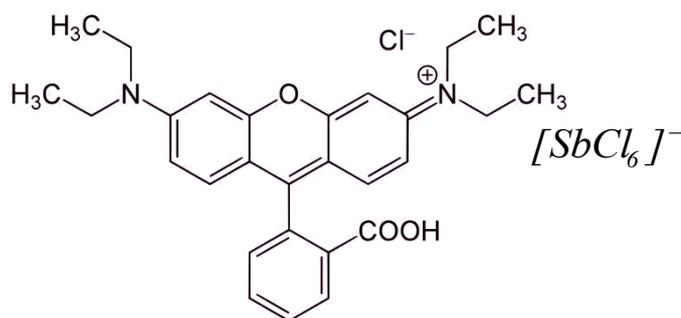
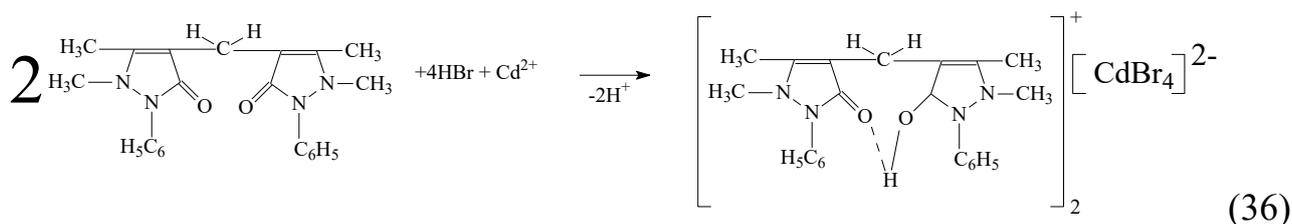


Рис. 26. Структурная формула ионного ассоциата родамина Б с ацидокомплексом $[SbCl_6]^-$

К ионным ассоциатам также относят ацидокомплексы металлов с ДАМ – (ДАМН) $[FeCl_4]$, (ДАМН) $_2[CdBr_4]$ и др.



(36)

2. Классификация ОР по классу органических соединений, к которому принадлежит реагент:

- а) полифенолы;
- б) оксикислоты;
- в) N-содержащие;
- г) S-содержащие.

III. Комплексные соединения, образуемые в результате ОВР

Реакции окисления-восстановления сравнительно мало применяются в фотометрическом анализе. Чаще всего они используются для определения Mn, Cr, As, O, Hal, Ni, V, Sn, Sb, Ce и др. ОВР в сильной мере зависят от кислотности раствора.

При определении Mn(II) его окисляют до MnO_4^- соответствующим окислителем (персульфат аммония, висмутат натрия, иодная кислота). Марганцовая кислота обладает интенсивным поглощением при $\lambda = 525$ нм и молярном коэффициенте поглощения $\varepsilon \sim 2,0-2,5 \cdot 10^3$.

Для повышения чувствительности определения ионов реакции ОВР проводят с участием органических реагентов. Формальдоксим ($CH_2=NOH$) в аммиачной среде образует с Mn(II) бесцветный комплекс, который под воздействием кислорода воздуха сразу же превращается в коричневато-красный комплекс Mn(IV) – $[Mn(CH_2NO)_6]^{2-}$. Окраска комплексного соединения образуется в течение нескольких минут и устойчива более одного часа ($\lambda = 455$ нм; $\varepsilon = 11200$).

Для определения Cr(III) его окисляют до CrO_4^{2-} ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) подходящим окислителем (перманганат калия, висмутат натрия, персульфат аммония, бромат калия) и измеряют оптическую плотность щелочного (CrO_4^{2-}) – желтого раствора или кислого раствора ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) – оранжевого раствора.

Ванадий в различных степенях окисления образует ряд соединений, растворы которых обладают интенсивным поглощением в различных участках видимой области спектра.

Реакции окисления-восстановления широко применяются для фотометрического определения иодида, бромида, свободных галогенов или их соединений высших валентностей. Свободные бром или йод можно фотометрировать в водных растворах и особенно хорошо в органических растворителях.

Ионы Sn(II) восстанавливают кремнемолибденовую кислоту до молибденовой сини, по количеству которой определяют концентрацию олова (косвенный метод).

IV. Труднорастворимые соединения адсорбционного характера

В спектрофотометрическом анализе изучаются растворимые окрашенные соединения. Иногда применяют окрашенные соединения, которые не образуют истинных растворов, а только коллоидные взвеси. К таким соединениям принадлежат комплексы многих высоковалентных металлов с фенилфлуороном, пирокатехиновым фиолетовым и некоторыми другими красителями. Часто в фотометрическом анализе применяют реакцию образования нерастворимого иодида оксидимеркураммония (реакция Ю. Несслера) для определения ионов аммония, а также реакции получения нерастворимых соединений гидроксида магния с титановым желтым, магнизоном I, магнизоном II, феназо, хинализарином, триазенами и др. Кроме этого, такие соединения применяются для определения ионов натрия, сурьмы и других.

Например, при осаждении из растворов магния, содержащих какой-либо окрашенный краситель (азокраситель) с большой молекулярной массой, гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ образует с ним окрашенное адсорбционное соединение. Соединение гидроксида магния с титановым желтым (рис. 27) можно рассматривать как твердый раствор красителя в гидроксиде магния.

В случае применения этой группы реакций желательное использование стабилизаторов (крахмал, желатин, гуммиарабик, ПВС). Вторым обязательным условием является одинаковый порядок сливания растворов, как при подготовке исследуемого, так и стандартного растворов.

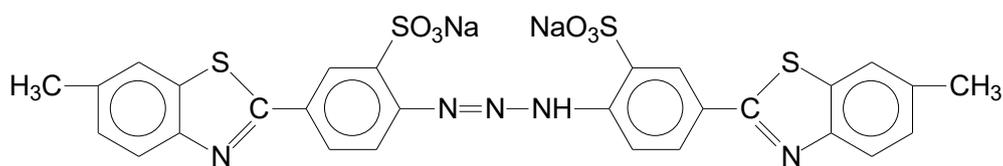
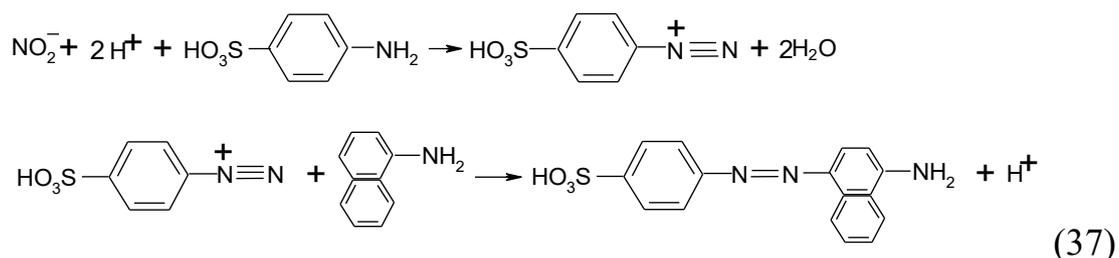


Рис. 27. Структурная формула титанового желтого

V. Органические соединения, синтезирующие с участием определяемого компонента

Реакции синтеза и разрушения органических соединений лежат в основе определения нитрат-, нитрит-, аммоний-ионов, а также брома, хлора, перхлората и других окислителей. Например, при определении нитрита ведут сочетание α -нафтиламина (первичный ароматический амин) с сульфаниловой кислотой в присутствии азотистой кислоты (определение NO_2^- в кислой среде). При этом образуется азокраситель, концентрация которого пропорциональна содержанию нитрита. Вместо α -нафтиламина применяют также фенол и другие ароматические соединения, содержащие OH^- или NH_2 группу.



В основе метода определения нитрат-ионов лежит реакция образования пикриновой кислоты, т.е. в кислой среде проводят нитрование фенолдисульфокислоты.

Одной из чувствительных фотометрических реакций на сульфид-ионы является реакция образования малахитового зеленого.

VI. Соединения, получаемые в результате так называемых «усилительных реакций»

Такие реакции позволяют получать «эффективные» молярные коэффициенты поглощения (ϵ), значения которых превышают даже теоретически допускаемый предел – 10^5 .

Суть таких реакций заключается в том, что определяемый элемент переводят в соединение, в состав которого он входит в низком стехиометрическом соотношении. Определяют при помощи достаточно чувствительной реакции концентрацию другого элемента, входящего в состав этого же соединения в от-

носителем высоком стехиометрическом соотношении по сравнению с определяемым. На основании данных определения второго элемента находят эквивалентную концентрацию первого элемента. Тем самым молярный коэффициент поглощения ε возрастает в такое число раз, каково отношение числа атомов I и II элементов в данном соединении.

Например, фосфор может быть определен в виде фосфоромолибдат иона $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$, экстрагируемого смесью бутанола и хлороформа ($\varepsilon = 2,4 \cdot 10^4$). Если после экстракции аммиачным буферным раствором Mo определять 2-амино-4-хлорбензотиолом и рассчитать соответствующую концентрацию фосфора, то поскольку в комплексе на один атом фосфора приходится 12 атомов Mo, эффективный молярный коэффициент поглощения оказывается равным $2,9 \cdot 10^5$.

VII. Высокочувствительные кинетические реакции

Окрашенные соединения, образующиеся в результате реакций, в которых катализатором является определяемый элемент. Основанные на этом кинетические методы отличаются значительно большей чувствительностью, чем методы, основанные на прямом фотометрическом определении элементов.

Например, следовые количества Mn(VII) (определяемый элемент) действуют каталитически на окисление органических веществ другими окислителями (KIO₄) с образованием окрашенного продукта реакции. Степень окраски изменяется во времени. Чем выше концентрация Mn(VII), тем больше скорость реакции увеличивается.

VIII. Смешанные комплексные соединения

Смешанные комплексные соединения – полиядерные комплексы, в состав которых входит несколько атомов металлов и моноядерные соединения, в состав которых входит несколько различных лигандов. Введение второго лиганда придает комплексу ряд новых свойств (например, появляется окраска или увеличивается ее интенсивность, усиливается способность экстрагироваться органическими растворителями (ионные ассоциаты)).

На образование тройных комплексов в сильной мере влияет природа аниона. Поэтому различают два типа тройных комплексов: 1) тройные комплексы, в состав которых входят анионы сильных кислот; такие тройные комплексы обычно образуются в кислой среде (тиоцианатные, галогенидные комплексы титана, железа, кобальта и др.); 2) тройные комплексы, в состав которых входят

анионы слабых кислот (салицилат, пирокатехинат и др.); эти тройные комплексы образуются, как правило, при более высоком значении рН раствора.

Новые задачи, поставленные перед спектрофотометрическими методами анализа, стимулировали расширение исследований органических реагентов. Возникли направления, связанные с модифицированием и иммобилизацией традиционно используемых ОР, применением неводных, водно-органических или организованных сред. Все шире практикуется варьирование условий протекания аналитических реакций: регулирование их скорости, процессов сольватации; изменение растворимости или гидрофобности реагирующих веществ; использование твердых матриц.

IX. Модифицирование органических реагентов поверхностно-активными веществами (ПАВ)

Обширный класс ионных ПАВ способен выступать в роли универсальных модификаторов физико-химических свойств хромофорных полидентатных ОР разной химической природы. Именно поэтому аналитическое определение элементов с применением реагентов, модифицированных ПАВ, существенно превосходит лучшие из ранее известных методов по чувствительности, избирательности и контрастности реакций.

Получение ионных ассоциатов – один из главных путей модифицирования электроотрицательных или электроположительных ОР ионами ПАВ, имеющими противоположный заряд. Ионы ПАВ взаимодействуют с ОР по аналитико-активной группе, поэтому конкуренция с образованием комплекса реагента с ионом металла отсутствует. Это дает возможность создавать из известных ОР большое количество практически новых, более эффективных модифицированных реагентов. Таким образом, этот путь характерен для ионогенных ПАВ и хромофорных полидентатных хелатообразующих или, в общем случае, комплексообразующих реагентов.

Наиболее хорошо изучены и наиболее эффективны в аналитических целях реагенты классов сульфоталеиновых индикаторов (пирокатехиновый фиолетовый, ксиленоловый оранжевый, фталексоны), фенолкарбоновых кислот трифенилметанового ряда (хромазуrol C, эриохромцианин Р, эриохромазуrol B, сульфохром), тригидроксифлуоронов (дисульфобензилфлуорон, салицилфлуорон) и других реагентов ксантенового ряда (пирогалловый и бромпирогалловый красный). Для модифицирования ОР с отрицательно заряженными аналитико-активными группами используют длинноцепочечные катионные ПАВ, содержащие не менее 12 атомов углерода в алкильном радикале – соли

четвертичных аммониевых оснований (например, бромид триметилцетиламмония), соли алкилпиридиния (хлорид N-цетилпиридиния) и других гетероциклических аминов, первичные, вторичные и третичные амины, способные протонироваться в воде с образованием катионов.

В основу модифицирования ОР этих классов положена концепция образования ионных пар (ионных ассоциатов). Благодаря присоединению к молекуле ОР дифильного катиона ПАВ с достаточно крупным неполярным радикалом ассоциат становится существенно гидрофобным по сравнению с исходным более гидрофильным реагентом, т.е. изменяется характер гидратации частиц. В результате происходит локальное уменьшение полярности среды в микроокружении молекулы ОР. Это приводит к уменьшению гидратации ФАГ и связанного с ней иона металла, что обуславливает изменение протолитических свойств групп, входящих в ФАГ, и увеличение числа присоединенных хелатообразующих лигандов.

Выделяют, по крайней мере, четыре особенности процесса комплексообразования с лигандами, модифицированными ПАВ: увеличение числа координированных лигандов в аналитических формах; многоцентровое взаимодействие полидентатных реагентов; активация комплексообразования в сильно-кислых средах; повышение устойчивости хелатов. В качестве пятого эффекта указывают на расширение плато рН комплексообразования в кислую или щелочную области. Эти факторы обеспечивают увеличение чувствительности и селективности реакций с участием ПАВ. В подобных системах под влиянием КПАВ во взаимодействие вовлекаются как функционально-аналитические, так и аналитико-активные группы, т.е. осуществляется многоцентровое взаимодействие с участием π -электронной системы хромофоров, что позволяет максимально использовать возможности данных реагентов для увеличения контрастности фотометрической реакции. В случае многозарядных катионов металлов число координированных лигандов увеличивается, что приводит к повышению чувствительности определения. Например, при комплексообразовании титана с пирокатехиновым фиолетовым при модифицировании реагента катионами ПАВ молярный коэффициент поглощения комплекса достигает $1.5 \cdot 10^5$, а контрастность реакции – 250 нм.

Х. Имобилизованные ОР

Закрепление ОР на поверхностных слоях или в объеме твердой фазы (матрицы) называют иммобилизацией; этот термин пришел в аналитическую химию из биохимии. Если в результате какие-либо свойства вещества изменя-

ются (а это и является целью иммобилизации в аналитической химии), то данное иммобилизованное вещество одновременно можно считать и модифицированным, т.е. полагать, что иммобилизация – частный случай модифицирования. Приведем некоторые виды *иммобилизованных ОР*.

1) *Комплексообразующие сорбенты*. Комплексообразующие сорбенты – это полимерные органические или неорганические соединения, на которых тем или иным способом закреплены группы или реагенты, способные взаимодействовать с ионами металлов или с другими веществами, которые присутствуют в растворе.

Способ закрепления может быть основан как на сорбции молекул исходного реагента на матрице, так и на их ковалентном взаимодействии с образованием полимера новой структуры, содержащего реакционноспособные фрагменты исходного индивидуального реагента. Можно полагать, что в первом случае происходит иммобилизация органических реагентов на твердой основе, а во втором – образование нового полимерного соединения.

Примеры иммобилизации ОР на полимерной основе многочисленны. Один из первых разработанных способов назвали получением ионитов с поглощенным реагентом. Прием заключается в сорбции на подходящем ионите обычных органических реагентов, содержащих сульфо- или иные солеобразующие группы. Функционально-аналитические группы в сорбированных молекулах реагентов не теряют способности связывать ионы металлов. В качестве твердой основы используют самые разнообразные матрицы: полимеры линейного и сетчатого строения (например, ионообменники на основе стирола и дивинилбензола), пенополиуретаны, активированный уголь, другие органические и неорганические матрицы. Предложен спектрофотометрический метод определения железа(III) и меди(II) с использованием в качестве индикаторных порошков гидрофобных силикагелей, нековалентно иммобилизованных ксиленоловым оранжевым или ПАН. Иммобилизуют также люминесцентные реагенты, например люминол, родамин В и др., а в качестве инертной подложки применяют стекло, силикагели, органические полимеры. Так, предложено использовать иммобилизованный морин для сорбционно-флуориметрического определения циркония и олова. Значительный интерес в качестве сорбентов представляют пенополиуретаны, особенностью которых является высокая эффективность в сочетании с универсальностью, химической и механической прочностью. Методы концентрирования и определения разработаны для многих (более 50) химических элементов.

Детектирование аналитического сигнала может быть основано как на прямом измерении светопоглощения фазы модифицированного ионообменником органического реагента, так и на применении метода *спектроскопии отражения*. Первый метод, названный *твердофазной спектрофотометрией*, был предложен японскими исследователями, которые впервые обнаружили линейную зависимость между светопоглощением твердой фазы и концентрацией элемента в исходном растворе. Разработаны различные варианты проведения анализа: сорбции ионообменником комплекса определяемого элемента с органическим реагентом или предварительная сорбция реагента и проведение реакции между ионом металла и реагентом в фазе сорбента. Поскольку в любом случае действующим началом является реагент, можно считать, что ОР иммобилизован (и модифицирован) ионообменником.

2) *Ионообменные мембраны*. Еще один современный материал, применяемый в качестве твердой матрицы, – ионообменные мембраны в виде тонких пленок, пластинок или фильтров. Показано, что эффективность аналитического действия органических реагентов повышается при иммобилизации на таких мембранах. Известны разные варианты практического осуществления данного метода концентрирования и определения. Оптически прозрачные мембраны, например на основе поливинилхлорида, ионообменные свойства которых создаются за счет импрегнирования пленок триоктиламином, обрабатывают раствором комплекса органического реагента с металлом (например, Nb с ПАР), который сорбируется на мембране, и затем обычным способом (на пропускание) измеряют оптическую плотность.

Поскольку взаимодействие между комплексом и активными группами мембраны в основном электростатическое (с образованием простой соли или ионного ассоциата), то можно считать, что в этих системах происходит модифицирование (и иммобилизация) комплекса или реагента, уже входящего в состав матрицы мембраны.

Известны и другие примеры применения мембран. Например, на тонких ионообменных пленках концентрируют кобальт в виде комплекса с ПАН с последующим определением металла непосредственно в фазе сорбента.

Влияние кислотности среды на спектрофотометрические определения

Концентрация $[H^+]$ является одним из наиболее важных факторов, определяющих равновесие образования окрашенного комплекса. Влияние рН раствора на окрашенные комплексы выражается в различных формах, однако, в большинстве случаев оно сводится к изменению состава окрашенного соединения. Изменение рН среды способствует образованию окрашенных комплексов с посторонними ионами, присутствующими в растворе, обуславливает изменение растворимости окрашенных соединений, влияет на состояние окислительно-восстановительного взаимодействия и может вызывать даже полное разрушение окрашенных соединений.

Рассмотрим примеры влияния кислотности среды на спектрофотометрические определения:

1) Кислотность среды влияет на ОВР образования некоторых окрашенных соединений, таких, как хромат-ион, перманганат-ион или фосфорномолибденовая синь:



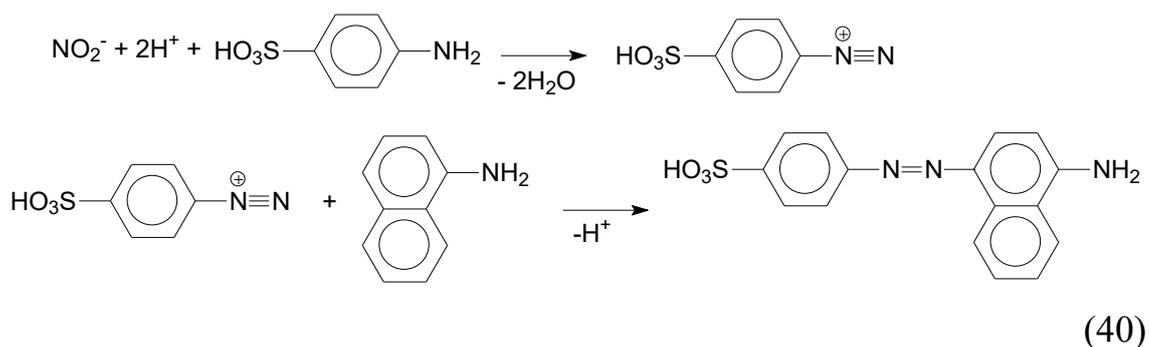
$$E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = E_0 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}{[Cr^{3+}]^2}. \quad (39)$$

Из уравнения Нернста видно, что если не создать необходимую концентрацию ионов водорода, равновесие не сместится в сторону продуктов реакции.

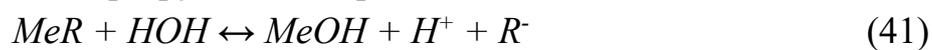
Cr(VI) – сильный окислитель, способен окислять многие органические соединения, например, при взаимодействии с дифенилкарбазидом образуется синий раствор.

2) Реакции, связанные с синтезом органических соединений с участием определяемого компонента. Например, определение нитрит-ионов проводят при помощи реактива Грисса–Илосвая (сочетание α -нафтиламина с сульфаниловой кислотой) в уксуснокислых растворах. При этом образуется азокраситель ярко-красного цвета, концентрация которого пропорциональна содержанию нитритов (реакция Грисса).

Кроме этого, при синтезе малахитового зеленого с участием сульфид-ионов также приходится контролировать рН среды.



3) Окрашенные комплексы с анионами сильных кислот. Анионы сильных кислот (*Cl*⁻, *Br*⁻, *SCN*⁻, *F*⁻) даже при очень высокой концентрации [*H*⁺] в растворе не связываются ими в молекулу кислоты (так как сильные кислоты в растворе полностью диссоциированы), и концентрация их в растворе практически не меняется. Следовательно, повышение кислотности раствора не приводит к разрушению окрашенного соединения, однако, уменьшает гидролиз ионов металлов. Малопрочные комплексные соединения ионов металлов с анионами сильных кислот заметно диссоциируют в растворе с образованием «свободных» ионов металлов. При уменьшении кислотности среды (с ростом рН) свободные ионы металла образуют с гидроксид-ионами малорастворимые гидроксиды или основные соли, что приводит к разрушению окрашенного соединения.

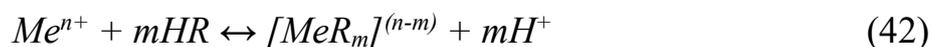


Поэтому реакции образования окрашенных соединений ионов металлов с анионами сильных кислот лучше проводить в достаточно кислых средах.

Следует заметить, что комплексные соединения подвергаются гидролизу в меньшей степени, чем обычные хорошо диссоциирующие соли того же катиона. Таким образом, условия рН, пригодные для поддержания в негидролизованном состоянии простых солей данного металла, пригодны и для фотометрического определения этого металла в виде комплексов с анионами сильных кислот.

Однако чрезмерное повышение кислотности среды может привести к побочным реакциям. Введение кислоты вызывает увеличение концентрации электролита, это приводит к увеличению ионной силы раствора. В результате этого уменьшается активность всех ионов, увеличивается степень диссоциации КС.

4) Окрашенные комплексы с анионами слабых кислот. Если в качестве реагентов используют слабые органические кислоты *HR* (салициловая кислота, ализарин, диметилглиоксим, дитизон, алюминон, ПАР и др.), изменение рН раствора оказывает довольно сильное влияние на фотометрическое определение:



Полнота связывания иона $[Me^{n+}]$ в окрашенное соединение $[MeR_m]^{(n-m)}$ зависит от концентрации в растворе анионов реагента $[R^-]$, которая в свою очередь зависит от концентрации $[H^+]$ в растворе. В кислых растворах концентрация $[R^-]$ бывает мала, т.к. равновесие диссоциации слабой кислоты сильно смещено в сторону образования недиссоциированной (кислотной) формы реагента:



Увеличить концентрацию $[R^-]$ путем повышения общей концентрации реагента не всегда удастся, т.к. слабые органические кислоты чаще всего имеют ограниченную растворимость в воде.

Поэтому концентрацию $[R^-]$ увеличивают повышением рН раствора, которое смещает равновесие диссоциации реагента в сторону образования аниона кислоты $[R^-]$:



Таким образом, в сильнокислых растворах комплексы металлов с анионами слабых кислот обычно вообще не образуются или образуются не полностью, т.к. ион H^+ , обладая значительным сродством к анионам слабой кислоты, разлагает эти комплексы:



Поэтому реакцию образования окрашенных соединений ионов металлов с анионами слабых органических кислот следует проводить по возможности в щелочных средах.

Однако уменьшение концентрации $[H^+]$ следует осуществлять осторожно, т.к. при повышении рН раствора может происходить образование основных солей или гидроксидов определяемых металлов. Кривая изменения окраски раствора при повышении рН имеет следующий общий вид (рис. 28):

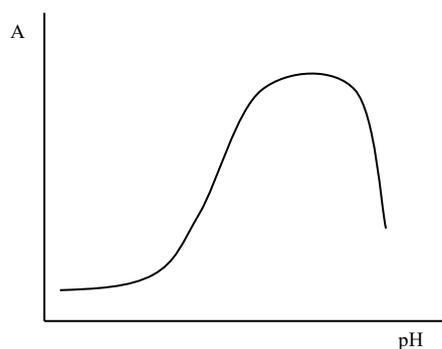


Рис. 28. Зависимость оптической плотности от рН раствора

В сильнокислой среде концентрация свободного комплексообразующего аниона мала (равновесие $HR \leftrightarrow H^+ + R^-$ сдвинуто влево), поэтому окрашенный комплекс не образуется. С возрастанием рН увеличивается концентрация анио-

на R^- , улучшаются условия комплексообразования и усиливается окраска. Однако при дальнейшем увеличении рН при недостаточной прочности комплекса и при очень малой растворимости гидроксида определяемого металла окраска ослабевает или исчезает совсем вследствие разрушения комплекса.

Кроме того, при изменении рН раствора может изменяться состав окрашенного соединения вследствие ступенчатости комплексообразования.

Бывают случаи, когда увеличение концентрации $[R^-]$, происходящее с ростом рН, приводит к образованию комплексов с бóльшим числом координированных групп. Иногда такое явление оказывается полезным (такие комплексы обычно имеют более высокий коэффициент ε). В других случаях этого приходится избегать, т.к. при повышении концентрации анионов $[R^-]$ с ними в реакцию могут вступать другие катионы, присутствующие в растворе, и реакция перестает быть специфической.

Какой именно из этих процессов будет иметь место, зависит от соотношения прочности комплексов и растворимости гидроксида. Применение малопрочных комплексов в фотометрии возможно лишь в узких интервалах значений рН раствора. Недостаточная прочность комплекса ограничивает возможность полного связывания определяемого иона и поэтому соответствующие реагенты в общем редко дают удовлетворительные результаты. В любом случае допустимая кислотность может быть тем больше, чем больше избыток реагента, чем сильнее кислота и чем более прочен комплекс.

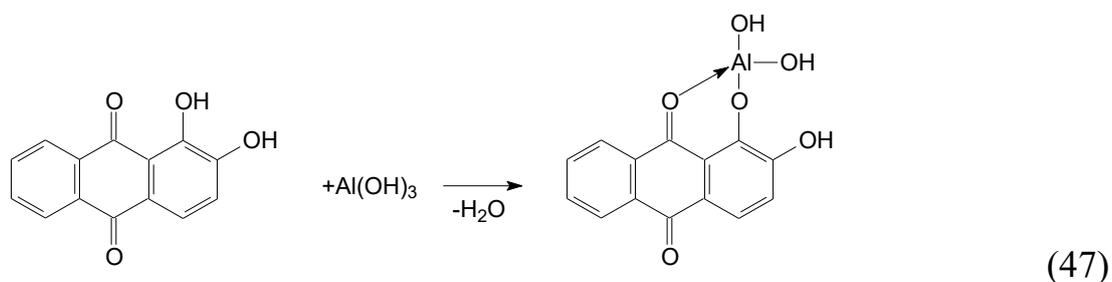
Например, раствор соли железа, содержащий двукратный избыток салициловой кислоты, начинает заметно обесцвечиваться при подкислении до рН 2. При использовании десятикратного избытка реагента допустима бóльшая кислотность и оптическая плотность заметно уменьшается только при рН 1,5.

5) Окрашенные комплексы с реактивами, проявляющими индикаторные свойства. Многие окрашенные реактивы, являющиеся слабыми органическими кислотами, проявляют индикаторные свойства (ализарин, дитизон, арсеназо, торон и др.). Такие реактивы способны изменять свою окраску с изменением концентрации $[H^+]$. Это связано с состоянием равновесия, в котором кислотная форма реактива отличается по структуре и окраске от солевой формы реагента:



Таким образом, несоблюдение постоянства рН среды приводит к изменению не только интенсивности окраски раствора, но и даже самой окраски.

Например, Al^{3+} в слабокислой среде при рН $\geq 4,5$ образует с ализарином комплексное соединение красного цвета; сам ализарин при этом значении рН – желтого цвета.



Однако при $\text{pH} > 5,5$ преобладает солевая форма ализарина, раствор приобретает красно-фиолетовый цвет, который можно легко принять за окраску комплекса ализарина с алюминием. Поэтому определение Al^{3+} с ализарином рекомендуется проводить в интервале $\text{pH} = 4,5-5,0$.

Поэтому при использовании реактивов, проявляющих индикаторные свойства, реакции образования комплексных соединений следует проводить при строго определенной кислотности раствора.

Всегда имеется известный интервал между pH , при котором идет комплексообразование и величиной pH (более высокой), при которой начинают влиять индикаторные свойства реактива.

Для определения Al^{3+} предложены 2 реактива: ализарин и алюминон. Оба реактива образуют окрашенные комплексные соединения с Al^{3+} при $\text{pH} \sim 4$. Однако эти реактивы отличаются интервалом pH , удобным для определения. Ализарин уже при $\text{pH} = 5,5$ изменяет свою окраску от желтой к красно-фиолетовой (солевая форма). Между тем алюминон проявляет свои индикаторные свойства только при $\text{pH} = 13$. Таким образом, для определения алюминия ализарин является менее удобным реагентом. Определение же алюминия с алюминоном возможно в широком интервале pH , что делает определение более надежным.

Лучшим реактивом будет тот, для которого больше интервал – ΔpH между pH образования комплекса и pH , при котором проявляются индикаторные свойства реагента.

Аппаратурное оформление спектрофотометрического анализа

В зависимости от способа регистрации поглощения выделяют две группы методов:

- 1) визуальные, где регистрирующее устройство – глаз;
- 2) фотоэлектрические – регистрация аналитического сигнала осуществляется с помощью прибора.

Визуальные методы

В визуальных методах человеческий глаз оценивает окраску исследуемого образца путем сравнения со стандартом. Визуальные методы относятся к колориметрическим методам (колориметрия – измерение цвета). В связи с индивидуальными, неповторяющимися свойствами глаза, визуальные измерения субъективны и характеризуются относительно большой ошибкой. Несоответствие визуальных методов современным требованиям к точности измерений привело к их вытеснению из спектрофотометрической практики фотоэлектрическими методами. В то же время некоторые методы визуальной колориметрии весьма просты, используют несложное оборудование (часто без электропитания) и недорогие расходные материалы. Поэтому эти методы до сих пор применяют в полевых условиях или при оценочных анализах. Визуальные методы включают в себя ряд способов. Некоторые из них представлены на рис. 29.

В методе цветовой шкалы приготавливают серию стандартных растворов с различной концентрацией вещества (с различной окраской растворов). Для этого проводят цветную реакцию вещества с известной максимальной концентрацией в нескольких пробирках. Затем добавляют в пробирки различное количество воды, разбавляя цветные растворы до различных концентраций вещества (интенсивностей цвета). Для исследуемого образца вещества проводят цветную реакцию и определяют концентрацию, сравнивая цвет полученного раствора с цветами стандартных растворов. Данный способ широко используется при полуколичественной оценке.

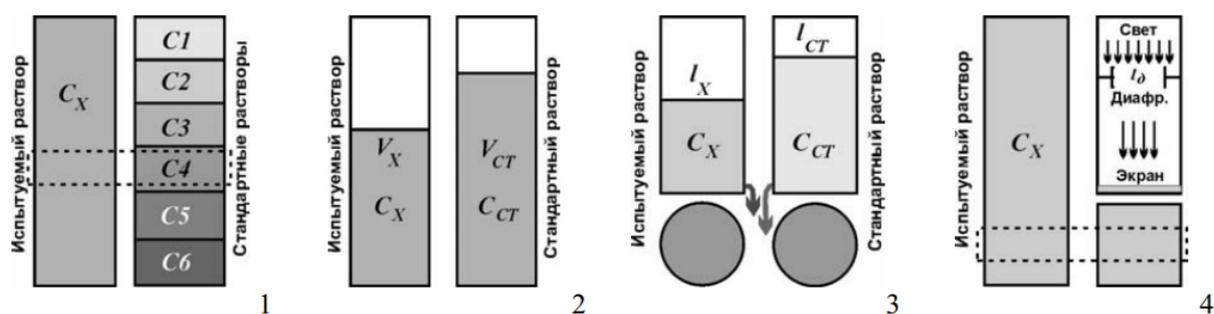


Рис. 29. Визуальные методы колориметрии. 1 – метод цветowych шкал (стандартных серий); 2 – метод разбавления; 3 – метод уравнивания интенсивности окраски; 4 – метод диафрагм или оптического клина

В методе разбавления исследуемый и стандартный (с известной концентрацией) растворы (примерно одинаковой концентрации) наливают в прозрачные градуированные пробирки. Наблюдая окраску, добавляют растворитель в

пробирку с более окрашенным раствором до тех пор, пока цвета пробирок, то есть концентрации, не уравниваются.

Метод уравнивания интенсивности окраски состоит в сравнении стандартного и испытуемого растворов разной толщины. Для этого наливают эти растворы в стеклянные цилиндры с плоскими доньями и наблюдают окраску сверху сквозь толщину растворов и, сливая более интенсивно окрашенный раствор, добиваются одинаковой интенсивности окраски в обоих цилиндрах. Искомую концентрацию можно найти из соотношения $C_x = C_{ст} \cdot l_{cm} / l_x$.

Уравнивание световых потоков можно достигнуть также в методе диафрагм или оптического клина, сравнивая интенсивность окраски раствора с экраном с подходящей окраской. Освещенность экрана изменяется при изменении ширины диафрагмы, которая имеет соответствующую шкалу. Вместо диафрагмы можно использовать стеклянный световой клин, у которого интенсивность окраски зависит от участка клина. Перемещая клин вдоль диафрагмы максимального размера, добиваются совпадения окраски раствора и экрана.

Фотоэлектрические методы

В данных методах степень поглощения света окрашенными растворами измеряют с помощью приборов. Спектральные приборы классифицируют по следующим основным принципам:

1. По спектральной области, в которой работают приборы. Это определяется прозрачностью и диспергирующей способностью оптических материалов.

2. По способу монохроматизации светового потока (светофильтр, призма, дифракционная решетка) различают фотоэлектроколориметры и спектрофотометры.

3. По типу регистрации интенсивности излучения, т.е. по характеру приемника (детектора).

4. В зависимости от способа измерения различают одно- и двухлучевые приборы. При измерениях на однолучевых приборах на пути потока излучения поочередно устанавливают «нулевой» образец и детектор фиксирует соответствующую интенсивность излучения I_0 . Затем на пути потока излучения устанавливают испытуемый образец и детектор показывает изменение в интенсивности потока излучения. При измерениях на двухлучевых приборах два одинаковых по интенсивности потока излучений одновременно проходят «нулевой» и испытуемый образцы и на детектор попадает уже суммированный (при помощи соответствующего интегрирующего устройства) поток излучений.

5. В зависимости от способа регистрации – визуальные, регистрирующие, нерегистрирующие приборы.

Прибор для измерения светопоглощения должен выполнять две основных задачи:

- 1) Разложение полихроматического света и выделение нужного интервала длин волн.
- 2) Измерение поглощения света веществом.

Независимо от используемой спектральной области приборы для измерения пропускания или поглощения растворов веществ состоят из шести основных узлов (рис. 30):

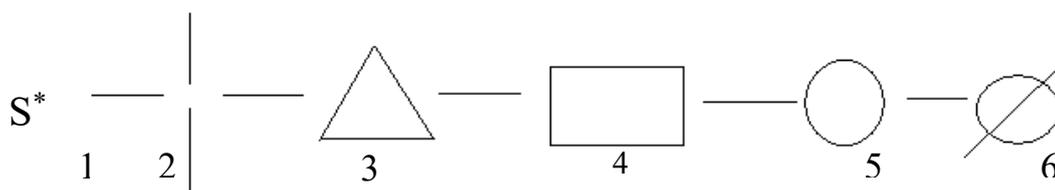


Рис. 30. Блок-схема прибора для спектрофотометрического анализа
1 – источник излучения; 2 – входная щель; 3 – монохроматор; 4 – кюветное отделение;
5 – детектор (приемник излучения); 6 – регистрирующее устройство (индикатор сигнала)

1) Источник излучения

В зависимости от спектральной области используют следующие источники излучения:

- в УФ-области используют дейтериевую лампу (180–350 нм) либо водородную (100–400 нм);
- в видимой и ближней ИК-областях спектра – лампу накаливания (W) (320–1000 нм);
- иногда используют ксеноновую лампу (100–800 нм) или лампу Нэрнста (400 – далекая ИК);
- для настройки (юстировки) прибора используют ртутную лампу.

2) Входная щель

Благодаря щели происходит параллелизация излучения, уменьшаются фоновые излучения. Чем уже щель, тем меньше фоновых излучений.

3) Монохроматор – основная часть прибора; основная характеристика, определяющая возможности прибора, его степень монохроматизации. Моно-

хроматор – это устройство, позволяющее выделить в направленном пучке света световой поток определенной длины волны или узкий интервал длин волн. В качестве монохроматизаторов используют светофильтры или монохроматоры (призмы, дифракционные решетки).

Светофильтры – избирательные поглотители света; устройства, пропускающие свет в определенном интервале длин волн и практически полностью поглощающие свет других длин волн. Светофильтры делятся на абсорбционные, представляющие собой цветные стекла и пленки и интерференционные, основанные на получении оптической интерференции.

Раствор окрашен вследствие поглощения определенной области (участка) спектра. Область спектра (света), которая поглощается раствором, – называется *основным цветом раствора* или *цветом светофильтра*. Видимый (наблюдаемый) цвет раствора или окраска раствора – *дополнительный цвет* (табл. 10). То есть на пути светового потока устанавливается светофильтр, окрашенный в основной цвет, именно этот свет и пропускается светофильтром.

Каждый светофильтр можно охарактеризовать кривой или спектром поглощения (пропускания) с максимальной длиной волны пропускания. Количественной характеристикой светофильтра служит *ширина полупропускания* ($\Delta\lambda$) – это такой участок спектра, который ограничен кривой пропускания на высоте, равной половине максимального пропускания (рис. 31).

В зависимости от ширины полупропускания светофильтры бывают:

- широкополосные ($\Delta\lambda$ до 100 нм);
- узкополосные ($\Delta\lambda \sim 10\text{--}40$ нм).

Таблица 10

Характеристики светофильтров

длина волны поглощенного излучения, нм	Основной цвет раствора (цвет светофильтра); цвет поглощенного излучения	Наблюдаемый цвет раствора (дополнительный цвет)
320–420	фиолетовый	желто-зеленый
420–440	синий	желтый
440–470	голубой	оранжевый
470–500	голубовато-зеленый	красный
500–520	зеленый	пурпурный
520–550	желто-зеленый	фиолетовый
550–580	желтый	синий
580–620	оранжевый	голубой
620–680	красный	голубовато-зеленый
680–700	пурпурный	зеленый

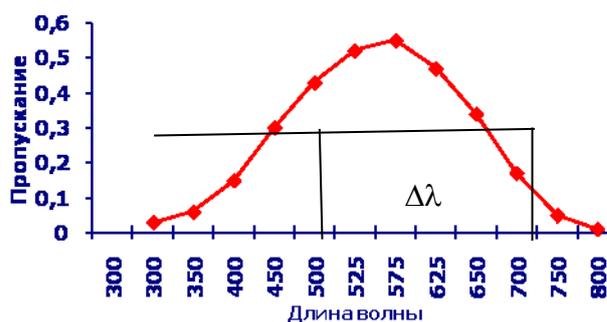


Рис. 31. Спектр пропускания светофильтра

Подбирают светофильтр таким образом, чтобы максимум его кривой пропускания совпадал с максимумом спектра поглощения исследуемого раствора. При измерениях на приборах, снабженных светофильтрами ($\Delta\lambda \sim 100$ нм), нельзя получить какое-либо представление о спектральной характеристике исследуемого объекта. В этом случае светофильтр может лишь способствовать некоторому повышению точности и чувствительности количественных определений. Фотоэлектродиметры, снабженные светофильтрами с шириной полупропускания 30–40 нм (узкополосные), позволяют получать достаточно точную спектральную характеристику большинства систем, обладающих широкими полосами поглощения. Однако аппаратура такого типа не дает возможности изучать спектры поглощения систем с узкими полосами (20–30 нм) и систем, полосы поглощения которых имеют тонкую структуру, например, растворы аквокомплексов РЗЭ-элементов.

4) Кюветное отделение

Требования к кюветам:

1. Основное требование к кюветам – прозрачность в области спектра, в которой ведется измерение оптической плотности.
2. При построении градуировочного графика концентрации эталонных растворов и толщина слоя кюветы должны быть выбраны такими, чтобы измеренные оптические плотности находились в интервале $\sim 0,1-1,0$.
3. Объем кюветы выбирают в зависимости от количества раствора.

В абсорбционной спектроскопии измеряют не абсолютное значение оптической плотности, а разность оптических плотностей исследуемого раствора и раствора сравнения, оптическая плотность которого принимается равной ну-

лю. Кювету с исследуемым раствором называют *рабочей*, а с раствором сравнения – *кюветой сравнения*. Обе кюветы должны быть идентичными по возможности. В зависимости от конструкции прибора кюветы имеют различную форму (прямоугольные, цилиндрические) и могут быть сделаны из различных материалов (стекло, кварц). Наборами таких кювет снабжено большинство фотоэлектроколориметров и спектрофотометров. В каждом из наборов имеется несколько пар кювет с толщиной слоя от 0,1 до 5,0 (10,0) см.

Раствор сравнения выбирают согласно закону аддитивности ($A_{\text{измер.}} = \sum A_i$). То есть, нужно учесть все посторонние поглощения за исключением поглощения определяемого компонента (как правило, в виде соответствующего комплексного соединения).

Растворами сравнения могут быть:

1) Растворитель: вода, органические растворители (хлороформ, четыреххлористый углерод, толуол и т.д.).

2) Раствор реагента – при наличии наложения в спектрах поглощения растворов реагента и комплексного соединения. Например, определение Cu с купфероном.

3) Раствор «холостого опыта», который готовят в условиях приготовления эталонных растворов, но не вводят при этом определяемый элемент. При использовании «холостого опыта» исключается влияние загрязнений, имеющих в применяемых реагентах. Холостой опыт рекомендуется при определении следовых количеств элементов, являющихся примесями.

4) Раствор анализируемого объекта, т.е. определяемый элемент с концентрацией C_0 , если другие элементы, присутствующие в этом растворе, не дают соединений с применяемым реагентом.

Кюветы для работы в определенной области спектра должны быть изготовлены из соответствующего материала (табл. 11). Приборы со стеклянной оптикой пригодны для работы только в видимой и в ближней ИК-областях спектра. В УФ-области используют кварц. Однако в области длин волн короче 200 нм кварц непрозрачен. Кроме того, в этой области непрозрачным становится также воздух. Поэтому для измерений при длине волны меньше 200 нм используют вакуумные приборы или на всем пути излучения воздух вытесняют азотом, который не имеет характерных полос поглощения в данной области. В качестве материала в этой области используют флуорит. Для проведения некоторых работ требуются кюветы специальной конструкции. Так, при исследовании кинетики реакций применяют термостатированные кюветы, в автоматических установках – проточные.

Материалы кюветного отделения

<i>Материал</i>	<i>Спектральная область использования</i>
Различные сорта стекла	300 нм – 2,5 мкм
Кварц кристаллический	185 нм – 400 нм; 700 нм – 3,5 мкм
Флуорит CaF ₂	125 нм – 200 нм; 3 – 7 мкм
Каменная соль NaCl	6 мкм – 15 мкм
Сильвин KCl	10 мкм – 20 мкм
KBr	15 мкм – 25 мкм

5) Детектор излучения (приемник излучения)

а) Визуальный детектор (глаз) – приборы с визуальной регистрацией излучений, в которых детектором служит глаз, пригодны для работы только в видимой области спектра (от 400 до 700 нм).

б) Фотографическая пластинка – используют в эмиссионном спектральном анализе.

в) Фотоэлементы (ФЭ) – как приемники излучений наиболее часто используют в современных спектральных приборах, применяемых для количественного фотометрического анализа – фотоэлектроколориметрах и спектрофотометрах. ФЭ служат для преобразования световой энергии в электрическую.

По принципу действия ФЭ подразделяются на:

- ФЭ с запирающим слоем (вентильные);
- ФЭ с внешним фотоэффектом;
- ФЭ с внутренним фотоэффектом (фотосопротивления).

Из фотоэлементов с внешним фотоэффектом наиболее распространены:

- а) сурьмяно-цезиевые (Sb-Cs) – 180–650 нм;
- б) кислородно-цезиевые (O-Cs) – 600–1000 нм.

При измерении высоких значений оптической плотности в качестве детекторов используют фотоэлектронные умножители (ФЭУ), фотодиоды, фототриоды, обеспечивающие большую чувствительность и стабильность.

Принцип работы ФЭ с внешним фотоэффектом:

ФЭ представляет собой эвакуированный (вакуумный) или газонаполненный баллон с двумя электродами. При этом катод является светочувствительным. Выбитые из светочувствительного катода электроны устремляются к аноду, в результате чего во внешней цепи возникает электрический ток.

6. Индикатор сигнала

В качестве индикатора сигнала используют регистрирующее устройство – миллиамперметр. Индикатор сигнала в большинстве приборов снабжен шкалой в единицах пропускания или поглощения.

Сложность отдельных узлов абсорбционных приборов зависит от охватываемого интервала длин волн и области использования полученных данных. Однако независимо от степени сложности приборов функции каждого узла сохраняются. Оптическая схема спектрофотометра представлена на рис. 32.

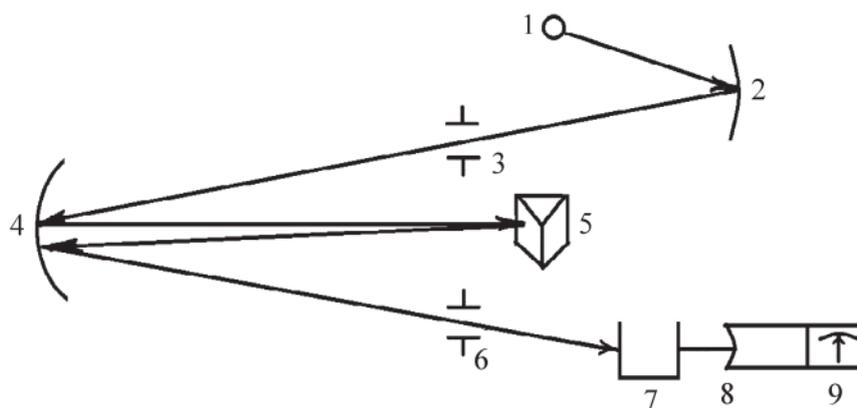


Рис. 32. Оптическая схема спектрофотометра: 1 – источник излучения; 2 – зеркало; 3 – входная щель; 4 – сферическое зеркало; 5 – диспергирующее устройство; 6 – выходная щель; 7 – кювета с раствором; 8 – фотоэлемент; 9 – индикатор сигнала

Методы определения содержания вещества в спектрофотометрии

Предварительным и обязательным этапом анализа является выявление интервала концентраций, в котором сохраняется подчинение основному закону светопоглощения. Поскольку в уравнении основного закона обычно имеется две неизвестных величины: концентрация и молярный коэффициент поглощения, метод абсорбционной спектроскопии для своей реализации нуждается в градуировочных растворах, то есть в растворах, в которых концентрация определяемого компонента точно известна, а содержание компонентов матричного фона соответствует (в идеальном случае) их содержанию в анализируемом растворе. Как следует из закона аддитивности оптической плотности, регистрируемое значение (A) является суммой оптических плотностей определяемого вещества (A_x), кюветы, растворителя, реагента, с помощью которого анализируемое соединение перевели в светопоглощающую форму, и других компонентов

раствора. С искомым содержанием связано только значение A_x . Для того чтобы приравнять A к A_x измерение оптической плотности ведется относительно раствора сравнения, оптическая плотность которого приравнивается к нулю. Методы определения содержания вещества в спектрофотометрии делятся на абсолютные и дифференциальные. В абсолютных методах раствор сравнения содержит все компоненты анализируемого раствора кроме определяемого (такой раствор сравнения иногда называют нулевым раствором). В дифференциальной фотометрии раствор сравнения содержит точно известное количество определяемого компонента.

Методы абсолютной спектрофотометрии

К абсолютным относятся методы градуировочного графика (ГГ), сравнения, добавок и расчета по молярному коэффициенту поглощения.

1. Метод градуировочного графика

Для определения содержания вещества методом ГГ готовят серию из 5–8 стандартных (градуировочных) растворов разных концентраций определяемого компонента ($C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$) в оптимальных условиях для проведения спектрофотометрической реакции (рН раствора, время развития окраски, количество фотометрического реагента) и измеряют их оптические плотности ($A_1, A_2, A_3, \dots, A_n$) относительно раствора сравнения при выбранной длине волны поглощаемого излучения и толщине поглощающего слоя.

Стандартные растворы должны быть выбраны по следующим принципам:

1) Интервал концентраций градуировочных растворов должен охватывать предполагаемую область концентраций исследуемого раствора.

2) Обязательно, чтобы в этом интервале концентраций соблюдался основной закон светопоглощения, то есть выполнялась линейность ГГ.

3) Обеспечивалась максимальная воспроизводимость результатов измерений, то есть интервал значений оптической плотности градуировочных растворов должен лежать в пределах приблизительно от 0,1 до 1,0.

По полученным данным строят график зависимости оптической плотности от содержания анализируемого компонента, называемый градуировочным графиком (ГГ) (рис. 33). При этом содержание в зависимости от решаемых задач и объекта анализа может выражаться как концентрация (массовая, молярная и др.), масса анализируемого соединения в градуировочных растворах, взятые для приготовления градуировочной серии.

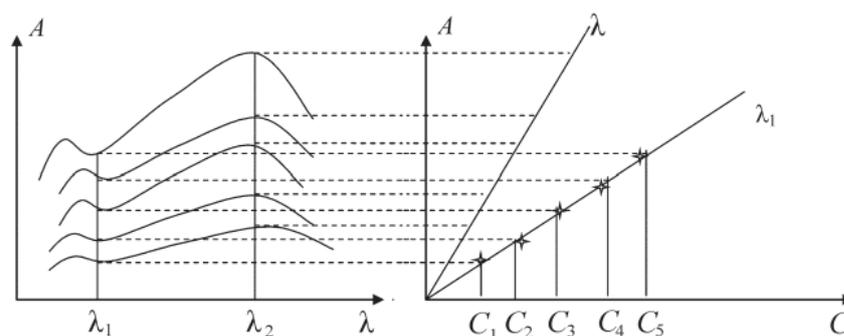


Рис. 33. Градуировочный график для определения концентрации раствора при различных длинах волн

Затем отбирают аликвоту анализируемого раствора и проводят все те же операции, что и при приготовлении градуировочных растворов, то есть все стадии и условия получения светопоглощающего соединения в обоих случаях должны быть одинаковы.

Определив оптическую плотность исследуемого раствора A_x , находят ее значение на оси ординат, а затем на оси абсцисс соответствующее ей значение концентрации C_x . Содержание вещества в граммах в исследуемом растворе определяют по формуле

$$m_x = C_x \cdot V_x \cdot M_x \cdot V_{\text{общ}} / V_1, \quad (48)$$

где V_1 – объем аликвотной части анализируемого раствора, взятый для приготовления фотометрируемого раствора в объеме V_x , мл;

V_x – объем фотометрируемого раствора, мл;

$V_{\text{общ}}$ – объем исследуемого раствора, мл;

M_x – молярная масса определяемого вещества, г/моль;

C_x – молярная концентрация раствора, найденная по градуировочному графику, моль/л.

2. Метод сравнения

Метод сравнения используется при однократных анализах, если соблюдается основной закон светопоглощения. Для определения содержания вещества этим методом берут аликвоту исследуемого раствора (V_x , мл), добавляют необходимые реагенты для получения светопоглощающего соединения и измеряют оптическую плотность при выбранных условиях. Затем аналогично исследуемому раствору готовят 1–3 раствора с известными концентрациями определяемого вещества и измеряют их оптическую плотность в тех же условиях. Сравнивая значения оптических плотностей стандартного $A_{\text{ст}}$ и исследуемого A_x

растворов, находят среднее значение неизвестной концентрации C_x определяемого вещества. Согласно основному закону светопоглощения:

$$A_x = \varepsilon_\lambda \cdot C_x \cdot l \quad (49)$$

$$A_{см} = \varepsilon_\lambda \cdot C_{см} \cdot l. \quad (50)$$

Разделив первое выражение на второе, и учитывая, что оптическая плотность измеряется в одинаковых условиях, то есть при одной и той же длине волны и в одной и той же кювете, получают:

$$\frac{A_x}{A_{см}} = \frac{\varepsilon_\lambda \cdot l \cdot C_x}{\varepsilon_\lambda \cdot l \cdot C_{см}} = \frac{C_x}{C_{см}}. \quad (51)$$

Если приготовить два стандартных раствора C_1 и C_2 таким образом, чтобы оптическая плотность первого раствора A_1 была меньше оптической плотности исследуемого раствора A_x , а оптическая плотность второго раствора A_2 была больше A_x , то неизвестную концентрацию исследуемого раствора рассчитывают по формуле:

$$C_x = \frac{C_1 + (C_2 - C_1) \cdot (A_x - A_1)}{A_2 - A_1}. \quad (52)$$

Этот способ дает более точные результаты, если значения концентраций (или оптических плотностей) достаточно близки.

3. Расчетный метод (расчет по ε)

Готовят ряд растворов с известной концентрацией анализируемого вещества и по результатам измерения их оптических плотностей рассчитывают среднее значение молярного (или удельного) коэффициента поглощения:

$$\varepsilon_\lambda = \frac{A_{см}}{C_{см} \cdot l}. \quad (53)$$

Затем готовят раствор исследуемого вещества с теми же реактивами и в тех же условиях и измеряют его оптическую плотность. Концентрацию вещества находят по формуле:

$$C_x = \frac{A_x}{\varepsilon_\lambda \cdot l}. \quad (54)$$

Общее содержание вещества в растворе (m_x , мг) определяется из выражения:

$$m_x = \frac{C_x \cdot V_x \cdot M_x \cdot V_{общ.}}{V_1}, \quad (55)$$

где V_I – объем аликвотной части анализируемого раствора, взятый для приготовления фотометрируемого раствора в объеме V_x , мл;

V_x – объем фотометрируемого раствора, мл;

$V_{общ}$ – объем исследуемого раствора, мл;

M_x – молярная масса определяемого вещества, г/моль;

C_x – молярная концентрация раствора, найденная по среднему молярному коэффициенту светопоглощения, моль/л.

Расчетный метод требует обязательного подчинения основному закону светопоглощения.

4. Метод добавок

Метод представляет собой разновидность метода сравнения. Метод основан на сравнении оптической плотности исследуемого раствора и того же раствора с добавкой известного количества определяемого вещества. Он позволяет создать одинаковые условия для фотометрирования данных растворов и широко используется для определения малых концентраций в присутствии больших количеств посторонних веществ, для устранения влияния посторонних компонентов в случае исследования сложных объектов.

Метод добавок требует обязательного подчинения основному закону светопоглощения. Искомую концентрацию находят расчетным или графическим методом. Если C_x – концентрация исследуемого раствора, A_x – оптическая плотность исследуемого раствора, C_a – концентрация добавки в исследуемом растворе, A_{x+a} – плотность исследуемого раствора с добавкой, то:

$$A_x = \varepsilon \cdot l \cdot c_x \quad (56) \quad A_{x+a} = \varepsilon \cdot l \cdot (c_x + c_a) \quad (57) \quad \frac{A_x}{A_{x+a}} = \frac{c_x}{c_x + c_a} \quad (58)$$

$$\Rightarrow c_x = c_a \cdot \frac{A_x}{A_{x+a} - A_x} \quad (59)$$

Графический вариант метода добавок

Для проведения эксперимента в несколько мерных колб вносят одинаковое количество (объем, мл) исследуемой пробы и во все колбы (кроме одной) определенные количества стандартного раствора определяемого вещества (V_{a1} , V_{a2} и т.д.). Добавляют необходимые реактивы, доводят дистиллированной водой до конечного объема и измеряют оптические плотности A_x , A_{x+a1} , A_{x+a2} и т.д. Полученные точки оптической плотности соединяют прямой линией до пересечения с осью абсцисс в точке C_x . Абсолютное значение отрезка OC_x выражает искомую концентрацию исследуемого раствора. Строят график зависимости $A - f(C_a)$, где a – добавка стандартного раствора определяемого раствора (рис. 34):

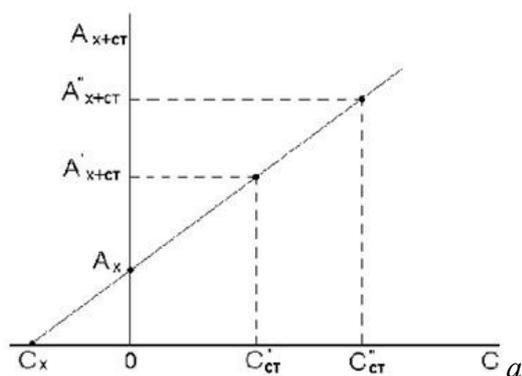


Рис. 34. Определение концентрации ионов металлов методом добавок

Метод дифференциальной спектрофотометрии

Дифференциальный метод применяется для повышения точности анализа при определении больших количеств веществ. При большой концентрации растворенного вещества нарушается основной закон светопоглощения или значения оптических плотностей окрашенных растворов выходят за пределы шкалы прибора. Дальнейшее разбавление анализируемого раствора в некоторых случаях нежелательно вследствие диссоциации соединений. Поэтому в этом случае используют дифференциальный метод определения концентрации.

Сущность метода состоит в том, что оптические плотности исследуемого и стандартного растворов измеряются не по отношению к чистому растворителю с нулевым поглощением, а по отношению к окрашенному раствору определяемого элемента с концентрацией C_0 , близкой к концентрации исследуемого раствора. Определение проводят методом градуировочного графика или методом сравнения.

В зависимости от концентрации определяемого компонента в растворе сравнения различают одно- и двухстороннюю дифференциальную фотометрию. При односторонней фотометрии C_0 может быть меньше (прямой порядок измерения) или больше концентрации (обратный порядок измерения) градуировочных растворов и, следовательно, искомой концентрации анализируемого компонента.

Дифференциальный метод в зависимости от способов измерения относительной оптической плотности исследуемого раствора и расчета его концентрации может иметь несколько вариантов.

1. *Концентрация раствора сравнения меньше концентрации исследуемого раствора ($C_x > C_0$).* Измеряемая этим методом относительная оптическая плотность A' анализируемого и стандартного растворов равна:

$$A'_x = A_x - A_o = \varepsilon \cdot l \cdot (C_x - C_o) , \quad (60)$$

$$A'_{cm} = A_{cm} - A_o = \varepsilon \cdot l \cdot (C_{cm} - C_o) , \quad (61)$$

где A_o – оптическая плотность раствора сравнения.

Концентрацию вещества в анализируемом растворе определяют при помощи ГГ или расчетным способом. Для построения ГГ в области возможных концентраций исследуемого раствора готовят серию стандартных растворов с концентрациями $C_1, C_2, \dots, C_i, \dots, C_n$ ($C_1 < C_2 < C_i < C_n$) и измеряют их оптические плотности по отношению к окрашенному раствору с концентрацией C_o . По полученным данным строят ГГ, принимая за начало отсчета концентрацию раствора сравнения C_o (рис. 35). Измерив относительную оптическую плотность исследуемого раствора A_x , по ГГ определяют его неизвестную концентрацию C_x .

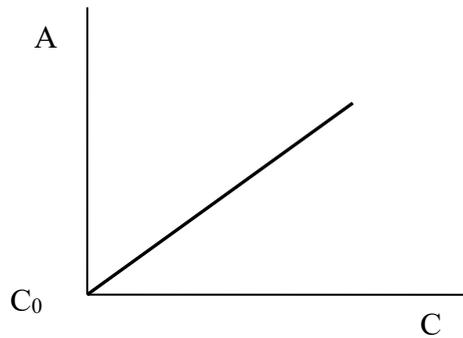


Рис. 35. Градуировочный график в дифференциальном методе

Концентрацию исследуемого раствора можно определить также и расчетным способом, учитывая при этом, что отношение значений относительных оптических плотностей исследуемого и стандартного растворов соответствует отношению разности между концентрациями этих растворов и раствора сравнения, т.е.

$$\frac{A'_x}{A'_{cm}} = \frac{C_x - C_o}{C_{cm} - C_o} \quad (62), \quad C_x = C_o + \frac{A'_x}{A'_{cm}} \cdot (C_{cm} - C_o) \quad (63), \quad C_x = C_o + F \cdot A'_x . \quad (64)$$

Отношение разности концентраций стандартного раствора и раствора сравнения к относительной оптической плотности стандартного раствора $\frac{C_{cm} - C_o}{A'_{cm}}$ (обратный угловой коэффициент ГГ) называется *фактором пересчета* F , который в одной серии измерений для определенного интервала концентраций исследуемого раствора является постоянной величиной.

2. Концентрация раствора сравнения больше концентрации исследуемого раствора ($C_x < C_o$). В этом случае применяют обратный порядок измерений:

анализируемые растворы принимают за растворы сравнения и по отношению к ним измеряют оптическую плотность раствора сравнения:

$$A'_x = A_o - A_x \quad (65), \quad C_x = C_o - F \cdot A'_x \quad (66), \quad F = \frac{C_o - C_{cm}}{A'_{cm}} \quad (67), \quad A'_{cm} = A_o - A_{cm} \quad (68)$$

Для построения ГГ готовят стандартные растворы с концентрациями $C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$, меньшими, чем концентрация C_o раствора сравнения. По оси абсцисс откладывают значения разности ΔC между концентрациями раствора сравнения и стандартных растворов, а по оси ординат соответствующие им значения относительной оптической плотности (A'). В этом варианте при нулевом значении разности концентраций ($\Delta C=0$) концентрация раствора сравнения и исследуемого раствора будут одинаковы ($C_x=C_o$), а при максимальной разности концентраций ($\Delta=C_o$) концентрация исследуемого раствора равна 0.

Дифференциальный метод реализуется в графическом и расчетном вариантах.

Сочетание прямого ($C_o < C_x$) и обратного ($C_o > C_x$) порядков измерения реализуется в методе *двухстороннего дифференцирования*. Двухстороннее дифференцирование позволяет примерно в два раза увеличить интервал анализируемых концентраций при неизменной воспроизводимости результатов анализа.

Этот метод применяется для повышения точности анализа при определении больших концентраций веществ, а также для устранения мешающего влияния солевого фона и исключения светопоглощения реактива.

При фотометрировании исследуемых и стандартных растворов, концентрации которых больше, чем концентрация раствора сравнения ($C_o < C$), значения относительной оптической плотности берут, как правило, со знаком плюс. Если концентрация фотометрируемых растворов меньше, чем концентрация раствора сравнения ($C < C_o$), то полученные значения относительной оптической плотности берут со знаком минус. В последнем случае применяют обратный порядок измерений: анализируемые растворы условно принимают за растворы сравнения и по отношению к ним измеряют оптическую плотность раствора сравнения. Полученные значения относительной оптической плотности принимают знак минус.

Для построения ГГ готовят несколько стандартных растворов с концентрациями определяемого вещества меньшими, чем в растворе сравнения, и столько же стандартных растворов с концентрациями большими, чем в растворе сравнения. По полученным данным строят ГГ (рис. 36), при помощи которого и определяют неизвестную концентрацию исследуемого раствора.

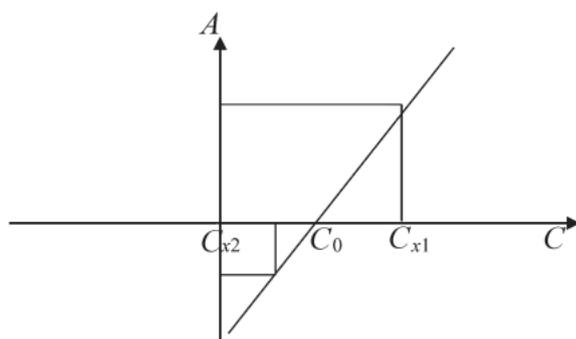


Рис. 36. Градуировочный график двухсторонней дифференциальной фотометрии

В этом случае C_{x1} и A_{x1} – концентрация и относительная оптическая плотность исследуемого раствора, измеренная по отношению к раствору сравнения ($C_0 < C_{x1}$);

C_{x2} и A_{x2} – концентрация и относительная оптическая плотность раствора сравнения, измеренная по отношению к исследуемому раствору ($C_{x2} < C_0$).

Неизвестную концентрацию исследуемого раствора можно определить также и расчетным путем по формулам:

$$C_{x1} = C_0 + F_1 \cdot A'_x \quad \text{и} \quad C_{x2} = C_0 - F_2 \cdot A'_x, \quad \text{где} \quad F_1 = \frac{C_{cm} - C_0}{A'_{cm}} - \text{обратный угловой ко-}$$

эффициент ГГ, фактор пересчета при прямом порядке измерений; $F_2 = \frac{C_0 - C_{cm}}{A'_{cm}}$

– при обратном порядке измерений.

Спектрофотометрическое титрование

Спектрофотометрическое титрование – группа методов титриметрического анализа, в которых конечная точка титрования (ККТ) определяется по изменению оптической плотности раствора. При этом используют все реакции, встречающиеся в титриметрии: кислотно-основные, осаждения, ОВР и особенно широко – комплексообразование.

Спектрофотометрическое титрование имеет следующие достоинства:

1) Позволяет быстро, просто и с высокой воспроизводимостью результатов проводить анализ.

2) Можно титровать с высокой воспроизводимостью очень разбавленные растворы ($C < 10^{-5}$ моль/л), а также сильно окрашенные и даже мутные растворы. Абсолютные содержания веществ, определяемых этим методом, лежат в пределах $1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-8}$ гр.

3) Его можно проводить во многих случаях, когда изменения окраски раствора плохо различаются визуально. Позволяет получать объективные дан-

ные и проводить титрование не только окрашенных, но и «бесцветных» для глаза растворов, поглощающих излучение в УФ, БИК областях спектра.

4) Легко может быть автоматизировано.

Сущность метода и кривая спектрофотометрического титрования

Метод спектрофотометрического титрования основан на последовательном измерении оптической плотности раствора в процессе титрования при заранее заданной длине волны. Если анализируемый раствор подчиняется основному закону светопоглощения и относительная устойчивость образующегося при титровании комплекса достаточно высока ($\beta'_{MR_n} \cdot C_M^n \geq 10^{2-(n+1)} / n^n$), то кривые спектрофотометрического титрования выражаются двумя пересекающимися прямыми линиями (рис. 37, кривая 1).

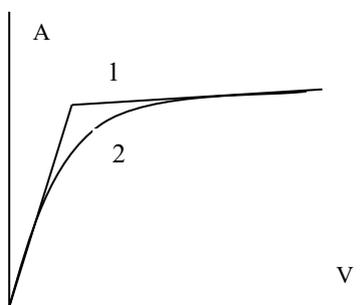


Рис. 37. 1 – образование высокопрочного комплекса,
2 – образование малоустойчивого комплекса

Для определения эквивалентного объема титранта в этом случае строят кривую титрования в координатах $A \sim f(V)$ (где V – объем рабочего раствора реагента-титранта, мл) и по точке излома на кривой титрования находят эквивалентный объем титранта. Если относительная устойчивость образующегося при титровании комплекса невысокая, то в равновесии с комплексом всегда будут находиться сравнительно большие количества исходных компонентов, и кривая титрования в области точки эквивалентности вместо резкого излома будет иметь плавный переход от одной ветви к другой (рис. 37, кривая 2). При таких условиях КТТ может быть определена графически экстраполяцией линейных участков кривой до их взаимного пересечения. Если условная константа устойчивости комплекса MR_n в условиях титрования достигает значения не менее чем $n \cdot 10^7 - n \cdot 10^8$, то скругление кривой титрования около точки эквивалентности будет незначительным.

Ошибка спектрофотометрического титрования складывается из следующих составляющих:

а) «химических» ошибок, обусловленных неколичественным связыванием титруемого иона в светопоглощающее соединение в конечной точке титрования;

б) погрешностей измерения светопоглощения на используемых оптических приборах;

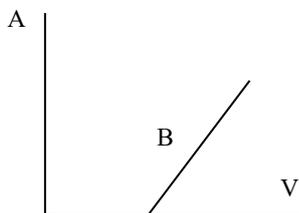
в) погрешностей измерения объема титранта.

Спектрофотометрическое титрование можно проводить как с индикатором, так и без него. Если хоть один из компонентов реакции, используемой при титровании, обладает избирательным светопоглощением, то титрование можно проводить без индикатора. В тех случаях, когда все компоненты реакции оказываются индифферентными к светопоглощению на выбранном участке спектра, применяют специальные индикаторы – дополнительные реагенты, которые могут сами поглощать свет на выбранном участке спектра или образуют светопоглощающее соединение с одним из компонентов реакции.

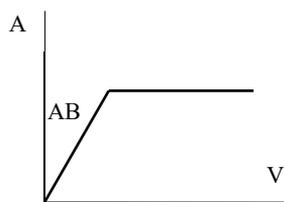
Спектрофотометрическое титрование без индикатора

Когда в точке эквивалентности (т.э.) наступает резкое изменение поглощения света раствором, возможно спектрофотометрическое титрование без индикатора. При титровании одного компонента чаще всего встречаются следующие случаи. Рассмотрим кривые титрования.

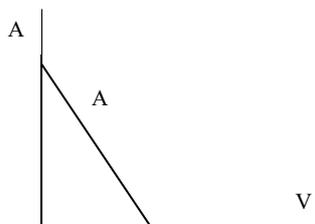
1. A – определяемое вещество, AB – комплекс, B – реагент; A и AB – не поглощают излучение, B – поглощает. При титровании $Fe(II)$ $KMnO_4$ при $\lambda=550$ нм оптическая плотность раствора начинает увеличиваться после т.э. в результате поглощения света избытком $KMnO_4$:



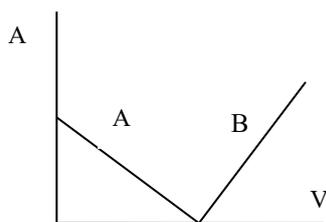
2. AB – поглощает излучение, A и B – не поглощают излучение. Исследуемый раствор, содержащий малые количества Cu^{2+} , титруется стандартным раствором ЭДТА при $\lambda=260$ нм (поглощает только комплекс ЭДТА- Cu).



3. A – поглощает излучение, B и AB – не поглощают. При титровании $Cr_2O_7^{2-}$ железом (II) при $\lambda=350\text{нм}$.



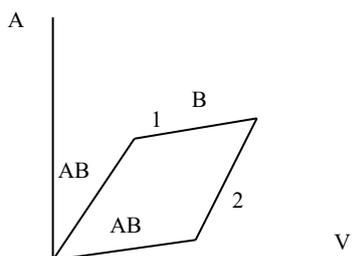
4. A и B – поглощают излучение, AB – не поглощает. Светопоглощение раствора уменьшается по мере того, как испытуемое вещество A вступает в реакцию и возрастает с увеличением избытка «окрашенного» реагента B .



5. AB и B – поглощают излучение, A – не поглощает. При этом могут наблюдаться два случая:

1) $AB > B$. Светопоглощение увеличивается по мере накопления в растворе «окрашенного» продукта реакции AB . После т.э. излучение поглощает избыток реагента B ; поглощение излучения реагентом B меньше, чем продукта реакции AB (кривая 1).

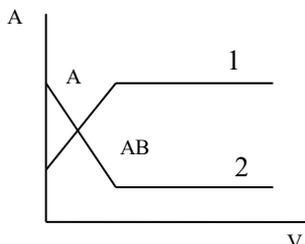
2) $B > AB$. В процессе титрования светопоглощение увеличивается до наступления момента эквивалентности, т.к. накапливается «окрашенный» продукт реакции AB . После достижения т.э. светопоглощение вновь возрастает после добавления избытка «окрашенного» реагента B (кривая 2).



6. A и AB – поглощают, B – не поглощает. Здесь возможно два случая:

1) $AB > A$. Светопоглощение раствора увеличивается до наступления момента эквивалентности (кривая 1).

2) $A > AB$. Светопоглощение раствора падает по мере уменьшения концентрации определяемого вещества A и становится постоянным после достижения т.э. (кривая 2).

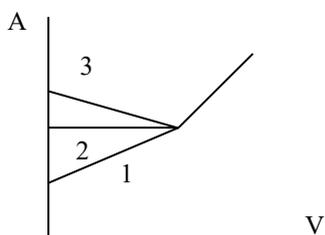


7. Излучение поглощают все три компонента (A , B , AB). Возможно три случая:

1) $AB > A$. Светопоглощение раствора увеличивается до т.э. (кривая 1).

2) A и AB эквивалентно поглощают излучение, поэтому до наступления момента эквивалентности светопоглощение раствора остается постоянным и увеличивается только после добавления избытка реагента B (кривая 2).

3) $A > AB$. Светопоглощение раствора уменьшается до момента эквивалентности (кривая 3).



Спектрофотометрическое титрование с индикатором

Если все компоненты реакции, используемой в фотометрическом титровании, на выбранном участке спектра света не поглощают, то титрование проводят в присутствии индикатора, который образует светопоглощающий комплекс с одним из компонентов (чаще с катионом металла) основной реакции. Сам индикатор при этом либо не поглощает света, либо поглощает его незначительно. Изменение концентрации «свободного» и «связанного» индикатора в процессе титрования является основной теоретической предпосылкой определения точки эквивалентности. В принципе фотометрическое титрование с индикатором имеет много общего с визуальным титрованием. В ряде случаев да-

же кривые фотометрического титрования совершенно аналогичны кривым визуального титрования.

Рассмотрим несколько примеров использования различных индикаторов.

1. В качестве индикатора может быть использован ион такого металла, который дает менее устойчивое комплексное соединение, чем определяемый элемент, причем комплексное соединение элемента, играющего роль индикатора с титрантом, должно иметь поглощение в видимой области спектра. Так, определение тория (*Th*) комплексоном можно проводить в присутствии соли меди. Комплекс Cu^{2+} с ЭДТА сильно поглощает излучение при $\lambda = 260$ нм, в то время как остальные компоненты незначительно поглощают излучение этой длины волны. Устойчивость же соединения Th^{4+} с ЭДТА значительно больше устойчивости комплекса Cu^{2+} с ЭДТА. Поэтому светопоглощение остается постоянным до тех пор, пока не будет оттитрован весь Th^{4+} , и только после этого титрант дает соединение с медью и оптическая плотность раствора начинает расти по мере добавления избытка ЭДТА (рис. 38).

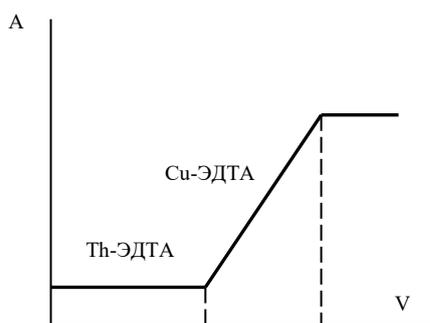


Рис. 38. Спектрофотометрическое титрование $Cu(II)$ и $Th(IV)$ ЭДТА

В процессе титрования тория происходит образование бесцветного комплекса. В момент т.э. образуется окрашенное соединение меди, поглощение которого и фиксируется прибором. Пока в растворе будут находиться ионы Cu^{2+} , не связанные в комплекс, прибавление комплексона будет вызывать увеличение оптической плотности, т.к. будет увеличиваться концентрация Cu -ЭДТА. Второй перегиб на кривой титрования показывает, что все ионы меди находятся в виде комплексного соединения. Таким образом, этот метод не только позволяет установить момент конца титрования *Th*, но и также позволяет провести последовательное титрование *Th* и *Cu* в их смеси.

2. В качестве индикатора при титровании комплексоном III используют реагент, который дает менее устойчивое комплексное соединение с определяемым элементом, чем ЭДТА. Например, могут использоваться те же индикаторы, что и при визуальных комплексометрических титрованиях (ЭХЧТ, мурексид,

SSK, арсеназо I). Например, определение Fe^{3+} комплексометрически с индикатором SSK. Салициловая кислота и Fe^{3+} образуют интенсивно окрашенный комплекс, максимум поглощения которого находится примерно при $\lambda = 525$ нм. Этот комплекс при $pH \approx 2,4$ значительно менее устойчив, чем комплекс Fe^{3+} с ЭДТА. Поэтому по мере титрования салицилата железа раствором ЭДТА наблюдается постепенное обесцвечивание раствора, которое в точке эквивалентности полностью заканчивается. При визуальном титровании это изменение наблюдается недостаточно ясно, зато при спектрофотометрическом титровании конечная точка определяется совершенно четко при $\lambda = 525$ нм (рис. 39).

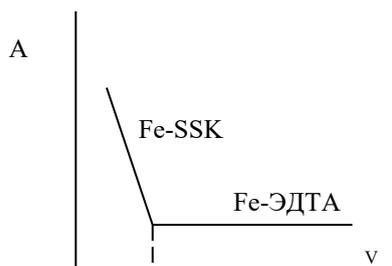


Рис. 39. Спектрофотометрическое титрование Fe(III) ЭДТА в присутствии SSK

Производная спектрофотометрия

Если дифференциальная спектрофотометрия позволяет повысить точность результатов спектрофотометрического анализа, то производная спектрофотометрия – селективность и во многих случаях – чувствительность. В производной спектрофотометрии аналитическим сигналом служит не оптическая плотность, а ее производная $\frac{d^n A}{d\lambda^n}$. В настоящее время используют производные от 1-го до 5-го порядков.

Для производных спектров поглощения, построенных в координатах $(\frac{d^n A}{d\lambda^n} \sim f(\lambda))$, точно так же, как и для обычных спектров (исходных) – $A \sim f(\lambda)$, выполняется и линейная зависимость аналитического сигнала от концентрации поглощающего вещества, и аддитивность аналитических сигналов при наличии в системе нескольких поглощающих компонентов. Однако производные спектры обладают значительно более четко выраженной структурой, чем исходные, так как ширина спектральной полосы при дифференцировании уменьшается. Выбор подходящего порядка дифференцирования часто позволяет добиться полного разделения спектральных полос компонентов. Кроме того, при дифференцировании для острых, узкополосных пиков высота возрастает, а для поло-

гих, широких полос – уменьшается по сравнению с исходным спектром. В качестве примера на рис. 40 представлены исходный и производные спектры поглощения двух компонентов, различающиеся шириной полос, и спектры их смеси.

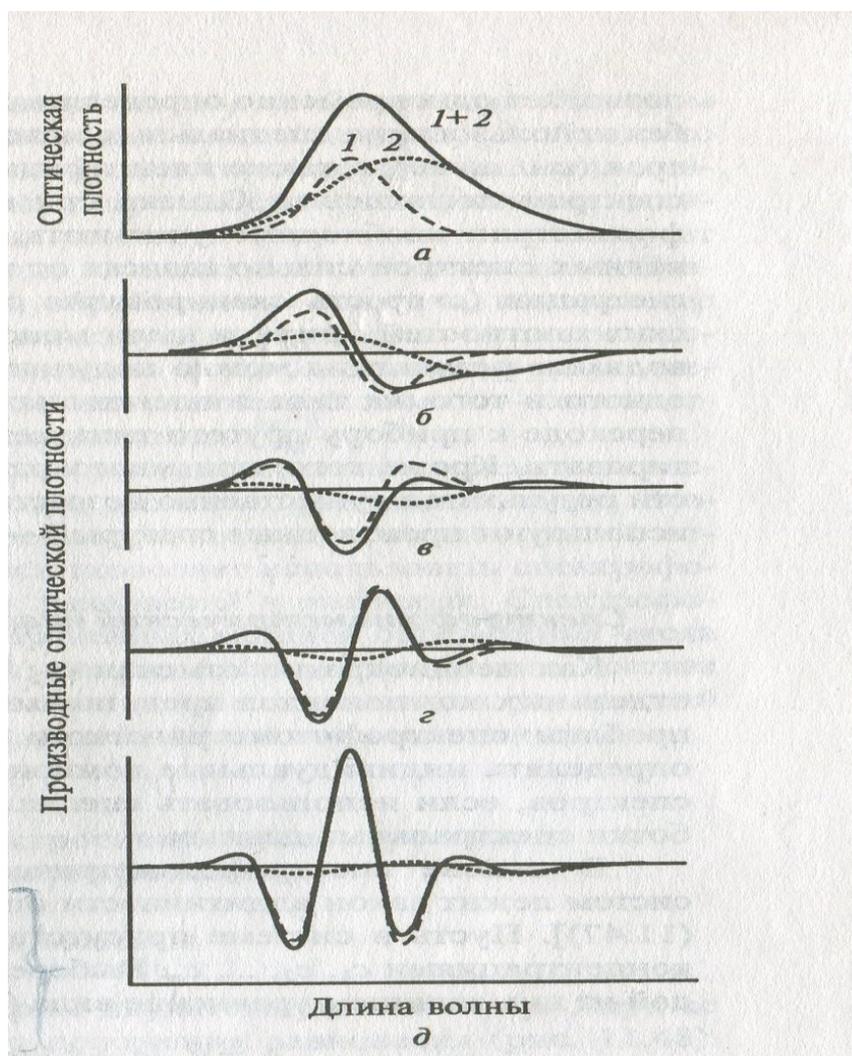


Рис. 40. Исходный (а) и производные (б-д) спектры растворов чистых веществ 1 и 2 (штриховые и пунктирные линии) и их смеси (сплошные линии)

В исходном спектре полосы поглощения компонентов сильно перекрываются, и непосредственное определение одного компонента на фоне другого невозможно. В производном спектре 4-го порядка сигнал компонента 2 при всех длинах волн практически отсутствует, а спектр смеси почти совпадает со спектром чистого компонента 1.

Дифференцирование спектров осуществляется как аппаратными средствами (аналоговые дифференцирующие устройства), так и численными методами (в спектрофотометрах, снабженных микропроцессорами).

Производная спектрофотометрия – современный вариант спектрофотометрического метода анализа, находящий все большее применение, особенно

при анализе сложных многокомпонентных систем. Она часто позволяет одновременно определять несколько компонентов в одной пробе без использования специальных математических приемов обработки спектров (см. «анализ многокомпонентных систем»), а также идентифицировать вещества по их производным спектрам поглощения. Однако при использовании производной спектрофотометрии необходимо учитывать, что форма и характеристики производных спектров сильно зависят от инструментальных параметров их регистрации (скорость сканирования спектра, частота регистрации оптических плотностей, ширина щели монохроматора и др.). Хорошо воспроизводимые результаты можно получить только при использовании прибора одного и того же типа в идентичных условиях регистрации спектра. Кроме того, при многократном дифференцировании погрешности результатов анализа возрастают. Поэтому на практике чаще всего используют производные спектры 1–2-го порядков.

Использование дифференцированных спектров (особенно второй производной) позволяет:

- 1) добиться значительного усиления контрастности дифференцированных кривых по сравнению с обычными, даже при небольших изменениях монотонности спектра, в результате чего облегчается анализ;
- 2) проводить анализ многокомпонентных систем;
- 3) значительно повысить селективность определений ионов в смесях сложного состава и в дисперсных системах;
- 4) подавить фоновый сигнал и тем самым исключить или уменьшить систематические погрешности, обусловленные неучитываемым фоном.

Двухволновая спектрофотометрия

Двухволновая спектрофотометрия является одним из методов повышения селективности, правильности, воспроизводимости, а в ряде случаев и чувствительности фотометрического анализа. Интересные практические разработки на двухволновых спектрофотометрах типа Hitachi-356 в приложении к анализу неорганических веществ выполнены японскими исследователями. Селективность достигается техникой измерения в присутствии окрашенных реагентов и особенно в дисперсных (светорассеивающих) системах, которые либо затрудняют, либо не позволяют проводить определение обычными методами.

В двухволновой спектрофотометрии, по существу, исключается «кюветная» погрешность, которая вносит существенный вклад в общую погрешность при измерениях оптической плотности при фотометрическом анализе. Помимо

этого и другие конструктивные особенности двухволновых спектрофотометров позволяют в ряде случаев повысить правильность и воспроизводимость измерений по сравнению с «одноволновой» (обычной) спектрофотометрией. Принципиальная блок-схема двухволнового спектрофотометра представлена на рис. 41.

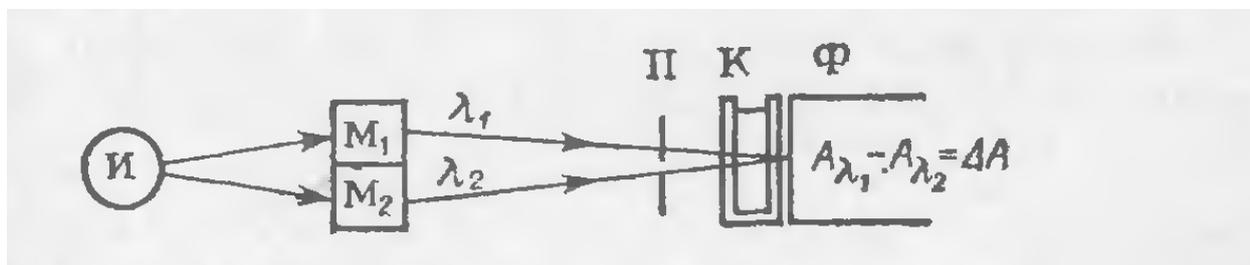


Рис. 41. Блок-схема двухволнового спектрофотометра

Спектрофотометрический анализ по спектрам отражения

В этом методе, применяемом для анализа твердых непрозрачных сред, о поглощении света частицами судят по диффузному отражению света рассеивающимися частицами. Для рассеивающих объектов, у которых направление света внутри слоя многократно изменяется вследствие многочисленных отражений и преломлений твердыми частицами, основной закон светопоглощения не применим. В этом случае световой поток ослабляется как за счет поглощения света частицами исследуемого вещества, так и за счет рассеяния, поэтому истинное поглощение света оказывается замаскированным рассеянием. Тем не менее, при анализе спектральная кривая отражения рассеивающимися объектами обычно отождествляется с кривой истинного поглощения анализируемого вещества, и количество вещества в твердой фазе определяют по минимуму отражения аналогично фотометрическому анализу растворов.

Количественное определение основано на сравнении степени отражения света исследуемой и стандартной рассеивающими средами при длине волны максимального поглощения света анализируемым веществом.

Спектры отражения исследуемого образца и эталона снимают при одинаковых условиях (однородность, дисперсность, толщина слоя и т.п.) относительно той же рассеивающей среды, но не содержащей определяемого вещества. Реагент для анализа выбирают таким образом, чтобы обеспечивалась наибольшая разница в коэффициентах отражения определяемого вещества и самого реагента (при длине волны минимума отражения определяемого вещества). При помощи спектрофотометров, работающих в режиме отражения, можно прово-

дить качественный и количественный анализ по спектрам отражения в видимой области спектра.

Анализ по спектрам отражения проводят при количественных определениях адсорбированных веществ, полученных после ХГ-го или электрофоретического разделения на бумаге.

В качестве примера рассмотрим определение La^{3+} на хроматограмме при помощи метилового тимолового синего. Определение La на бумажной хроматограмме основано на различии в положении минимума отражения метилового тимолового синего и его комплекса с La. Приготавливают полоски хроматографической (ХГ) бумаги с окрашенными зонами метилового тимолового синего с La и на спектрофотометрах снимают спектры отражения цветных зон относительно ХГ-й бумаги с зоной чистого реактива той же концентрации. Для получения однородной окраски пятен ХГ-ю бумагу погружают в раствор реагента в растворителе, не обладающим ХГ-им эффектом. Построив ГГ – «коэффициент отражения-концентрация» по цветным зонам с известным содержанием La, определяют неизвестную концентрацию La на исследуемой на хроматограмме. Ниже представлен ГГ (рис. 42) для определения концентрации La по значению коэффициента отражения – $K_{\text{отр}}$.

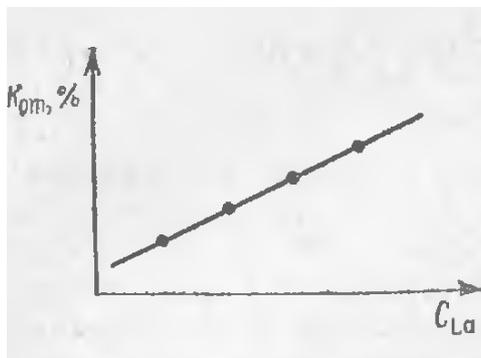


Рис. 42. Градуировочный график для определения La(III) с метиловым тимоловым синим по спектрам отражения

Экстракционно-фотометрический метод

Экстракционно-фотометрический метод основан на сочетании экстракции определяемого вещества с его последующим фотометрическим определением в органической фазе. Этот метод применяется при анализе сложных смесей, когда нужно определить малые количества одних веществ в присутствии больших количеств других, при определении примесей в присутствии основных компонентов, а также в тех случаях, когда определение интересующего вещества затруднено. Метод позволяет разделять вещества, резко отличающиеся по кон-

центрации, поэтому особое значение он приобретает при определении микропримесей элементов в особо чистых веществах. При экстракции малых количеств примесей происходит не только их выделение, но и концентрирование. Поэтому экстракционно-фотометрический метод приобретает особо важное значение при определении малых количеств примесей при анализе веществ высокой чистоты, полупроводников, фармацевтических препаратов.

Для аналитической химии большой интерес представляет *экстракция незаряженных внутрикомплексных соединений (ВКС)* в условиях образования мономерных частиц в органической фазе. В последнее время все большее применение находит *метод обменной экстракции* с последующим определением элементов спектрофотометрическим методом. В качестве реагента обычно применяют раствор ВКС какого-либо элемента в органическом растворителе. Определяемый элемент M_1 из водной фазы при перемешивании фаз переходит в органическую фазу, содержащую элемент M_2 , вытесняет этот элемент, образуя более устойчивое и лучше экстрагируемое комплексное соединение. Таким путем повышается избирательность метода. *Последовательное* экстракционно-фотометрическое определение позволяет анализировать одну навеску образца сразу на несколько компонентов, это заметно сокращает время анализа. Кроме того, уменьшается расход реактивов для анализа. *Косвенное* фотометрическое определение основано на использовании сильно окрашенных красителей. Применение органических красителей является эффективным способом повышения чувствительности фотометрического метода. Высокая чувствительность объясняется высокими значениями коэффициента ε (до $1 \cdot 10^5$). А если в состав экстрагируемого соединения входит больше одной молекулы красителя, то коэффициент ε в пересчете на определяемый элемент может достигать $4 \cdot 10^5$.

Одним из наиболее перспективных направлений в современной аналитической химии является экстракционно-фотометрический метод определения веществ в виде *разнолигандных комплексных соединений*. Такие соединения используются для прямого определения не только ионов металлов (комплексообразователей), но и анионов (лигандов). Разнообразие лигандов при образовании смешанных экстрагирующихся комплексов значительно расширяет возможности повышения чувствительности и избирательности экстракционно-фотометрического метода.

Анализ многокомпонентных систем

Определение суммы светопоглощающих компонентов основано на законе аддитивности оптической плотности. Если анализируемый раствор содержит n компонентов, то для определения концентраций составляют систему уравнений, в которой число уравнений равно числу светопоглощающих компонентов, а значения оптической плотности анализируемого раствора необходимо измерить также при n значениях длин волн (рис. 43). Система линейных уравнений в общем виде может быть представлена матрицей:

$$\begin{cases} A_{\lambda_1} = A_{1\lambda_1} + A_{2\lambda_1} + \dots + A_{n\lambda_1} \\ A_{\lambda_2} = A_{1\lambda_2} + A_{2\lambda_2} + \dots + A_{n\lambda_2} \\ A_{\lambda_n} = A_{1\lambda_n} + A_{2\lambda_n} + \dots + A_{n\lambda_n} \end{cases}, \quad (69)$$

где $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ – максимумы поглощения каждого компонента.

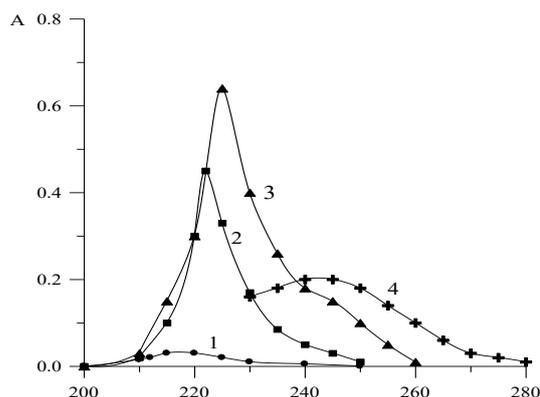


Рис. 43. Пример многокомпонентной системы

Согласно закону Бугера–Ламберта–Бера, система линейных уравнений будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{cases} A_{\lambda_1} = \varepsilon_{1\lambda_1} \cdot l \cdot c_1 + \varepsilon_{2\lambda_1} \cdot l \cdot c_2 + \dots + \varepsilon_{n\lambda_1} \cdot l \cdot c_n \\ A_{\lambda_2} = \varepsilon_{1\lambda_2} \cdot l \cdot c_1 + \varepsilon_{2\lambda_2} \cdot l \cdot c_2 + \dots + \varepsilon_{n\lambda_2} \cdot l \cdot c_n \\ A_{\lambda_n} = \varepsilon_{1\lambda_n} \cdot l \cdot c_1 + \varepsilon_{2\lambda_n} \cdot l \cdot c_2 + \dots + \varepsilon_{n\lambda_n} \cdot l \cdot c_n \end{cases}. \quad (70)$$

Для решения подобной системы регистрируют на спектрофотометре и идентифицируют спектры поглощения с целью определения оптимальной длины волны для каждого определяемого компонента. Значения молярных коэффициентов поглощения находят предварительно по литературным источникам

либо по ГГ, построенным для каждого определяемого компонента. Система решается относительно концентрации с применением компьютерных программ.

Рассмотрим анализ многокомпонентной системы на примере двухкомпонентной. Согласно закону аддитивности, оптическая плотность раствора двухкомпонентной системы имеет вид:

$$A = A_1 + A_2 \quad (71)$$

$$\begin{cases} A_{\lambda_1} = \varepsilon_{1\lambda_1} \cdot l \cdot c_1 + \varepsilon_{2\lambda_1} \cdot l \cdot c_2 \\ A_{\lambda_2} = \varepsilon_{1\lambda_2} \cdot l \cdot c_1 + \varepsilon_{2\lambda_2} \cdot l \cdot c_2 \end{cases} \quad (72)$$

Рассмотрим случаи решения двухкомпонентной системы:

1) Спектры поглощения двух компонентов налагаются; нельзя выбрать область, где бы поглощал только один компонент (рис. 44).

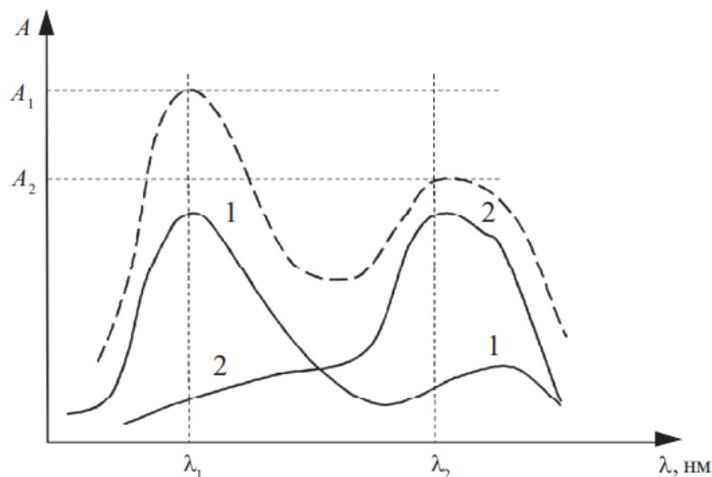


Рис. 44. Спектры поглощения чистых веществ 1 и 2 и их смеси (1:1)

В данном случае, несмотря на то, что нет такой спектральной области, где поглощало бы только одно соединение, максимумы их светопоглощения лежат при разных длинах волн λ_1 и λ_2 . Отметим, что речь идет о соединениях, химически друг с другом не взаимодействующих.

Представленную выше систему решают относительно c_1 и c_2 , предварительно определив молярный коэффициент светопоглощения ε при $\lambda_{\text{макс}}$ для каждого из компонентов:

$$C_1 = (\varepsilon_{2\lambda_2} \cdot \frac{A_{\lambda_1}}{l} - \varepsilon_{2\lambda_1} \cdot \frac{A_{\lambda_2}}{l}) / (\varepsilon_{1\lambda_1} \cdot \varepsilon_{2\lambda_2} - \varepsilon_{2\lambda_1} \cdot \varepsilon_{1\lambda_2}) \quad (73)$$

$$C_2 = (\varepsilon_{1\lambda_1} \cdot \frac{A_{\lambda_2}}{l} - \varepsilon_{1\lambda_2} \cdot \frac{A_{\lambda_1}}{l}) / (\varepsilon_{1\lambda_1} \cdot \varepsilon_{2\lambda_2} - \varepsilon_{2\lambda_1} \cdot \varepsilon_{1\lambda_2}) \quad (74)$$

Пример подобной системы – диэтилдитиокарбамат $Cu(II)$ и $Ni(II)$ в хлороформе.

2) Спектры поглощения двух компонентов налагаются частично, т.е. существует участок спектра, где поглощает только один компонент. Например, определение марганца и хрома при совместном присутствии в высших степенях их окисления (раздел «Лабораторные работы», №8). При максимальной длине волны второго компонента (MnO_4^-) первый компонент ($Cr_2O_7^{2-}$) практически не поглощает, т.е. $\varepsilon_{1\lambda_2} = 0$.

Система в этом случае принимает упрощенный вид:

$$C_1 = (\varepsilon_{2\lambda_2} \cdot \frac{A_{\lambda_1}}{l} - \varepsilon_{2\lambda_1} \cdot \frac{A_{\lambda_2}}{l}) / \varepsilon_{1\lambda_1} \cdot \varepsilon_{2\lambda_2}, \quad (75)$$

$$C_2 = \frac{A_{\lambda_2}}{\varepsilon_{2\lambda_2} \cdot l}. \quad (76)$$

Определение можно провести методом ГГ, построив графики для обоих компонентов при оптимальных длинах волн поглощения.

Методика (графический вариант): готовят стандартные растворы перманганата калия и бихромата калия. Регистрируют спектры поглощения двух компонентов, определяют максимальные длины волн. Строят градуировочные графики при оптимальных длинах волн. Так как MnO_4^- поглощает при двух длинах волн (при собственной длине волны и длине волны поглощения бихромата калия), то для перманганата калия строят два градуировочных графика. Раствор задачи фотометрируют при $\lambda_{\text{макс. } KMnO_4}$ и $K_2Cr_2O_7$, получая соответственно: A_{KMnO_4} и $A_{K_2Cr_2O_7+ KMnO_4}$. По градуировочному графику, построенному при оптимальной длине волны поглощения перманганата калия, находят содержание марганца в смеси. По графику, построенному при оптимальной длине волны поглощения бихромата калия и при которой частично поглощает перманганат калия, определяют величину оптической плотности A'_{KMnO_4} при найденном содержании марганца. В связи с тем, что измеренная при $\lambda_{\text{макс. } K_2Cr_2O_7}$ оптическая плотность ($A_{K_2Cr_2O_7+ KMnO_4}$) складывается из собственного поглощения $K_2Cr_2O_7$ ($A_{K_2Cr_2O_7}$) и поглощения марганца, присутствующего в смеси (A'_{KMnO_4}), то

$$A_{K_2Cr_2O_7} = A_{K_2Cr_2O_7+ KMnO_4} - A'_{KMnO_4}. \quad (77)$$

По градуировочному графику, построенному при максимальной длине волны поглощения бихромата калия, находят содержание хрома в смеси.

3) Спектры поглощения двух компонентов не перекрываются (рис. 45).

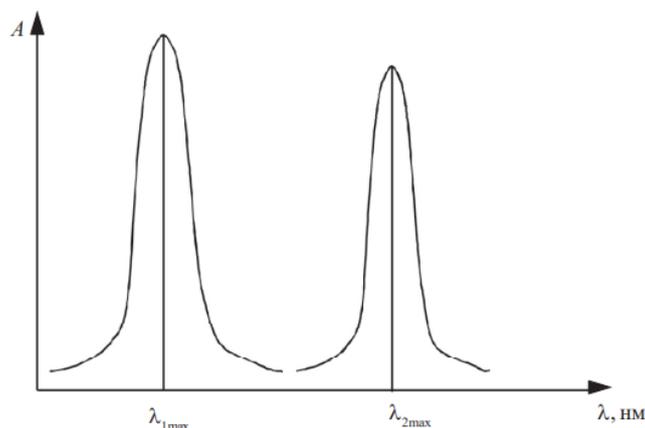


Рис. 45. Спектры поглощения двух простых соединений, не имеющих областей перекрывания

В этом случае, если нет отклонений от закона Бугера–Ламберта–Бера, для каждого соединения по растворам с известной концентрацией строятся независимые градуировочные графики при $\lambda_{1\max}$ и $\lambda_{2\max}$ и по ним определяется концентрация каждого из исследуемых двух веществ отдельно.

Спектрофотометрический анализ растворов реагентов и комплексных соединений

Исследование кислотно-основных равновесий органических реагентов.

Расчет констант диссоциации органических реагентов

Расчеты количественных характеристик равновесий в растворах спектрофотометрическим методом основаны на одном общем принципе – на совместном решении уравнений трех законов: закона действующих масс, основного закона светопоглощения и закона аддитивности оптических плотностей. Рассмотрим некоторые спектрофотометрические методы определения констант диссоциации органических реагентов.

Если положение максимумов поглощения недиссоциированной и диссоциированной форм органического реагента, являющегося слабой кислотой, отличается, то, изучая поглощение растворов этого реагента при различных значениях рН, можно спектрофотометрически определить константу его диссоциации. Пусть органический реагент диссоциирует как одноосновная кислота по уравнению (78):



Тогда

$$K = \frac{[H^+][R^-]}{[HR]} \quad (79)$$

где K – константа диссоциации реагента.

При увеличении рН раствора возрастает степень диссоциации реагента, т.е. концентрация его недиссоциированной формы уменьшается, а диссоциированной увеличивается.

Оптическая плотность раствора при длине волны, соответствующей максимуму поглощения недиссоциированной формы, будет уменьшаться и достигнет минимума, а диссоциированной – возрастать и достигнет максимума в момент, когда реагент перейдет полностью в ионизированную форму. Например, максимум поглощения недиссоциированной формы 1-бензоил-2-бутаноилгидразина (ББГ) находится при $\lambda \sim 230$ нм, а диссоциированной формы – $\lambda \sim 300$ нм (рис. 46). По мере увеличения рН поглощение растворов при $\lambda 230$ нм будет уменьшаться, а при $\lambda 300$ нм – возрастать до тех пор, пока не достигнет максимума при $\text{pH} \approx 12,6$ соответственно в тот момент, когда реагент полностью перейдет в диссоциированную форму. При дальнейшем возрастании рН оптическая плотность будет оставаться постоянной (обозначим ее A_R) при отсутствии последующих стадий диссоциации, вызывающих изменение в спектре поглощения реагента.

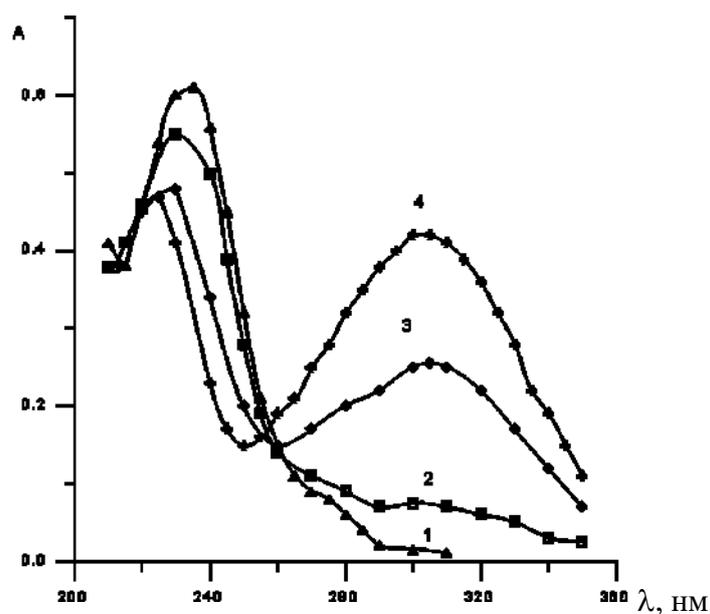


Рис. 46. Спектры поглощения раствора 1-бензоил-2-бутаноилгидразина в воде в зависимости от рН; $C_{\text{ББГ}} = 2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 1 – рН 6,3; 2 – рН 8,8; 3 – рН 9,8; 4 – рН 12,6

Аналогично, при увеличении кислотности растворов наступает такой момент ($pH \approx 6$), когда весь реагент перейдет в недиссоциированную форму и при дальнейшем увеличении кислотности не будет меняться концентрация этой формы реагента; следовательно, с этого момента оптическая плотность растворов будет также оставаться постоянной (обозначим ее A_{HR}). Все прочие растворы с промежуточными значениями pH будут содержать в равновесии смесь диссоциированной и недиссоциированной форм реагента и иметь промежуточные значения оптической плотности ($A_{см}$).

Если концентрация реагента, ионная сила и температура растворов постоянны, то все кривые пересекутся в одной так называемой изобестической точке $\lambda \sim 260$ нм. При длине волны, соответствующей этой точке, обе формы реагента (недиссоциированная и диссоциированная) имеют одинаковое поглощение, а растворы одной и той же концентрации независимо от pH – постоянное поглощение. Поэтому для определения общей концентрации органических реагентов следует использовать именно эту длину волны.

Рассмотрим несколько методов вычисления констант диссоциации органических реагентов, используемых в спектрофотометрическом методе. Во всех методах есть ряд общих положений. Поглощение раствора реагента, содержащего недиссоциированную и диссоциированную формы, при определенной длине волны равно (в уравнениях опущены заряды частиц):

$$A_{см}^{\lambda} = \varepsilon_{HR}^{\lambda} \cdot l \cdot c \cdot (1 - x) + \varepsilon_R^{\lambda} \cdot l \cdot c \cdot x \quad , \quad (80)$$

где $A_{см}^{\lambda}$ – оптическая плотность раствора, содержащего смесь диссоциированной формы реагента (R) и недиссоциированной (HR);

C – общая концентрация реагента (во всех опытах сохраняется постоянной);

$\varepsilon_{HR}^{\lambda}$ и ε_R^{λ} – молярные коэффициенты поглощения недиссоциированной и диссоциированной форм реагента при длине волны λ ;

l – толщина поглощающего слоя раствора;

$x = [R]$ – доля диссоциированной формы реагента (солевой);

$(1-x) = HR$ – доля недиссоциированной формы реагента (молекулярной).

1. Алгебраический метод. Подставив в выражение (79) величины C , x , $(1-x)$, получим (81)

$$[H] \cdot c \cdot x = K \cdot c \cdot (1 - x) \quad . \quad (81)$$

Решая уравнение (81) относительно x , находим

$$x = \frac{K}{[H]+K} \quad . \quad (82)$$

Комбинируя выражения (80) и (82), получим

$$A_{\text{см}}^{\lambda} = \varepsilon_{\text{HR}}^{\lambda} \cdot l \cdot c \cdot \left(\frac{[H]}{[H] + K} \right) + \varepsilon_{\text{R}}^{\lambda} \cdot l \cdot c \cdot \left(\frac{K}{[H] + K} \right), \quad (83)$$

где $\varepsilon_{\text{HR}}^{\lambda} \cdot l \cdot c = A_{\text{HR}}^{\lambda}$ и $\varepsilon_{\text{R}}^{\lambda} \cdot l \cdot c = A_{\text{R}}^{\lambda}$ – оптические плотности раствора реагента в недиссоциированной и диссоциированной формах при длине волны λ , концентрации C и толщине поглощающего слоя l .

Решая уравнение (83) относительно K , получим выражение (84):

$$K = \frac{A_{\text{см}}^{\lambda} - A_{\text{HR}}^{\lambda}}{A_{\text{R}}^{\lambda} - A_{\text{см}}^{\lambda}} \cdot [H]. \quad (84)$$

Если прологарифмировать это выражение, получим:

$$pK_a = pH + \lg \frac{A_{\text{R}}^{\lambda} - A_{\text{см}}^{\lambda}}{A_{\text{см}}^{\lambda} - A_{\text{HR}}^{\lambda}}. \quad (85)$$

Следовательно, для вычисления константы диссоциации реагента данным методом необходимо определить A_{HR}^{λ} , A_{R}^{λ} , $A_{\text{см}}^{\lambda}$ хотя бы при одном значении рН.

Чтобы определить константу диссоциации опытным путем, готовят ряд растворов, сохраняя *постоянной концентрацию реагента* и меняя значение рН в широких пределах. Регистрируют спектры поглощения всех приготовленных растворов, используют кювету *с постоянной толщиной слоя*. На основании полученных спектров выбирают область длин волн, в которой наблюдаются наибольшие различия в величинах оптической плотности A^{λ} . При выбранной λ определяют значения A_{HR}^{λ} и A_{R}^{λ} . При этой же длине волны измеряют $A_{\text{см}}^{\lambda}$ раствора, имеющего значение рН, промежуточное между теми, которые соответствуют A_{HR}^{λ} и A_{R}^{λ} . Найденные значения оптических плотностей подставляют в формулу (84) или (85) и вычисляют соответственно либо K либо pK . Величину K (pK) вычисляют по нескольким значениям $A_{\text{см}}^{\lambda}$ и $[H^+]$ и обрабатывают результат статистически.

Этот метод (его часто называют методом изобестических точек) может быть использован и для определения констант устойчивости комплексных соединений.

2. Графический метод. Константа диссоциации органического реагента, функционирующего как кислота, может быть найдена графически на основании изучения зависимости оптической плотности (измеренной при той длине волны, при которой происходит наибольшее изменение оптической плотности при диссоциации реагента) от рН растворов (рис. 47).

Функция A в данном случае является монотонной, непрерывной и имеет точку перегиба при $A = \frac{(A_{HR} + A_{R^-})}{2}$ и две асимптоты $A = A_{HR}$ и $A = A_{R^-}$. В области низких значений pH горизонтальный участок соответствует интервалу, в котором не происходит диссоциации реагента, а в области высоких значений pH – интервалу, в котором реагент существует практически в полностью диссоциированной форме. Перпендикуляр, опущенный из точки, соответствующей 50%-ной диссоциации реагента (середина участка крутого подъема), на ось абсцисс, дает значение обратного логарифма константы диссоциации реагента. В точке перегиба в соответствии с уравнениями $[HR] = [R^-]$ и $pH = pK_A$.

Если

$$A_{см}^{\lambda} = \frac{A_{R^-}^{\lambda} + A_{HR}^{\lambda}}{2}, \quad (86)$$

то подставив выражение (86) в уравнение (84), получим

$$\lg K = \lg[H] \text{ и } -\lg K = pH. \quad (87)$$

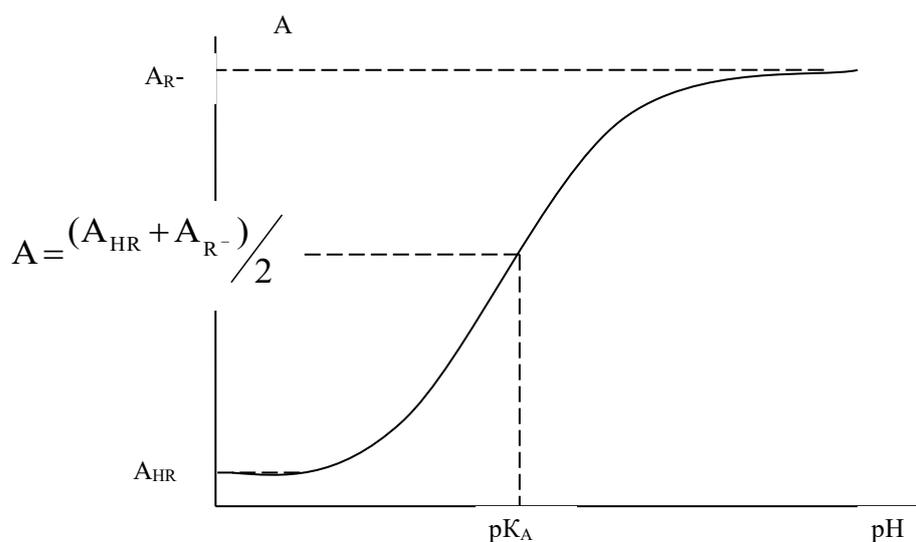


Рис. 47. Графическое определение pK_A кислоты по кривой зависимости A от pH

Этот метод применим и для многоосновных кислот при достаточно большом различии в значениях констант диссоциации. Например, для 1-бензоил-2-бутаноилгидразина $pK_{a1} = 9,50 \pm 0,03$ и $pK_{a2} = 11,50 \pm 0,50$ (рис. 48).

При этом необходимо, чтобы разные формы диссоциации кислоты максимально поглощали при различных длинах волн или величины молярных коэффициентов ε этих форм при одной и той же длине волны заметно отличались.

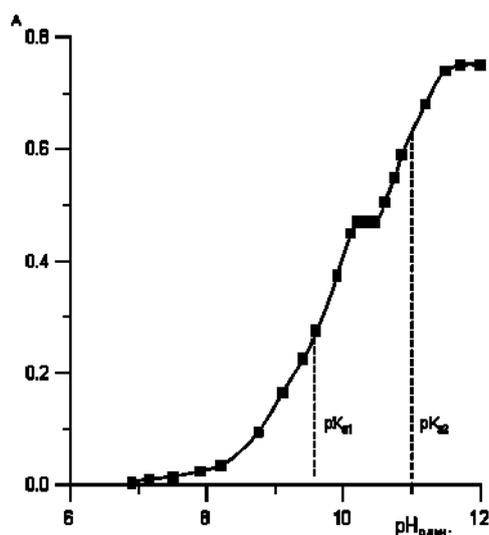


Рис. 48. Зависимость оптической плотности (A) раствора 1-бензоил-2-бутаноилгидразина в воде от $pH_{равн.}$. $C_{БАГ} = 2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\lambda = 300$ нм, $l = 1,00$ см

Спектрофотометрический анализ растворов окрашенных комплексных соединений

Для полной характеристики окрашенного комплексного соединения (в общем случае соединение может быть и бесцветным, но должно обязательно обладать избирательным поглощением света в ближней УФ, видимой или ближней ИК-областях спектра), используемого в спектрофотометрическом анализе, необходимо знать:

- состав комплекса (для этого необходимо препаративно выделить комплекс и с помощью различных методов анализа доказать структуру комплексного соединения);
- уравнение химической реакции образования комплексного соединения;
- константу устойчивости (или константу нестойкости) комплексного соединения;
- константу (константы) диссоциации органического реагента;
- константу равновесия реакции образования комплексного соединения;
- молярный коэффициент светопоглощения комплекса (чувствительность спектрофотометрической реакции);
- значения pH раствора, при которых достигается наибольшая степень образования окрашенного комплекса.

Несмотря на большое число работ по исследованию комплексных соединений, применяющихся в спектрофотометрическом анализе, химизм многих фотометрических реакций до настоящего времени остается неясным, а полностью изученных реакций, по-видимому, вообще не существует. Поэтому при

выполнении спектрофотометрического анализа часто приходится использовать спектрофотометрические методы для исследования как самой фотометрической реакции, так и образующегося окрашенного соединения. Спектрофотометрический анализ растворов окрашенных соединений основан на совместном использовании ЗДМ и основного закона светопоглощения Бугера–Ламберта–Бера; он включает в себя определение состава, прочности и оптических характеристик окрашенных соединений.

Определение состава комплексных соединений

В качестве примеров рассмотрим ряд методов.

1. Метод изомолярных серий (метод Остромысленского–Жоба). Предложен И.И. Остромысленским в 1910 г. Позднее П. Жоб уточнил выводы Остромысленского. У нас в стране метод изомолярных серий получил широкое распространение благодаря работам А.К. Бабко с сотрудниками.

Допустим, что фотометрическая реакция протекает по уравнению:



В этом случае мы можем определить отношение изомолярных концентраций реагирующих веществ (только соотношение $m:n$), отвечающее максимальному выходу образующегося комплексного соединения Me_mR_n , но не полностью состав комплекса. Для определения состава комплексного соединения нужно использовать дополнительные методы анализа. Например, анализ ИК-спектров, дериватограмм, данные элементного и химического анализа, рентгеноструктурный анализ и т.д.

Если исходные компоненты спектрофотометрической реакции не поглощают в области поглощения комплекса, то значение оптической плотности будет зависеть только от концентрации комплекса. Для выполнения анализа готовят растворы обоих компонентов (реагента и металла) одинаковой молярной концентрации и смешивают их в антибатных соотношениях (чаще всего от 1:9 до 9:1), сохраняя неизменным общий объем раствора ($V_{Me} + V_R = V = const$). При этом суммарное число молей обоих компонентов в общем объеме смеси всегда остается постоянным ($C_{Me} + C_R = C = const$).

Измерение оптической плотности проводят при постоянных значениях ионной силы и рН растворов. Буферный раствор для поддержания постоянного значения рН раствора подбирают так, чтобы между компонентами изомолярной серии и буферной смеси комплексообразование отсутствовало. После регистрации оптических плотностей приготовленных растворов изомолярной серии,

строят график зависимости оптической плотности от концентрации компонентов (соотношения концентраций компонентов) или объемов компонентов изомолярной серии (рис. 49):

$$A = f(C_R / C_M); \quad A = f(V_R / V_M).$$

Или

$$A = f[(C_R / (C_M + C_R))].$$

Определяют положение максимума на изомолярной кривой. Максимальным светопоглощением обладает такой раствор, в котором содержание образующегося комплексного соединения является наибольшим. Поэтому объемное соотношение компонентов изомолярной серии, отвечающее максимуму поглощения, соответствует стехиометрическому соотношению реагирующих веществ.

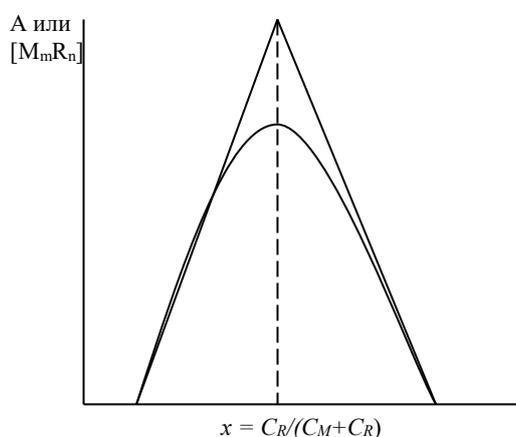


Рис. 49. Зависимость оптической плотности или концентрации комплекса от состава изомолярного раствора

Определяют положение максимума на изомолярной кривой. Максимальным светопоглощением обладает такой раствор, в котором содержание образующегося комплексного соединения является наибольшим. Поэтому объемное соотношение компонентов изомолярной серии, отвечающее максимуму поглощения, соответствует стехиометрическому соотношению реагирующих веществ.

Если максимум поглощения на изомолярной кривой нечеткий, то его положение определяют экстраполяционным приемом: через начальные точки обеих ветвей кривой проводят прямые линии, продолжая их до взаимного пересечения. Экстраполяционная точка пересечения прямых соответствует экстремальной точке на изомолярной кривой.

Если пик на изомолярной диаграмме получается сильно размытым, то, вероятно, происходит частичная диссоциация комплексного соединения (разложение), т.е. образующееся комплексное соединение достаточно непрочное и

точку перегиба определить невозможно. В этом случае нужно использовать другой метод определения молярных соотношений (например, метод насыщения и сдвига равновесий). Если изомолярная диаграмма содержит несколько пиков, то это говорит о возможном образовании нескольких комплексов разного состава, например, 1:1 и 1:2, которые находятся в равновесии. Если реагент поглощает самостоятельно, то из значений оптических плотностей полученной изомолярной диаграммы вычитаем поглощение реагента и строим вторую изомолярную диаграмму, которая будет являться более показательной. Чтобы исключить поглощение реагента, нужно фотометрировать изомолярную серию на фоне холостого опыта (раствора реагента).

Если на графике $A = f[(C_R / (C_M + C_R))]$ положения максимумов совпадают для различных концентраций анализируемых изомолярных серий, то это свидетельствует о постоянстве состава комплексного соединения. Смещение максимума на изомолярной диаграмме при различных исходных концентрациях изомолярной серии указывает на наличие побочных процессов или на образование нескольких комплексных соединений.

К сожалению, метод изомолярных серий не является универсальным. Он применим только при следующих условиях:

- 1) компоненты спектрофотометрической реакции и образующееся комплексное соединение поглощают в разных областях спектра;
- 2) образующееся комплексное соединение достаточно устойчивое;
- 3) в системе образуется только одно комплексное соединение и определенного состава;
- 4) ионная сила раствора сохраняется постоянной;
- 5) химическая реакция между реагирующим веществом и реагентом протекает строго по рассматриваемому уравнению реакции и не осложняется никакими побочными процессами (протолиз, ассоциация и др.).

Однако и при этих условиях метод изомолярных серий как графический способ определения состава неодинаково эффективен, поскольку внешняя форма кривой зависит от прочности образующегося комплекса, концентрации реагирующих компонентов и значений стехиометрических коэффициентов.

При исследовании очень прочных комплексов изомолярная кривая вырождается в две пересекающиеся прямые, и положение абсциссы максимума на таких кривых не зависит ни от константы образования комплекса, ни от начальных концентраций реагирующих компонентов. Определение максимума на изомолярной кривой значительно затрудняется при образовании малопрочных комплексных соединений, вследствие его размытости.

Другим серьезным затруднением в определении максимума на кривой является образование высококоординированных соединений типа MR_n (где $n \geq 4$) или многоядерных соединений с дробным отношением стехиометрических коэффициентов. При образовании таких соединений максимумы на кривой сильно смещаются к краям изомолярной диаграммы и становятся малоразличимы. Поэтому наложение небольших экспериментальных погрешностей может серьезно исказить результаты анализа. В этих случаях, когда графическое определение экстремальной точки на изомолярной диаграмме становится совершенно ненадежным, либо используют прием Л.П. Адамовича (прием параллельных разрезов изомолярной кривой), либо определяют положение максимума аналитическим методом. В последнем случае вычисляют уравнения обеих ветвей изомолярной кривой, отбрасывая кажущуюся экстремальную точку, решают их совместно и находят искомое соотношение объемов.

Для получения надежных результатов рекомендуется готовить несколько изомолярных серий с различными суммарными концентрациями и измерять светопоглощение при различных длинах волн. Полученные результаты подвергают последующему статистическому контролю.

Состав соединения можно считать установленным в следующих случаях:

- а) найденные стехиометрические соотношения почти точно удовлетворяют целочисленным коэффициентам;
- б) эти соотношения подтверждаются свойствами ожидаемого соединения;
- в) последующие определения константы равновесия подтверждают образование предполагаемого продукта реакции.

Глубокое теоретическое рассмотрение метода изомолярных серий и возможностей его применения к исследованию разных типов реакций проведено Н.П. Комарем.

2. Метод молярных отношений (насыщения)

Этот метод является наиболее общим приемом исследования прочных комплексов. Сущность метода заключается в установлении зависимости величины оптической плотности от концентрации одного из компонентов при постоянной концентрации второго компонента и наоборот. На рис. 50 представлена графическая зависимость $A \sim f(C_R/C_M)$ при постоянной концентрации C_M (кривая насыщения). Точка излома на кривой отвечает отношению стехиометрических коэффициентов, которое равно отношению концентраций реагирующих компонентов в точке $x_{m.э.}$ – абсциссе точке эквивалентности. Если точка

излома на кривой насыщения наблюдается нечетко, ее определяют экстраполяцией прямолинейных участков кривой до взаимного пересечения.

Можно изучать кривую насыщения в зависимости от концентрации металла (II способ метода насыщения) при постоянной концентрации реагента ($C_R = const$). Горизонтальный участок кривой насыщения позволяет рассчитать молярный коэффициент ε , а константу устойчивости можно рассчитать по отклонениям экспериментальной кривой от касательных.

Чем меньше прочность образующегося комплекса, тем больше происходит «сглаживания» излома на кривой насыщения.

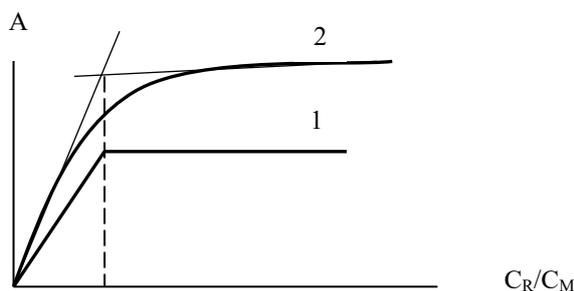


Рис. 50. Кривая насыщения: 1 – прочный комплекс, 2 – малопрочный комплекс

3. Метод сдвига равновесия

Метод применяют для исследования состава моноядерных комплексных соединений. При условии, когда при построении кривой насыщения постоянной сохраняют концентрацию комплексообразователя (M), а переменной является концентрация лиганда (R), образование моноядерного комплекса протекает по уравнению:



Условная константа устойчивости комплексного соединения:

$$\beta_n = \frac{[MR_n]}{[M] \cdot [R]^n} \quad (90)$$

Логарифмируя уравнение, получим:

$$\lg \beta_n = \lg [MR_n] - \lg [M] - n \lg [R] \quad (91)$$

где n – число лигандов, участвующих в комплексообразовании.

После соответствующих преобразований получаем:

$$\lg \frac{[MR_n]}{[M]} = \lg \beta_n + n \cdot \lg [R] \quad (92)$$

Если за свойство комплексного соединения взять его оптическую плотность (A) и выбрать такую длину волны, при которой поглощает только один комплекс (MR_n), то равновесная концентрация комплекса $[MR_n]$ пропорциональна оптической плотности, а равновесная концентрация металла $[M]$, не связанного в комплекс, пропорциональна $A_o - A_i$, где A_o – оптическая плотность раствора, в котором практически весь металл связан в комплексное соединение MR_n .

Тогда уравнение (92) приобретает следующий вид (уравнение 93):

$$\lg \frac{A_i}{A_o - A_i} = \lg \beta_n + n \cdot \lg [R] \quad (93)$$

Для определения стехиометрического коэффициента n по данным измерения оптической плотности растворов с постоянной концентрацией компонента металла M и переменной концентрацией реагента R строят график в координатах $\lg \frac{A_i}{A_o - A_i} - f(\lg [R_i])$ (рис. 51), по наклону которого и определяют значение n . На кривой насыщения (рис. 50) значение A_i соответствует участку, где происходит возрастание оптической плотности, а A_o – горизонтальному участку кривой. На графике $\lg \frac{A_i}{A_o - A_i} - f(\lg [R_i])$ n – тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс, а $\lg \beta_n$ – отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат.

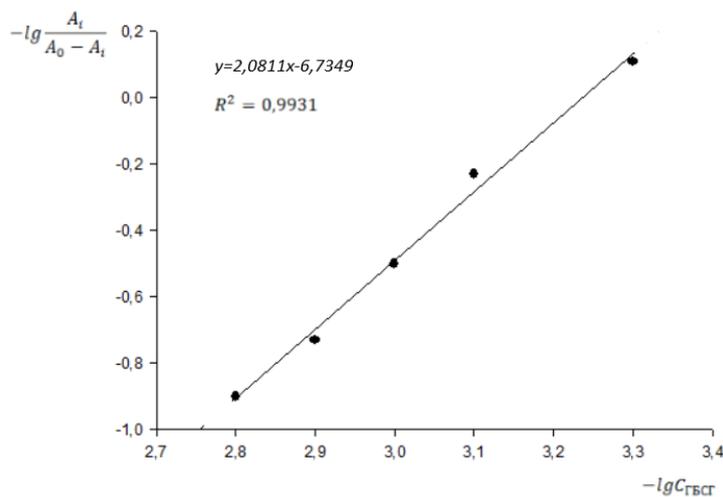


Рис. 51. Определение молярных соотношений $[M]:[R]$ методом сдвига равновесий

4. Метод пересечения кривых

Метод используется для определения состава и прочности моноядерных комплексных соединений, когда имеется возможность определения равновесной концентрации образующегося комплекса MR_n .

Приготавливают несколько растворов компонента M с различным содержанием реактива R (C_{R_1} ; C_{R_2} и т. д.) и определяют равновесную концентрацию комплекса MR_n (C_K):

$$C_K = C_M \cdot \left(\frac{A}{A_{np}} \right), \quad (94)$$

где A_{np} – предельное значение оптической плотности раствора в условиях насыщения при $C_M = const$; A – измеренное значение оптической плотности при $C_M = const$.

Затем задаваясь различной величиной $n = 1, 2, 3$, рассчитывают значения констант устойчивости комплекса для любых двух растворов:

$$\beta_K = \frac{C_K}{(C_M - C_K) \cdot (C_R - n \cdot C_K)^n}. \quad (95)$$

По полученным данным строят график зависимости $\lg \beta_K$ от n для обоих растворов (рис. 52).

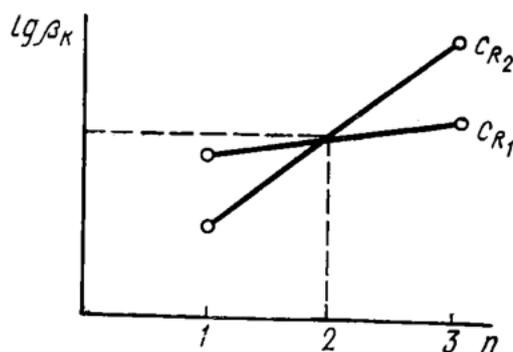


Рис. 52. Кривые зависимости $\lg \beta_K$ от n , рассчитанные при $n = 1, 2, 3$ и $C_M = const$

Если состав комплекса в обоих растворах один и тот же, кривые (зависимость $\lg \beta_K$ от n может быть и не прямолинейной, но все кривые обязательно пересекутся в одной точке) пересекаются в некоторой точке, проекция которой на ось абсцисс покажет истинное значение стехиометрического коэффициента n , а на ось ординат – величину $\lg \beta_K$ данного комплекса.

Однако при небольшой разнице равновесных концентраций комплекса в приготовленных растворах кривые пересекутся под очень острым углом и определение величин n и β становится ненадежным. В этом случае для повышения точности определения строят график зависимости $\lg \beta_I$ и $\lg \frac{\beta_I}{\beta_{II}}$ от n (где β_I и β_{II} – расчетные константы устойчивости комплекса для первого и второго растворов), задаваясь различной величиной n (рис. 53).

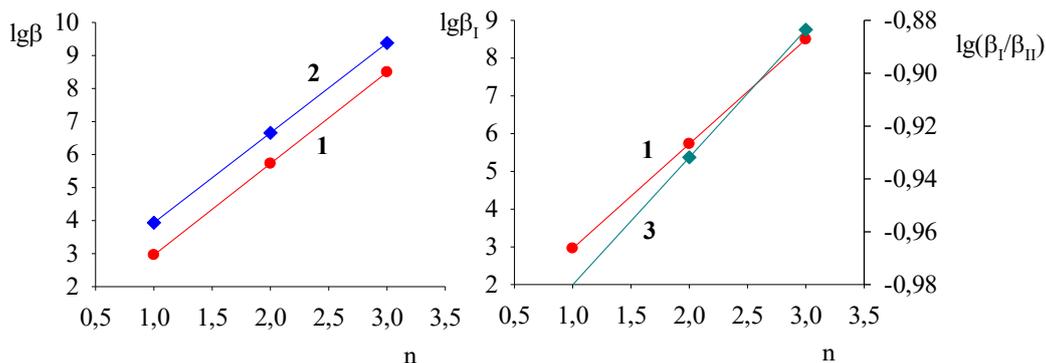


Рис. 53. Кривые зависимости $\lg\beta_I$ и $\lg(\beta_I/\beta_{II})$ от n , рассчитанные при $n = 1, 2, 3$ и $C_M = \text{const}$

Кривая зависимости $\lg \frac{\beta_I}{\beta_{II}} \sim f(n)$ (кривая 3) пересекает ось абсцисс в точке, которая соответствует искомому значению стехиометрического коэффициента n . Расстояние по вертикали от этой точки до кривой $\lg \beta_I \sim f(n)$ (кривая 1) равно величине $\lg \beta_K$ исследуемого комплексного соединения.

Метод пересечения кривых дает надежные результаты, если состав комплекса в исследуемых растворах остается постоянным. Этот метод, по видимому, можно использовать и при ступенчатом комплексообразовании, когда в анализируемых растворах доминирует комплекс одинакового состава.

5. Метод отношения наклонов (Гарвея – Меннинга)

Данный метод применяется для исследования различных реакций, в результате которых образуется один достаточно прочный комплекс:



Опыты ставят двумя сериями. В первой серии начальная концентрация реагента C_R сохраняется постоянной, причем $C_R \gg C_M$ (C_M при этом берется различной). Из-за большого избытка реактива R можно считать, что компонент M будет целиком переходить в комплекс M_mR_n , концентрация которого составит $\frac{1}{m}C_M$. Измеряя оптические плотности для каждой концентрации C_M получают графическую зависимость. Во второй серии опытов, сохраняя постоянной концентрацию компонента M и изменяя концентрацию реагента, при аналогичных условиях получают графическую зависимость (рис. 54). Находят угловые коэффициенты как тангенсы угла наклона прямых:

$$\frac{\text{tg}\alpha_1}{\text{tg}\alpha_2} = \frac{n}{m} \quad (96)$$

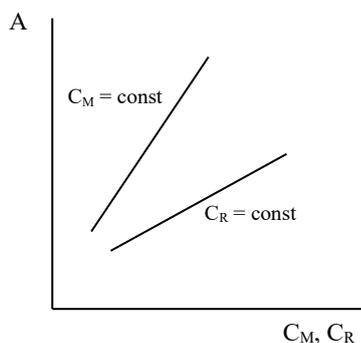


Рис. 54. Определение молярных соотношений $[M]:[R]$ по методу Гарвея–Меннинга

6. Метод прямой линии (метод Асмуса)

Метод применяют для определения состава малопрочных моноядерных комплексных соединений при отсутствии поглощения исходными компонентами. Применяя ЗДМ и основной закон светопоглощения к реакциям комплексообразования:



Асмус путем несложных преобразований получил зависимость:

$$\frac{1}{V_R^n} = \frac{A' \cdot B}{K} \cdot \frac{1}{m_A} - \frac{B}{K} \quad (97)$$

$$m_A = \frac{A}{l} = \frac{A'}{1 + \frac{K}{B} \cdot \frac{1}{V_R^n}} = \frac{C_M \cdot V_M \cdot \varepsilon_K}{V \cdot (1 + K \cdot V_R^n / C_R^n \cdot V_R^n)} \quad (98)$$

Здесь A' и B – постоянные для данной серии опытов; K – константа нестойкости комплексного соединения.; n – стехиометрическое отношение компонентов в составе комплекса; V_R – объем реагента, добавляемый к постоянному объему компонента M (V_M); C_M и C_R – исходные концентрации компонентов M и R ; V – постоянный общий объем анализируемых растворов; m_A – модуль оптической плотности.

Для определения стехиометрического отношения реагирующих компонентов применяют графический прием (рис. 55). Если по оси ординат откладывать величину $1/V_R^n$, а по оси абсцисс – соответствующее ей значение $1/m_A$ и задавать различные значения n , то в общем случае получим набор кривых в координатах $1/V_R^n - 1/m_A$. Эта зависимость только для истинного значения n будет выражаться прямой линией.

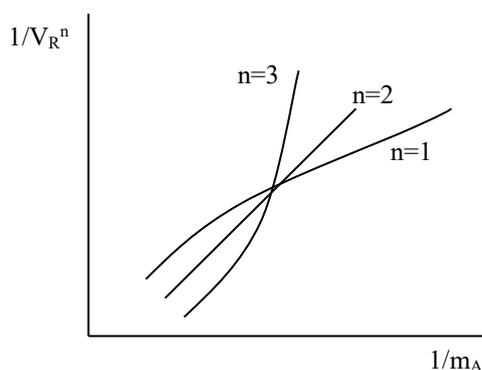


Рис. 55. Графическое определение стехиометрического коэффициента n методом Асмуса (при $n = 2$ функция прямолинейна)

Практически к постоянному объему исходного раствора компонента M (V_M) с концентрацией C_M прибавляют различные объемы раствора реагента (V_R) с концентрацией C_R и доводят общий объем приготовленного раствора до постоянного значения V . Затем измеряют оптические плотности растворов, определяют значения $m_A = A/l$ и строят графические зависимости $1/V_R^n$ от $1/m_A$ для различных задаваемых значений n (где n – целое число). Удовлетворяя требованию прямолинейности этой зависимости, находят искомый коэффициент n .

Выгодными преимуществами метода Асмуса являются:

- 1) возможность правильного определения состава комплекса в условиях, когда концентрации исходных растворов реагирующих компонентов определены неточно и даже вообще неизвестны;
- 2) возможность работы с загрязненными препаратами (при условии, что сами примеси не образуют комплексов с компонентами основной реакции);
- 3) простота выполнения.

7. Метод изобестической точки

Метод применяется для определения состава прочных моноядерных комплексов и хелатных соединений, когда поглощают все компоненты раствора.

Если прочный комплекс образуется по реакции $M + nR \leftrightarrow MR_n$ и поглощают все три компонента, то спектры поглощения изомолярной серии растворов имеют две изобестические точки (ИТ) при $\frac{C_R}{C_M + C_R} > \frac{n}{n+1}$ и $\frac{C_R}{C_M + C_R} < \frac{n}{n+1}$, в которых суммарное поглощение всех компонентов раствора не зависит от их концентрации в смеси и равно постоянной величине. Однако системы, в которых поглощают все три компонента раствора, встречаются сравнительно редко.

Если ион-комплексообразователь не поглощает свет, то спектры поглощения изомолярных растворов имеют только одну ИТ при $\frac{C_R}{C_M + C_R} > \frac{n}{n+1}$.

Состав изомолярного раствора, кривая поглощения которого проходит через ИТ и имеет наибольшую величину максимума поглощения образующегося комплекса, отвечает составу комплекса.

Зависимость оптической плотности от состава раствора изомолярной серии при длине волны ИТ выражается двумя прямыми линиями, точка пересечения которых определяет состав комплекса (рис. 56). Абсцисса точки пересечения:

$$\frac{C_R}{C_M + C_R} = \frac{n}{n+1} \quad (99)$$

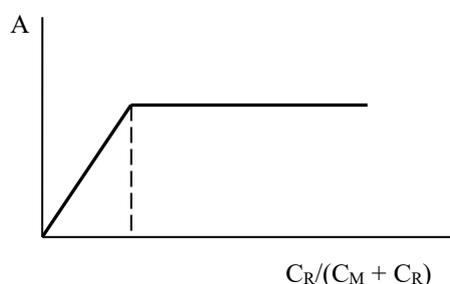


Рис. 56. Зависимость оптической плотности от состава изомолярного раствора

Состав изомолярного раствора, отвечающий точке пересечения, соответствует составу, для которого кривая $A \sim f(\lambda)$ имеет наибольшую величину максимума поглощения образующегося комплекса. При исследовании высокопрочных комплексов пересекающиеся прямые $A \sim f\left(\frac{C_R}{C_M + C_R}\right)$ строить не обязательно, т.к. из спектров поглощения изомолярных растворов видно при каком составе раствора ИТ перестает существовать – этот состав раствора и отвечает составу комплекса.

Если комплекс не очень прочный, то ИТ наблюдается нечетко и определение состава по кривым светопоглощения становится менее надежным. На графике зависимости $A \sim f\left(\frac{C_R}{C_M + C_R}\right)$ при длине волны ИТ наблюдается плавный переход от одного прямолинейного участка к другому. В этом случае точка пересечения, определяющая состав комплекса, находится экстраполяцией прямолинейных участков до взаимного пересечения.

Определение прочности и молярных коэффициентов светопоглощения окрашенных соединений

Значения молярных коэффициентов светопоглощения, вычисленные по опытным данным $\varepsilon = A/(C \cdot l)$, не всегда соответствуют истинным. Чаще всего это лишь среднее значение молярного коэффициента светопоглощения, которое может изменяться при изменении концентрации реагирующих веществ вследствие побочных процессов (изменение степени диссоциации комплекса, ступенчатое комплексообразование, полимеризация и др.).

При наличии побочных процессов основной закон светопоглощения, как правило, нарушается и при изменении концентрации окрашенных растворов максимумы поглощения на спектральных кривых $\varepsilon = f(\lambda)$ смещаются (рис. 57). Однако этого не происходит, когда молярные коэффициенты светопоглощения всех компонентов раствора одинаковы. При этом значение среднего молярного коэффициента светопоглощения $\bar{\varepsilon}$ сохраняется неизменным в широком интервале концентраций.

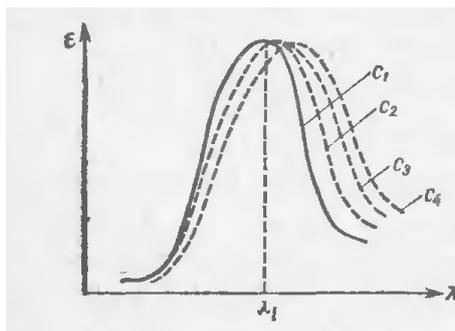


Рис. 57. Смещение максимума поглощения на кривых $\varepsilon = f(\lambda)$:
 $C_1 - C_4$ – различные концентрации светопоглощающего соединения

Постоянство значений ε для растворов с различной концентрацией как при наличии побочных процессов, так и при их отсутствии не является доказательством их истинности, так как при таком определении не учитывается состав поглощающего соединения. Значения молярных коэффициентов светопоглощения в таких случаях называют *кажушимися*. Истинные значения ε определяют специальными спектрофотометрическими приемами, которые будут рассмотрены далее.

Рассмотренные ниже спектрофотометрические методы позволяют также определять условные и концентрационные константы устойчивости светопоглощающих соединений. Если в методе используют выражение условной константы устойчивости, тогда в экспериментальной или расчетной зависимости

равновесную концентрацию исходных компонентов $[C_M]$ и $[C_R]$ отождествляют с разностью между общей их концентрацией и концентрацией комплекса:

$$[C_M] = C_M - C_K \quad (100) \quad \text{и} \quad [C_R] = C_R - n \cdot C_K, \quad (101)$$

то найденное значение константы устойчивости всегда является **условным** и может изменяться в зависимости от условий проведения эксперимента (рН, состав буферного раствора и т.д.).

Если в методе используют выражение концентрационной константы устойчивости или константы равновесия, то в рассматриваемой зависимости необходимо учитывать равновесную концентрацию только стехиометрических форм компонентов. Следовательно, при определении концентрационных констант недопустимо отождествление равновесных концентраций компонентов с разностью между их общими концентрациями и концентрацией в комплексе. В этом случае необходимо вводить поправку на относительное содержание стехиометрической формы компонента в условиях проведения эксперимента.

$$\text{Так, } [M] = (C_M - C_K) \cdot \alpha_M; \quad [R] = (C_R - n \cdot C_K) \cdot \alpha_R, \quad (102)$$

где α – мольная доля стехиометрической формы компонента.

1. Использование изомолярной диаграммы

Молярные коэффициенты светопоглощения ε_K и условные константы устойчивости β'_K комплексов можно рассчитать по данным изомолярной кривой. Условная константа устойчивости простейшего комплекса MR для любых двух точек изомолярной кривой определяется выражением:

$$\beta'_K = \frac{C'_K}{(C'_R - C'_K) \cdot (C'_M - C'_K)} = \frac{C''_K}{(C''_R - C''_K) \cdot (C''_M - C''_K)}. \quad (103)$$

Здесь C'_M, C'_R, C'_K – начальные концентрации компонентов M и R в двух точках; C''_M, C''_R, C''_K – равновесные концентрации комплекса.

Если при выбранной длине волны поглощает только комплекс MR, то при $l = 1$ см и $C_K = A / \varepsilon_K$ получим:

$$\frac{A' / \varepsilon_K}{\left[C \cdot (1 - x') - \frac{A'}{\varepsilon_K} \right] \cdot \left(C \cdot x' - \frac{A'}{\varepsilon_K} \right)} = \frac{A'' / \varepsilon_K}{\left[C \cdot (1 - x'') - \frac{A''}{\varepsilon_K} \right] \cdot \left(C \cdot x'' - \frac{A''}{\varepsilon_K} \right)}. \quad (104)$$

Здесь $x^i = C^i / C$; $C = C_M + C_R$ – суммарная концентрация компонентов в изомолярной серии.

Решаем уравнение (104) относительно неизвестного значения ε_K :

$$\varepsilon_K = \frac{1}{c} \cdot \sqrt{\frac{A' \cdot (A'')^2 - A'' \cdot (A')^2}{A'' \cdot [x' - (x')^2] + A' \cdot [(x'')^2 - x'']}}. \quad (105)$$

Рассчитав ε_K , определяют концентрацию комплекса C_K для любого изоляционного раствора и по уравнению (103) находят значение β'_K .

2. Использование кривой насыщения

Если состав комплекса M_mR_n и предельная оптическая плотность ΔA_{np} могут быть определены непосредственно из кривой насыщения, по этим данным можно рассчитать и значения ε_K и β'_K .

Здесь n – стехиометрический коэффициент:

$$\varepsilon_K = n \cdot A_{np} / (l \cdot C_R); \quad (106)$$

C_R – концентрация компонента R, отвечающая предельному значению A_{np} при $C_M = \text{const}$.

Концентрацию комплексной формы C_K рассчитывают из выражения

$$C_K = A / [l \cdot (\varepsilon_K - m \cdot \varepsilon_M - n \cdot \varepsilon_R)]. \quad (107)$$

Причем при выбранной длине волны могут поглощать все компоненты системы.

На основании полученных данных рассчитывают β'_K :

$$\beta'_K = C_K / [(C_M - m \cdot C_K)^m \cdot (C_R - n \cdot C_K)^n]. \quad (108)$$

Бабко показал, что для систем с малопрочным одноядерным комплексом MR_n приближенные значения ε_K и β'_K можно рассчитать по данным измерения оптических плотностей двух растворов при одинаковой концентрации комплексобразователя M. Применяя ЗДМ к реакции образования комплекса в условиях, когда $C_R \geq C_K$ и $(C_R - n \cdot C_K) \approx C_R$, получим выражение условной константы устойчивости комплекса:

$$\beta'_K = C_K / [(C_M - C_K) \cdot C_R^n]. \quad (109)$$

Сопоставляя данные двух растворов с одинаковой концентрацией C_M и полагая при этом, что $A = \varepsilon_K \cdot C_K \cdot l$, получаем выражения для расчета ε_K и C_K :

$$\varepsilon_K = \frac{1}{l} \cdot \left\{ \frac{A'' \cdot [(C_R'')^n - (C_R')^n]}{C_M \cdot [(C_R'')^n - (A''/A') \cdot (C_R')^n]} \right\} \quad (110)$$

$$C_K' = \frac{A'}{\varepsilon_K \cdot l} = \frac{C_M \cdot [(C_R'')^n - (A''/A') \cdot (C_R')^n]}{(A''/A') \cdot [(C_R'')^n - (C_R')^n]}. \quad (111)$$

Рассчитав C_K' , по уравнению (111) вычисляют значение условной константы устойчивости комплекса β'_K . Это способ расчета можно применять, когда в системе поглощают не только комплекс MR_n , но и исходные компоненты M и R.

3. Метод разбавления (метод Бабко)

Метод применяют для определения констант устойчивости умеренно прочных комплексов.

Приготавливают раствор со стехиометрическим соотношением концентраций компонентов M и R и разбавляют его растворителем в q раз. При этом степень диссоциации комплекса увеличивается и определяется выражением:

$$\delta = \Delta / (\sqrt{q} - 1) . \quad (112)$$

Здесь Δ – отклонение от основного закона светопоглощения вследствие диссоциации комплекса:

$$\Delta = (A - q \cdot A_q) / A , \quad (113)$$

где A и A_q – оптические плотности исходного и разбавленного растворов.

Если образуется простейший комплекс типа MR , то β_K будет равно:

$$\beta_K = C_K / C_M \cdot C_R = (C_M - \delta \cdot C_M) / C_M^2 \cdot \delta^2 = (1 - \delta) / (\delta^2 \cdot C_M) . \quad (114)$$

Если $\delta \leq 1$, то

$$\beta_K = 1 / \delta^2 \cdot C_M . \quad (115)$$

Метод можно применять для оценки констант устойчивости малопрочных комплексов, образующихся при значительном избытке реагента. В этом случае следует разбавлять раствор, содержащий p -кратный избыток реагента R . При разбавлении исходного раствора в q раз

$$\delta_q = \delta \text{ и } \Delta = \delta \cdot (q - 1) \quad (116)$$

Здесь δ_q – степень диссоциации комплекса в разбавленном растворе.

При $\delta \leq 1$ и $p \geq 1$ получим:

$$\beta_K = (1 - \delta) / (\delta_p \cdot C_M) \quad (117)$$

Однако предложенный А.К. Бабко метод разбавления позволяет получить надежные данные только при таких условиях, когда влияние сопряженных равновесий, протекающих в водном растворе, незначительное.

При наличии в водном растворе сопряженных равновесий, накладывающихся на равновесие образования светопоглощающего соединения, метод разбавления можно использовать для определения условной константы устойчивости исследуемого комплекса. При этом рН и солевой фон исходного и разбавленного растворов должны быть одинаковыми. При стехиометрическом соотношении катиона металла и реагента можно получить зависимость между β'_{MR_n} и Δ :

$$\beta'_{MR_n} = \left(\frac{q^{1/(n+1)} - 1}{\Delta / 100} \right)^{n+1} / (C_M^n \cdot n^n) , \quad (118)$$

где q – разбавление; Δ – отклонение от основного закона светопоглощения;
 c_M – концентрация ионов металлов после разбавления раствора;
 n – количество координированных лигандов, найденных методом молярных отношений.

При p -кратном избытке реагента уравнение для расчета условной константы устойчивости комплекса следующее:

$$\beta'_{MR_n} = 100 \cdot (q^n - 1) / [\Delta \cdot (p \cdot n \cdot C_M)^n] \quad (119)$$

Для получения правильных результатов необходимо обеспечить одинаковое значение условной константы устойчивости β'_{MR_n} в исходном и разбавленном растворах, поэтому при разбавлении раствора следует строго соблюдать идентичность количественного состава солевого фона (концентрация конкурирующих комплексантов, рН раствора) в обоих растворах.

Если состав солевого фона в исходном и разбавленном растворах все же оказывается неодинаковым, то преобразованием уравнений можно получить новые расчетные уравнения, позволяющие по экспериментальным данным вычислить концентрационную константу устойчивости исследуемого комплекса в отсутствие избытка реагента:

$$\beta_{MR_n} = \frac{1 \cdot 10^{2 \cdot (n+1)}}{C_M^n \cdot \Delta^{n+1} \cdot n^n} \cdot \left(\sqrt[n+1]{\frac{q^n}{(\alpha_M \cdot \alpha_R)_q}} - \sqrt[n+1]{\frac{1}{(\alpha_M \cdot \alpha_R)_o}} \right)^{n+1} \quad (120)$$

И при p -кратном избытке реагента:

$$\beta_{MR_n} = \frac{1 \cdot 10^2 \cdot [q^n \cdot (\alpha_M \alpha_R)_o - (\alpha_M \cdot \alpha_R)_q]}{\Delta \cdot (\alpha_M \cdot \alpha_R)_o \cdot (\alpha_M \alpha_R)_q \cdot (p \cdot n \cdot C_M)^n} \quad (121)$$

Здесь $(\alpha_M \cdot \alpha_R)_o$ и $(\alpha_M \cdot \alpha_R)_q$ – коэффициенты, учитывающие влияние сопряженных равновесий в исходном и разбавленном в q раз растворах.

4. Способ Клотца

Способ применим для определения величин ε_K и β_K умеренно прочных комплексов в условиях, когда поглощают все компоненты системы. Этот способ требует предварительного определения состава комплекса и молярных коэффициентов светопоглощения исходных веществ.

Для реакции $mM + nR \leftrightarrow M_mR_n$ суммарная оптическая плотность аддитивно складывается из составляющих: $A = A_K + A_M + A_R$. Если концентрация комплекса C_K пропорциональна оптической плотности, то при постоянной концентрации реагента C_R и переменной концентрации металла C_M , когда $C_M \gg C_R$, степень комплексообразования

$$\chi = \frac{A - A_M - \varepsilon_R C_R l}{C_R l (\varepsilon_K - m \varepsilon_M - n \varepsilon_R)} . \quad (122)$$

Константа устойчивости комплекса

$$\beta_K = \frac{C_K}{(C_M - m C_K)^m (C_R - n C_K)^n} = \frac{\chi C_R}{(C_M - m \chi C_R)^m (C_R - n \chi C_R)^n} = \frac{\chi}{(C_M - m \chi C_R)^m (1 - n \chi)^n C_R^{n-1}} \quad (123)$$

Величина ε_K определяется из экспериментальных данных при $C_R = const$ в условиях большого избытка C_M ($C_M \gg C_R$):

$$\varepsilon_K = \frac{A - m \varepsilon_M C_M}{C_R l} . \quad (124)$$

Если при выбранной длине волны $\varepsilon_M = 0$, то

$$\varepsilon_K = A / C_R l . \quad (125)$$

Для определения величины ε_K готовят серию растворов с постоянной концентрацией реагента R и переменной концентрацией компонента M в условиях, близких к насыщению ($C_M \gg C_R$); измеряют оптические плотности полученных растворов и строят график зависимости $A = f(1/C_M)$.

Экстраполяцией прямолинейного участка кривой до пересечения с осью ординат получают искомое значение оптической плотности, из которого и рассчитывают величину ε_K (рис. 58). Определив ε_K , рассчитывают величину χ , а затем и β_K .

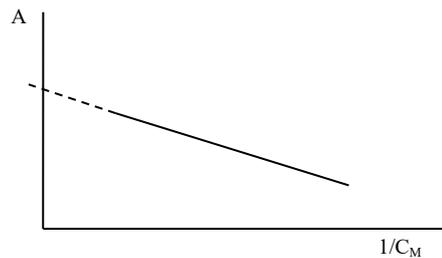


Рис. 58. Определение величины оптической плотности раствора экстраполяцией при бесконечно большой концентрации непоглощающего иона M

Устранение влияния ионов, препятствующих спектрофотометрическому анализу

После растворения анализируемого образца в растворе, как правило, содержится значительное количество посторонних веществ, которые нередко оказывают мешающее влияние при фотометрических определениях интересующих компонентов. Устранение мешающего влияния посторонних веществ (ионов) осуществляют различными способами:

- 1) разделение или концентрирование определяемых и мешающих компонентов;
- 2) химические методы без отделения;
- 3) специальные приемы фотометрических измерений.

Отделение мешающих ионов. Методы разделения и концентрирования

Спектрофотометрическому анализу часто предшествуют операции разделения компонентов смеси, отделения определяемого компонента от мешающих примесей, а при определении следовых количеств элементов – операции концентрирования. Для отделения мешающих ионов чаще всего применяются:

- экстракция;
- осаждение и соосаждение;
- разделение ионов при помощи ионообменников;
- сорбционные методы;
- электрохимические методы;
- отделение мешающих компонентов отгонкой легколетучих соединений;
- флотация.

Основными требованиями, предъявляемыми к методам концентрирования элементов в анализе, являются селективность, высокая степень концентрирования, полнота извлечения, получение формы, удобной для последующего анализа, достижение низких концентраций предела определения.

I. Экстракция

Это метод, основанный на распределении растворенного вещества между двумя несмешивающимися жидкими фазами. Обычно применяют экстракционные системы, в которых одной фазой является водный раствор, а второй – органический растворитель.

Разделение достигается благодаря избирательному переходу из одной фазы в другую. Экстракция позволяет селективно разделять не только большие количества различных элементов, но и отделять следы одних элементов от макроколичеств других и концентрировать их в малом объеме органического растворителя, не смешивающегося с водой. Кроме того, по скорости выполнения и эффективности разделения экстракция часто превосходит другие методы отделения мешающих компонентов.

В настоящее время интенсивно развиваются экстракционно-фотометрические методы, которые позволяют объединять этапы разделения и непосредственного фотометрического определения элементов в одну операцию, т.к. многие ионы металлов образуют окрашенные соединения, которые могут быть экстрагированы в органическую фазу. Такое концентрирование приводит к значительному повышению чувствительности определения.

Часто измеряют оптическую плотность бесцветного экстракта в УФ-области спектра или добавляют новый реагент, образующий окрашенное соединение непосредственно в экстракте. В случае необходимости используют реэкстракцию, т.е. переводят тем или иным способом определяемый компонент из органической фазы снова в водный раствор и, после соответствующей обработки, фотометрируют. В ряде случаев чувствительность определения может быть повышена во много раз, если экстрагировать не окрашенное соединение следов определяемых элементов, а продукт цветной реакции, катализируемой этими элементами.

Рассмотрим наиболее важные группы экстракционно-фотометрических методов.

1. Переведение микрокомпонента в растворимое в воде окрашенное соединение, экстракция окрашенного комплекса и определение светопоглощения экстракта. Эта группа экстракционно-фотометрических методов характеризуется простотой, надежностью и быстрым выполнением анализа.

Преимущества данной группы методов:

- 1) Устраняется влияние посторонних окрашенных компонентов.
- 2) Устраняется влияние солевого эффекта, а также ряд других факторов, неблагоприятных для образования окрашенного комплекса.
- 3) Увеличивается чувствительность определения.
- 4) Расширяются возможности экстракции при использовании различных растворителей.

2. Применение нерастворимых в воде окрашенных соединений, которые, однако, растворимы в органических растворителях.

3. Метод, в котором с помощью одного реагента по возможности полностью и специфически экстрагируют определяемый элемент, а с помощью другого непосредственно в экстракте переводят определяемый элемент в окрашенное соединение.

Все экстракционные приемы по извлечению отделяемого иона из водной фазы в органическую сводятся к тому, что его переводят в такое соединение, которое легко переходило бы в органическую фазу. Исходя из типа соединения, переходящего в органическую фазу, выделяют следующие экстракционные системы.

1. Экстракция комплексных металлокислот (HFeCl_4 , H_2CdCl_4 , HInBr_4 и т.д.). В качестве растворителей применяют кетоны, спирты, эфиры. Экстрагирование ионов в виде комплексных металлокислот широко применяется как для разделения больших количеств ряда элементов, так и для отделения примесей от основного вещества. Например, можно полностью отделить Fe^{3+} от Ce^{3+} , Co^{2+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} экстракцией диэтиловым эфиром из 4 моль/л раствора HCl в виде тиоцианатного комплекса.

2. Экстракция хелатов (ВКС). Ионы металлов образуют ВКС со следующими органическими соединениями: дитизон, 8-оксихинолин, купферон, диэтилдитиокарбаминат натрия, ПАН и другие. Все эти реагенты являются групповыми и применяются для отделения и разделения небольших количеств элементов. Они позволяют определять как группу интересующих примесей, так и отдельные примеси. Для экстрагирования ВКС чаще всего применяют хлороформ и четыреххлористый углерод.

Изменяя рН исходных растворов, добавляя другие комплексообразователи, используя различие значений констант устойчивости ВКС, успешно проводят и индивидуальное концентрирование определяемых микроколичеств элементов. Экстракция ВКС зависит также и от концентрации органического соединения. Использование высокой концентрации реагента очень полезно при экстракции металлов, которые легко гидролизуются. Однако если ВКС определяют спектрофотометрически, или реагент имеет значительный коэффициент ϵ при длине волны, используемой для измерений, большой избыток реагента нежелателен.

ВКС многих металлов интенсивно окрашены и имеют значения ϵ в органических растворителях до $n \cdot 10^5$. Это позволило разработать большое количество экстракционно-фотометрических методик определения малых количеств (до 10^{-6} %) элементов в самых разных образцах.

3. Экстракция гетерополисоединений (ГПС) проводится кислородсодержащими растворителями и применяется для разделения и концентрирования Р,

Si, Ge, As, V, Mo, W и др. элементов. Экстракционно-фотометрическое определение заключается в измерении оптической плотности экстрактов самих ГПК, окрашенных в желтый цвет, либо восстановленных форм ГПК, окрашенных в синий цвет. По такой методике можно определить содержание кремния, например, в интервале $10^{-7} - 10^{-2} \%$.

4. Экстракция тройных комплексов *металл – галогенид – органическое основание*, где в качестве оснований применяются антипирин, ДАМ, гуанидин, амины, основные органические красители (трифенилметановые красители) и родаминовые красители.

Экстракция при помощи перечисленных реагентов используется главным образом в экстракционно-фотометрических методах определения Ga, In, Sn, Sb, Zn, Co, Tl, Au. Эта группа соединений экстрагируется обычно бензолом или толуолом.

5. Экстракция ионов металлов *легкоплавкими органическими соединениями* и их смесями. Наряду с обычными экстрагентами предложены твердые экстрагенты, являющиеся легкоплавкими. При нагревании экстракционных систем с легкоплавкими экстрагентами на водяной бане в них образуются две жидкие фазы, и протекает процесс обычной жидкофазной экстракции. После экстракции и охлаждения органическая фаза застывает, образуя компактную массу, водная фаза при этом отделяется простым сливанием. Это избавляет экстракцию от ее основного недостатка – необходимости использования токсичных, пожароопасных, легколетучих органических растворителей. Соотношение органической и водной фаз может достигать величины 1:200. При этом достигаются высокие коэффициенты абсолютного концентрирования, что повышает чувствительность определения.

Легкоплавкие реагенты применяются либо в виде непосредственного расплава (оксихинолин, салицилальдоксим), либо в виде расплава его в каком-либо легкоплавком инертном разбавителе (нафталин, парафин, дифенил, их смеси). После проведения экстракции часто затвердевший экстракт растворяют в подходящем растворителе (иногда и в избытке воды) и измеряют оптическую плотность.

Таким образом, экстракционно-фотометрический метод является достаточно чувствительным и очень перспективным, он приобретает большое значение в связи с определением малых количеств примесей в веществах высокой степени чистоты, широко применяемых в атомной и полупроводниковой технике.

II. Осаждение и соосаждение

При определении определяемого и мешающих ионов осаждением выбирают такой осадитель, при помощи которого определяемый ион выделяется в осадок, а основной компонент (мешающий) анализируемого раствора остается в растворе. Если осадок при этом будет загрязнен, то его очищают *переосаждением*. Методы разделения, при которых в осадок переводится мешающий компонент, нежелательны, они применяются лишь при отсутствии другого пути, т.к. из-за соосаждения могут происходить значительные потери определяемого иона.

При очень малых концентрациях определяемого вещества отделение его затруднено, т.к. ПКИ не достигает величины ПР и осадок не выпадает. Поэтому проводят *соосаждение* определяемого микрокомпонента с соответствующим носителем (коллектором). Коллектор не мешает дальнейшему анализу, но облегчает отделение микропримеси в техническом плане. В качестве коллекторов обычно применяют малорастворимые гидроксиды, фосфаты, сульфаты, сульфиды, карбонаты многих металлов, которые захватывают микрокомпонент в момент осаждения. Наиболее важными критериями при выборе коллектора являются степень захвата в осадок определяемой примеси, а также влияние коллектора на дальнейшее фотометрическое определение.

Соосаждение микропримесей из раствора представляет собой сложное явление. И, в зависимости от характеристик компонентов и от условий эксперимента, может протекать по различным механизмам: за счет образования изоморфных или аномальных смешанных кристаллов, за счет образования твердых растворов различных типов, за счет адсорбции на поверхности коллектора, за счет обмена ионов микрокомпонента с ионами осадка макрокомпонента. Так или иначе, микрокомпонент, рассеянный ранее в большом объеме раствора, после соосаждения находится в небольшом количестве осадка.

Применяя метод соосаждения, можно выделить и обнаружить микрокомпонент при концентрациях до $10^{-12} - 10^{-10}$ моль/л.

Среди различных способов выделения определяемых микрокомпонентов путем соосаждения с гидроксидами и сульфидами наиболее широкое распространение получили:

- а) концентрирование путем осаждения вещества, образующего с избытком осадителя коллектор для микрокомпонента;
- б) концентрирование осаждением части макрокомпонента.

В первом случае для соосаждения следов металла, образующего малорастворимые сульфиды или гидроксиды, в качестве коллектора, как правило, мо-

жет быть применен сульфид (гидроксид) любого другого металла. Таким способом количественно соосаждаются следы Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} с гидроксидами железа, висмута, магния; микроколичества Ti (IV) – с гидроксидом алюминия.

Во втором случае осуществляется концентрирование микрокомпонента путем его осаждения в виде менее растворимого соединения, чем соединение макрокомпонента с осадителем. При этом макрокомпонент осаждается частично. Механизм соосаждения можно объяснить ионообменными реакциями, протекающими между ионами микрокомпонента и макрокомпонента в процессе образования осадка:



где M_1 – ион макрокомпонента, M_2 – ион микрокомпонента.

Путем частичного осаждения цинка из раствора его соли щелочью соосаждают микропримесь меди (до 10^{-4} %) и определяют ее затем фотометрически. Для определения меди (до 10^{-5} %) в солях кадмия осаждают небольшую часть кадмия в виде сульфида и в осадке определяют медь фотометрически.

Для выделения микроколичеств различных элементов из растворов используют ионообменные реакции, протекающие с введенными в раствор готовыми осадками. Наиболее удобной для этой цели является фильтровальная бумага, пропитанная труднорастворимым веществом. При фильтровании растворов обеспечивается очень хороший контакт тонкодисперсного осадка, нанесенного на поверхность фильтра, с раствором. В результате ионообменной реакции микрокомпонент (Cu^{2+}) будет поглощаться из раствора ($\text{PP}_{\text{CdS}} = 4 \cdot 10^{-29}$, $\text{PP}_{\text{CuS}} = 9 \cdot 10^{-45}$).



Также с успехом используют **органические соосаждители**, которые имеют ряд преимуществ перед неорганическими коллекторами:

1) Из отфильтрованных осадков органический коллектор легко удаляется простым озолением.

2) Органические соосаждители способны извлекать из чрезвычайно разбавленных растворов одни элементы, не захватывая другие, имеющие большие концентрации. То есть, избирательность органических соосаждителей может быть очень высока.

Для фотометрического анализа перспективны бесцветные соосаждители. При этом в раствор вводят реагент, образующий с концентрируемым элементом окрашенное соединение, а затем – необходимые количества ингредиентов орга-

нического соосадителя. Осадок отфильтровывают, растворяют в подходящем органическом растворителе и фотометрируют.

III. Сорбционные методы

Широкое применение для разделения и концентрирования элементов получили адсорбционные и хемосорбционные методы (ионный обмен, использование хелатных смол).

Применение органических и минеральных ионообменников для разделения ионов основано на различии прочности соединений ионов с ионообменником. При этом методе разделения ионов используют различие в таких свойствах, как заряды или объемы ионов, степень их гидратации или гидролиза, различие в способности к образованию комплексных соединений с растворителем и изменение этих свойств в зависимости от рН среды и природы ионообменника. Широко применяют способы разделения ионов, основанные на различии полярности ионов, устойчивости комплексных соединений разделяемых ионов с растворителем, степени гидролиза комплексных ионов, размеров одинаково заряженных ионов.

Для разделения ионов в растворе создают такие условия (изменение рН среды, введение окислителей, восстановителей или комплексообразующих реагентов), при которых мешающие ионы переходят в ионы, заряженные противоположно ионам основного компонента. При концентрировании с помощью ионообменников можно извлекать или матрицу, или микрокомпоненты. Удобно, если элемент матрицы находится в анионной форме, а примеси в катионной, или наоборот. Первый вариант наиболее доступен и предпочтителен. В этом случае возможны два варианта концентрирования:

1) элемент матрицы сорбируется на анионите, а примеси переходят в элюент;

2) примеси сорбируются на катионите, а основной элемент элюируется. После отмывки колонки водой ионит озоляется или примеси десорбируются с ионита соответствующим элюентом. В практике отдают предпочтение именно концентрированию микропримесей на ионите.

Например, при анализе высокочистого олова его растворяют в смеси кислот HF и HNO₃, переводят в комплекс SnF_n⁴⁻ⁿ, не сорбирующийся катионитом; примеси Cu²⁺, Pb²⁺, Ca²⁺, Bi³⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Cr³⁺ поглощаются катионитом, который в дальнейшем может быть озолен.

Процесс концентрирования проводят в динамических условиях, пропускавая растворы через микроколонки с ионитом, содержание которого может колебаться от нескольких десятков до нескольких сотен миллиграммов.

В тех случаях, когда у определяемого и мешающего ионов заряды одинаковой полярности при любых условиях, для их разделения используют различие в прочности связи с ионообменником и растворителем. Для этого через колонку с катионитом пропускают сначала раствор смеси разделяемых ионов, а затем, после промывания водой, – раствор комплексообразующего реагента, который элюирует из катионита наименее прочно связанные с ним ионы. В качестве комплексообразующих растворителей применяют либо различные вещества (например, органические кислоты), либо одно и то же вещество, но при различной концентрации и разном значении рН раствора.

В последние годы для концентрирования следовых количеств элементов широкое применение получили хелатные смолы и целлюлозные сорбенты, в состав которых введены функционально-аналитические хелатные группы.

Например, на основе целлюлозных волокон, содержащих группы арсеназо, разработан способ селективного извлечения микроколичеств урана из морских вод с его спектрофотометрическим определением.

IV. Ионная флотация

Ионная флотация (ИФ) как метод концентрирования элементов появилась в 1950-х гг. Процессы флотации известны давно и широко используются в горнодобывающей промышленности и гидрометаллургии для селективного выделения минералов и первичной обработки рудного сырья.

Флотация – это метод концентрирования и разделения смесей твердых частиц веществ, основанный на различии в их смачивании. В классической флотации суспензия измельченного образца обрабатывается специальными реагентами – собирателями, обладающими поверхностно-активными свойствами, которые адсорбируются на поверхности извлекаемых частиц и понижают их смачиваемость. Затем через суспензию пропускают мелкие пузырьки воздуха. В присутствии реагентов-пенообразователей на поверхности образуется довольно устойчивый слой пены, обогащенный извлекаемыми компонентами. Сущность элементарного акта флотации заключается в прилипании пузырька воздуха к поверхности частицы и вынос ее в пену над поверхностью суспензии. *Собиратель (осадитель)* – реагент, образующий с извлекаемым ионом (молекулой) соединение, обладающее флотоактивностью (гидрофобностью). *Коллигенд* – ион (молекула), извлекаемый из раствора флотацией. *Сублат* – химическое соединение, в составе которого извлекаемый ион (молекула) концентрируется на поверхности пузырьков.

Флотацию осуществляют в специальных ячейках, которые обеспечивают введение и диспергирование воздуха, разделение суспензии и пены, удаление продуктов обогащения.

Для концентрирования микрокомпонентов из растворов используют ионную флотацию, основанную на образовании малорастворимых соединений или комплексов определяемого вещества с последующим переводом их в пену. Для ионной флотации характерны высокая степень абсолютного концентрирования микроэлементов. Например, известны публикации, посвященные концентрированию из морской воды серебра, урана, мышьяка с последующим их определением; степень извлечения достигает 95%.

ИФ сочетает преимущества экстракции и ионного обмена. По кинетическим характеристикам ИФ находится на уровне жидкостной экстракции. Она обладает высокой производительностью, эффективна при низких концентрациях металла в растворе. По сравнению с методами коагуляции и осаждения ИФ в 4–6 раз более производительна, требует меньше площадей, является универсальным методом для удаления взвешенных частиц.

В аналитической практике наряду с рассмотренными применяют целый ряд других методов разделения и концентрирования (дистилляцию, в том числе разные варианты отгонки, сублимацию, электрохимические методы, различные виды кристаллизации и т.д.), которые, однако, реже сочетаются с фотометрическими методами анализа.

Устранение влияния посторонних ионов химическими методами без их отделения (маскирование)

Устранение вредного влияния посторонних ионов при помощи реакций комплексообразования сводится в основном либо к связыванию посторонних ионов в бесцветный комплекс, либо к созданию определенной концентрации реагента и рН раствора, обеспечивающих полный переход в окрашенное соединение определяемого иона и в минимальной степени мешающего иона. При этом мешающий ион не удаляется из раствора в виде осадка, экстракта и т.п.

Связывание посторонних ионов маскирующим реагентом в бесцветный комплекс

Маскирующий реагент L выбирают таким образом, чтобы при его введении окрашенный комплекс $M'R_n$ (где M' – ион мешающего металла) разрушался, а окрашенное соединение MR_n определяемого иона M практически остава-

лось бы без изменений. Для этого необходимо, чтобы прочность комплекса $M'L_n$ была больше, чем прочность комплекса ML_n (если ион M реагирует с маскирующим реагентом). Так определяют, например, ионы кобальта (II) тиоцианатным методом в присутствии ионов железа (III). В качестве маскирующего реагента используют раствор фторид- или фосфат-ионов, которые связывают железо в бесцветный комплекс.

Для связывания ионов металлов в бесцветные комплексы используют фосфорную, лимонную, винную и некоторые другие органические кислоты.

Создание определенной концентрации реагента и pH раствора

Если определяемый ион M образует более прочное окрашенное соединение по сравнению с посторонним ионом M' , то можно создать ограниченную концентрацию реагента, которая достаточна для образования окрашенного соединения MR_n с определяемым ионом M , но мала для образования окрашенного соединения $M'R_n$ с посторонним ионом M' . Наиболее благоприятная избыточная концентрация ионов реагента в этом случае определяется как среднее геометрическое из произведения констант нестойкости окрашенных комплексов.

$$[R^-] = \sqrt{K_{MR_n} K_{M'R_n}} . \quad (128)$$

Если реагент HR является сильным электролитом, то его концентрация равна концентрации ионов R^- . Если же это слабая кислота, то требуемая концентрация определяется константой диссоциации и величиной pH раствора:

$$[HR] = \frac{[H^+][R^-]}{K_{HR}} . \quad (129)$$

Практически полное связывание постороннего иона достигается при условии, когда константа нестойкости окрашенного соединения определяемого иона была приблизительно в 10000 раз меньше, чем константа нестойкости окрашенного соединения $M'R_n$ мешающего иона.

Способ буферного иона

В раствор определяемого и мешающего ионов вводят третий катион, который образует с тем же реагентом бесцветный комплекс, менее прочный, чем комплекс определяемого катиона, но более прочный, чем комплекс мешающего катиона. Тогда при достаточном избытке «буферного» иона реагент будет реагировать, прежде всего, с определяемым ионом, избыток реагента будет связываться в бесцветный комплекс с введенным «буферным» ионом, а препятствующий анализу ион вообще не будет вступать в реакцию с реагентом. Так,

например, определяют ионы железа сульфосалицилатным методом в присутствии ионов меди, когда в качестве «буферного» иона применяется алюминий.

Основным условием применения последних двух способов является значительно большая прочность комплекса MR_n определяемого иона по сравнению с различными комплексами $M'R_n$ посторонних ионов.

Введение избытка реагента

Если посторонние ионы образуют с реагентом бесцветные комплексы, то определяемый ион в окрашенное соединение связывается не полностью, т.к. значительная часть реагента затрачивается на реакцию с посторонними ионами. Вследствие этого происходит ослабление окраски раствора определяемого иона. Устранение влияния посторонних ионов в этом случае осуществляется введением в раствор соответствующего избытка реагента, достаточного для полного связывания в комплексные соединения, как определяемого, так и постороннего ионов.

Если ион M' образует с реагентом менее прочное комплексное соединение, чем ион M , то полного связывания мешающих ионов в бесцветный комплекс добиваться не обязательно. В этом случае M практически полностью переходит в комплексное соединение MR_n .

Изменение степени окисления мешающего или определяемого иона

Посторонний ион, образующий с реагентом окрашенное соединение, переводят в такое валентное состояние, в котором он не взаимодействует с реагентом или не образует с ним окрашенное соединение и не имеет собственной окраски.

Например, при определении молибдена тиоцианатным способом или титана с ДАМ в присутствии железа (III) влияние последнего устраняют восстановлением его до железа (II), применяя не очень сильный восстановитель (аскорбиновая кислота).

При определении никеля с диметилглиоксимом (ДМГО) мешающее влияние железа (II) устраняют, окисляя его до железа (III) H_2O_2 , $(NH_4)_2S_2O_8$.

Выбор соответствующего окислителя или восстановителя определяется соотношением нормальных окислительно-восстановительных потенциалов определяемого и мешающего ионов. Окислители или восстановители подбираются таким образом, чтобы их сила была достаточной для изменения степени окисления мешающего иона и недостаточной для изменения степени окисления определяемого иона. Иногда изменяют степень окисления и определяемого иона.

Спектрофотометрические приемы устранения влияния мешающих ионов

Влияние посторонних веществ с помощью этого приема измерения оптической плотности раствора можно устранить только в тех случаях, когда спектры поглощения окрашенных соединений определяемого и постороннего ионов известны и их максимумы поглощения находятся при различных длинах волн. При этом в спектральной области максимального светопоглощения света окрашенным раствором определяемого иона светопоглощение мешающего иона должно быть ничтожно мало или вообще отсутствовать (рис. 59).

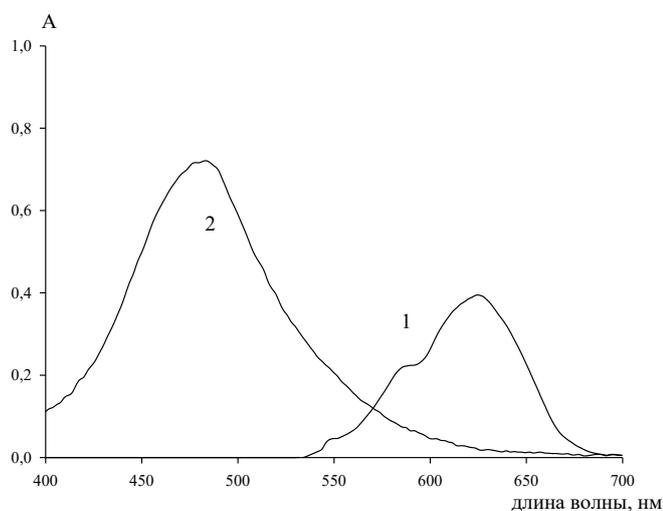


Рис. 59. Спектры светопоглощения комплексных соединений кобальта и железа в системе ДАМ – бензойная кислота – NH_4SCN – H_2SO_4 – вода

Влияние анионов

Хотелось бы обратить внимание на влияние анионов на спектрофотометрическое определение. Известно, что в присутствии некоторых анионов-комплексообразователей (цианиды, оксалаты, тартраты и др.) отдельные методы фотометрического определения ионов металлов становятся непригодными. Для отделения этих анионов используется осаждение гидроксидов металлов, обмен на анионитах и т.д. Наиболее часто приходится иметь дело с мешающим влиянием Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} – анионов и др. Характер влияния этих и других анионов однозначен и заключается в том, что они связывают определяемый катион M в соответствующие комплексы MX_p , и таким образом реакция образования окрашенного комплекса MR становится неполной.

Общих мер устранения мешающего влияния анионов не существует. Связывание их в другие более прочные комплексы применяется только в том слу-

чае, когда концентрация посторонних ионов невелика. Более общим способом устранения мешающего влияния анионов является соответствующий выбор основного реагента R, т.е. выбор метода определения. Очевидно, что влияние аниона X зависит не от абсолютной прочности его комплекса с определяемым ионом M, а от относительной прочности комплексов MR и MX_p.

Анионы Cl⁻, SO₄²⁻ дают комплексы невысокой прочности. Поэтому их влияние заметно сказывается лишь в том случае, если основной реагент R дает заметно диссоциирующий окрашенный комплекс. Прочные же комплексы, особенно ВКС, значительно более устойчивы к влиянию мешающих анионов. Например, присутствие хлорид-ионов ослабляет окраску непрочного железотиоцианатного комплекса FeSCN²⁺ ($K = 5,0 \cdot 10^{-3}$). Однако в случае определения железа при помощи салициловой кислоты образующийся прочный комплекс FeSal⁺ ($K = 4 \cdot 10^{17}$) в присутствии хлорид-ионов не изменяет окраски.

Метрологические и аналитические характеристики спектрофотометрического метода анализа

I. Метрологические характеристики

1. Интервал определяемых содержаний – область значений определяемых содержаний, предусмотренная данной методикой; представляет собой массовую долю определяемого компонента в анализируемом образце (не в растворе!). Определяют по градуировочному графику интервал концентраций, в котором соблюдается закон Бугера–Ламберта–Бера.

При работе с разбавленными окрашенными растворами измерение их оптической плотности желательно производить в той области спектра, в которой поглощение лучей определяемым веществом является максимальным. Это дает возможность провести измерение оптической плотности, а, в конечном счете, и количественное определение вещества с наибольшей точностью, так как в этом случае будет учтено влияние фотометрического реагента и компонентов спектрофотометрической реакции.

Точность метода анализа является сложной характеристикой, в которой необходимо различать две стороны: воспроизводимость и правильность. Без удовлетворительной воспроизводимости нельзя ожидать и точности. Однако даже хорошая воспроизводимость вовсе не доказывает точности метода. Например, при анализе горных пород нередко заказ геологической партии не предусматривает определения ванадия, но включает определение титана. Титан

обычно определяют в виде желтого комплекса с перекисью водорода. Если в отдельных образцах присутствует ванадий, он образует с перекисью водорода желто-бурый комплекс. Параллельные пробы, контрольные зашифрованные пробы, выполнение анализа разными химиками или даже в разных лабораториях показывает хорошую воспроизводимость результатов определения титана. Между тем полным анализом образцов или другим методом устанавливается, что многие результаты не отвечают истинному содержанию титана.

2. *Воспроизводимость (сходимость)* – характеризует степень близости друг к другу единичных определений, рассеяние единичных результатов относительно их среднего значения. В отдельных случаях наряду с термином «воспроизводимость» используют термин «сходимость». При этом под сходимостью понимают рассеяние результатов параллельных определений.

Воспроизводимость характеризует меру совпадения результатов измерений, полученных одним и тем же методом, на идентичных образцах, в разных лабораториях, разными операторами, с использованием различного оборудования. Выделяют воспроизводимость каждодневную (оценивается воспроизводимость метода при разных условиях – тестирование проводят разные аналитики, в разные дни, на разных сериях, с разными растворами стандартов, на разном оборудовании) и между лабораториями (тестирование проводится двумя или несколькими лабораториями при одинаковых условиях).

Воспроизводимость оценивается величиной *относительного стандартного отклонения S_r* , которая не должна превышать 3%. Очевидно, что сходимость определяется лишь случайными погрешностями эксперимента, а в оценку воспроизводимости могут входить и систематические погрешности, связанные с особенностями разных приборов, временным дрейфом.

Воспроизводимость обусловлена двумя типами случайных погрешностей: аналитическими (методическими и химическими) и инструментальными (связано с пробоотбором, погрешность холостого опыта, приборы). Погрешность результатов спектрофотометрического анализа складывается из погрешностей собственно измерения оптической плотности, погрешностей, вносимых на стадии пробоподготовки (в том числе и фотометрической реакции) и погрешностей, обусловленных другими факторами, например, невоспроизводимостью положения кювет в кюветном отделении.

Воспроизводимость абсолютных спектрофотометрических методов анализа, в которых оптическая плотность или пропускание (прозрачность) измеряется относительно чистого растворителя или нулевого раствора, обусловлена погрешностью измерения аналитического сигнала, т.е. A или T . Лучшая вос-

производительность при относительной погрешности $S_r \sim 1\%$ соответствует оптической плотности, равной 0,43. Погрешность спектрофотометрического анализа минимальна в интервале оптической плотности $\sim 0,1-1,0$ (рис. 60).

Воспроизводительность устанавливается по обычным правилам статистической обработки результатов параллельных проб, которые будут приведены далее.

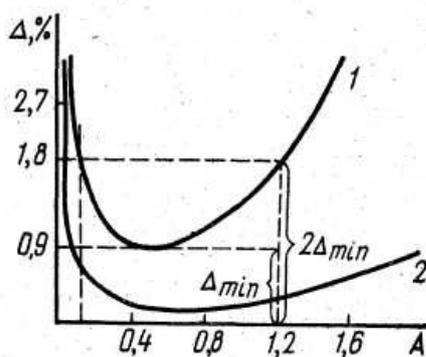


Рис. 60. Зависимость относительной ошибки от измеряемой оптической плотности:
1 – кривая Шмидта; 2 – кривая, рассчитанная Комарем и Самойловым

Оценка и критерии воспроизводимости

Результат единичного измерения не может служить надежной оценкой содержания определяемого компонента в образце или основой для заключений, которые можно было бы сделать из экспериментальных данных. Для получения надежного результата проводится серия параллельных измерений в идентичных условиях.

Если измеренные значения для отдельных определений обозначим как $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$, то **среднее арифметическое** значение представляет

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} . \quad (130)$$

Критериями воспроизводимости служат отклонения от среднего, дисперсия и стандартное отклонение. Под **отклонением** (или абсолютной ошибкой) d_i величины, полученной при i -м измерении, понимается величина

$$d_i = x_i - \bar{x} , \quad (131)$$

а среднее отклонение \bar{d} для всех n исследований определяется как среднее арифметическое значение величин d_i без учета их знака, т.е.

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + |d_3| + \dots + |d_n|}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n |d_i|}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n} . \quad (132)$$

Дисперсию, характеризующую рассеяния результатов относительно среднего, находят по формуле:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n} = V . \quad (133)$$

Стандартное отклонение (среднее квадратичное отклонение СКО, σ_x) для одной серии из n параллельных анализов определяется как

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \dots + d_n^2}{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}} = \sqrt{V} = S . \quad (134)$$

Если число исследований n меньше 10, то для выражения σ_x предпочитают зависимость:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \dots + d_n^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = S . \quad (135)$$

$$\text{Относительное стандартное отклонение} - S_r = \sigma_r = \frac{\sigma_x}{\bar{x}} . \quad (136)$$

Дисперсия, стандартное отклонение и относительное стандартное отклонение характеризуют воспроизводимость результатов химического анализа.

3. Правильность – это качество химического анализа, отражающее близость к нулю систематической погрешности. Правильность характеризует отклонение полученного результата от истинного значения измеряемой величины.

Но чаще всего истинное значение неизвестно. Поэтому при представлении реальных результатов анализа указывается также оценка их неопределенности. **Неопределенность** результатов выражают в форме доверительного интервала, в котором находится искомая величина с определенной доверительной вероятностью (доверительная вероятность P показывает, сколько результатов из 100 попадает в данный интервал). Величина доверительного интервала μ определяется воспроизводимостью результатов, их числом и доверительной вероятностью:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t_{p,f} \cdot \sigma_x}{\sqrt{n}} . \quad (137)$$

Видно, что μ уменьшается с увеличением числа определений. Коэффициент $t_{p,f}$, известный как *критерий Стьюдента*, приводится в таблицах и имеет разное значение в зависимости от статистической вероятности и числа степеней свободы $f = n - 1$.

Систематические погрешности в спектрофотометрии могут возникнуть в связи с отклонениями от основного закона светопоглощения, а именно с немонохроматичностью светового потока и химическими взаимодействиями в поглощаемой системе, а также при наличии примесей, которые поглощают свет в данной области спектра.

Если расчет воспроизводимости не вызывает затруднений, то значительно труднее решается вопрос о *правильности* результатов. Никакая математическая обработка результатов не может решить вопрос о правильности или неправильности таких результатов. Этот вопрос может быть решен только экспериментально. Ниже кратко перечисляются наиболее важные экспериментальные приемы, применяющиеся для установления правильности или неправильности результатов.

а) Выполнение анализа другим методом, основанным на применении другого реактива или даже другого принципа основной реакции. Например, кобальт(II) можно определить по реакции с нитрозо-R-солью или тиоционатным методом. Очень маловероятно, чтобы два принципиально различных метода давали одинаковые ошибки. Поэтому, если два разных метода дают сходящиеся значения средних результатов, можно считать оба результата правильными и выбирать для дальнейшей работы тот из методов, который удобнее.

б) Полный анализ, – например, полный полуколичественный эмиссионный спектральный анализ, и последующее тщательное исследование возможного влияния других элементов.

в) Способ добавок – когда перед началом анализа вводят в образец точно измеренное количество примеси, подлежащей определению. Способ этот имеет ограниченное значение, так как некоторые постоянные потери, например, из-за растворимости и т.п. не могут быть обнаружены этим приемом.

г) Параллельный анализ стандартного образца (СО). Этот способ не вполне гарантирует правильность результатов, в частности, потому, что СО и анализируемый материал часто отличаются по содержанию других примесей. Тем не менее, способ весьма доступен и достаточно надежен, поэтому очень часто применяется. Разумеется, применение этого способа целесообразно только в том случае, если СО близок по составу к анализируемому образцу.

Пусть оцениваемым методом проведен количественный анализ СО – сделано n параллельных определений и рассчитано среднее значение, стандартное отклонение S , дисперсия $V = S^2$. Задача состоит в сравнении среднего с истинным значением μ и в решении вопроса о том, значимо или не значимо (случайно или не случайно) расхождение между \bar{x} и μ , т.е. в выявлении систематической ошибки. Для этого используют t-критерий Стьюдента, поступая следующим образом.

Рассчитывают критерий Стьюдента t по формуле:

$$t_{\text{расч}} = \frac{|\bar{x} - \mu| \cdot \sqrt{n}}{S} \quad (138)$$

Сравнивают значение $t_{\text{расч}}$ с табличной величиной $t_{\text{табл}}$ функции Стьюдента при заданной доверительной вероятности (например, при $P = 0,95$) и данном числе степеней свободы $f = n - 1$.

Если $t_{\text{расч}} > t_{\text{табл}}$, то между средним \bar{x} и истинным значением μ имеется статистически значимое различие, т.е. существует систематическая ошибка, оцениваемая по формуле:

$$\text{отн.ош.} = \frac{x_i - x_{\text{ист}}}{x_{\text{ист}}} \cdot 100\% \quad (139)$$

Если $t_{\text{расч}} < t_{\text{табл}}$ то расхождение между \bar{x} и μ статистически не значимо. Метод не содержит систематической ошибки.

4. *Чувствительность спектрофотометрического метода* – это комплексная характеристика, она включает в себя коэффициент чувствительности, предел обнаружения и нижнюю граница определяемых содержаний.

Одной из важных характеристик спектрофотометрического метода является его чувствительность. Особенно важен этот критерий при выборе методики определения очень малых количеств (следов) веществ, что имеет большое значение при анализе продуктов промышленных производств (полупроводниковые материалы), веществ особой чистоты, при анализе промышленных вод и воздуха.

1. Как количественная характеристика, чувствительность характеризуется в соответствии с номенклатурными требованиями ИЮПАК *коэффициентом чувствительности*. Коэффициент чувствительности (S) определяется как значение первой производной градуировочной функции при данном содержании:

$$S = \left(\frac{\partial y}{\partial c} \right)_{c_i}, \quad (140)$$

т.е. при фотометрировании, где $y = A$ коэффициент чувствительности равен:

$$S = \left(\frac{\partial A}{\partial C} \right)_{C_i} \quad (141)$$

Если при данной длине волны поглощает только полученное комплексное соединение, то в соответствии с основным законом светопоглощения ($A = \varepsilon \cdot C \cdot l$):

$$S = \left(\frac{\partial A}{\partial C} \right)_{C_i} = \varepsilon \cdot l \quad (142)$$

Таким образом, коэффициентом чувствительности является тангенс угла наклона или угловой коэффициент градуировочного графика. Если светопоглощением реагента пренебречь нельзя, то в коэффициенте чувствительности учитывается ε_R , тогда для комплекса $M_m R_n$ коэффициент чувствительности зависит от величины $\frac{1}{m}(\varepsilon_\lambda - n\varepsilon_R)$. В настоящее время в литературе еще встречается такое понятие как коэффициент аналитической чувствительности.

$$S = \frac{\partial A}{\partial C} / S_A \quad (143)$$

т.е. это отношение углового коэффициента градуировочной прямой к стандартному отклонению результатов измерений оптической плотности. Если две методики имеют одинаковую воспроизводимость (сходимость), то более чувствительной является та, у которой тангенс угла наклона градуировочной прямой больше (больше крутизна графика). Если крутизна одинакова, то точнее методика, позволяющая определять меньшие содержания. Эта методика и является более чувствительной.

При оценке чувствительности спектрофотометрического определения следует, во-первых, различать *чувствительность спектрофотометрической реакции и чувствительность данного спектрофотометрического метода* определения того или иного компонента в соответствующих конкретных условиях (объектах). Чувствительность спектрофотометрической реакции зависит только от выбора реактива и условий реакции. Между тем чувствительность метода анализа можно увеличить различными техническими приемами, например, увеличив исходную навеску материала или толщину слоя кюветы, или величину аликвотной части раствора и т.п. Чувствительность метода анализа (в целом) зависит также от выбора методов растворения, отделения мешающих компонентов и других подготовительных операций.

Таким образом, чувствительность метода анализа некоторого материала, выраженная в процентах, является ценной характеристикой. Необходимо лишь, чтобы она сопровождалась не только описанием метода, но и указанием величины исходной навески, аликвотной части, толщины слоя, а также величины

оптической плотности, наблюдавшейся при данном минимальном количестве определяемого компонента. Кроме того, должно быть указано среднее значение оптической плотности «холостого» раствора и колебания этой величины.

Во-вторых, правильная оценка чувствительности метода определения не может быть сделана без учета точности данного метода, так как чувствительность метода всегда влияет и на точность: более чувствительный метод дает, при прочих равных условиях, более крутой угол наклона градуировочного графика, поэтому при отсчете величин оптической плотности возникает меньшая относительная ошибка.

Рассмотрим некоторые способы оценки чувствительности, которые используются при изучении новых спектрофотометрических реакций. Для сравнительной оценки чувствительности двух спектрофотометрических реакций удобно пользоваться молярным коэффициентом поглощения ε , вычисленным для условий, близких к получению его истинного значения.

К недостаткам такого способа оценки чувствительности относятся:

а) невозможность оценить минимальное количество вещества, которое может быть определено;

б) невозможность судить о том, какие минимальные значения оптических плотностей в данном случае можно использовать, чтобы ошибка определения не превышала допустимую, так как расчет молярного коэффициента обычно проводится на основании оптических плотностей, измеренных в области их оптимальных значений (0,1–1,0). На практике обычно имеют дело со средней величиной молярного коэффициента. Так как средний молярный коэффициент поглощения пропорционален тангенсу угла наклона прямой на градуировочном графике, а иногда равен ему, то для сравнительной оценки чувствительности реакций можно использовать тангенсы углов наклона, которые должны определяться в одинаковых условиях.

Таким образом, на основании значения молярного коэффициента можно лишь оценить, какой из реагентов образует соединение, обладающее наибольшим поглощением, но нельзя судить о чувствительности реакции в реальных условиях, т.е. о возможности определения реальных количеств вещества.

Без указания воспроизводимости метода такой критерий оценки чувствительности реакций ненадежен. Ошибки могут возникнуть на различных этапах определения: при разложении пробы, отделении от мешающих компонентов, проведении спектрофотометрической реакции, измерении величины поглощения и т.п. Поэтому одна и та же спектрофотометрическая реакция может иметь

различную чувствительность в зависимости от конкретных условий ее применения, от предварительной подготовки пробы к анализу.

При определении минимального значения оптической плотности (A_{min}) нельзя не учитывать флуктуаций фона (т.е. колебаний в поглощении холостого опыта). Ошибки за счет флуктуаций фона можно учесть и исключить, если проводить измерения оптической плотности по отношению к холостому опыту.

Увеличить молярный коэффициент поглощения можно подбором новых органических реагентов или использованием методов, которые позволяют получать «эффективные» молярные коэффициенты поглощения. Понизить определяемый минимум и повысить чувствительность определения можно за счет повышения точности всех операций и сокращения ошибок при их выполнении.

2. *Нижняя граница определяемых содержаний.* Квантово-механическими расчетами показано, что для молекул в растворах максимальная величина молярного коэффициента поглощения составляет порядка 10^5 (на практике $10^3 - 10^4$). Минимальное значение оптической плотности, которое можно измерить с необходимой точностью ($S_r < 0,33$), составляет порядка 0,01, а величина $l = 1,0$ см.

Отсюда минимальное значение концентраций, определяемых спектрофотометрическим методом, составляет 10^{-7} моль/л (в большинстве случаев измеряют $10^{-6} - 10^{-4}$ моль/л или $10^{-1} - 10^1$ мкг/мл). Поэтому спектрофотометрический метод относится к среднечувствительным.

3. *Предел обнаружения (detection limit, $m_{min, P}$ или $C_{min, P}$)* – наименьшее содержание аналита (масса, концентрация), которое по данной методике с заданной доверительной вероятностью (обычно $P = 0,99$) можно отличить от сигнала контрольного опыта:

$$C_{min, P} = 10^{-2} - 10^{-4} \% (S_r = 0,01 - 0,05); \quad (144)$$

$$C_{min, P} = 10^{-4} - 10^{-7} \% (S_r = 0,05 - 0,1). \quad (145)$$

Предел обнаружения обычно оценивается по наименьшему аналитическому сигналу (y_{min}), который значимо отличается от сигнала контрольного опыта, но выражается в виде массы (абсолютный предел обнаружения) или концентрации (относительный предел обнаружения). Согласно IUPAC минимальным обнаруживаемым сигналом считается такой, который превышает среднее значения сигнала контрольного опыта на $3 S$ последнего (рис. 61).

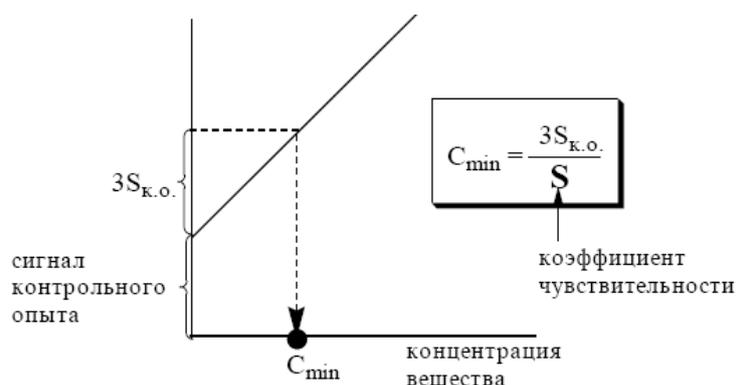


Рис. 61. Определение минимальной концентрации

Величина предела обнаружения определяется не абсолютной величиной среднего значения сигнала контрольного опыта, а его стандартным отклонением.

Предел обнаружения используется в качественном анализе. Он показывает, какое минимальное количество определяемого вещества можно обнаружить с помощью данной методики. В количественном анализе обычно используется *предел определения* (limit of determination). Он отличается от предела обнаружения более высокой надежностью регистрации полезного сигнала ($10S$, а не $3S$) и рассчитывается так же, как и предел обнаружения.

Пути повышения чувствительности спектрофотометрических методов:

- 1) применение экстракционно-фотометрических методов анализа;
- 2) использование реакций усиления, т.е. подбор новых реагентов, которые позволяют получить «эффективные» молярные коэффициенты поглощения;
- 3) использование кинетических методов анализа;
- 4) модифицирование органических реагентов поверхностно-активными веществами (ПАВ);
- 5) совершенствование аппаратуры.

II. Аналитические характеристики

1. Селективность.
2. Продолжительность.
3. Производительность.

По сравнению с атомно-абсорбционным анализом, спектрофотометрический метод значительно менее селективен. Существует лишь очень небольшое число специально синтезированных реагентов, селективно взаимодействующих с одним определенным ионом металла. В то же время есть много способов, позволяющих значительно улучшить селективность спектрофотометрических определений. Селективность спектрофотометрических определений обеспечи-

вается главным образом на стадии пробоподготовки (в первую очередь – фотометрической реакции), т.к. ширина полос поглощения молекул в УФ и видимой областях спектра большая, а вероятность их перекрывания велика. Применение высокоселективных фотометрических реагентов, надлежащий выбор условий реакции (рН, природа и концентрация маскирующих реагентов, температура и время фотометрирования), а в необходимых случаях – разделение определяемого и мешающих компонентов (посредством экстракции, сорбции, отгонки), позволяют создавать высокоселективные методики спектрофотометрического анализа. Например, определение ионов Cu(II) с купроином или V(III) с диэтилдитиокарбаматом натрия.

Лабораторные работы по спектрофотометрическим методам анализа

Выбор оптимальных условий эксперимента

Важнейшим аспектом при проведении практических работ является выбор оптимальных условий при изучении равновесий реакций комплексообразования: рН среды, концентраций реагентов, диапазон длин волн при снятии спектров, толщина кюветы, выбор раствора сравнения и растворителя.

Эксперимент следует начинать с выяснений области максимального поглощения света раствором (λ_{\max}) как отдельных компонентов системы (ионов металла, лиганда), так и их смеси. Измеряют оптическую плотность анализируемого раствора в одной и той же кювете при различных длинах волн. Выбирают ту длину волны, при которой наблюдается максимальное значение оптической плотности. В этом случае достигается максимальная точность спектрофотометрического анализа, так как устраняется влияние посторонних компонентов и увеличивается чувствительность определения.

Исследование комплексообразования можно проводить при λ_{\max} только в тех случаях, когда компоненты, образующие комплекс, не поглощают в свободном состоянии при этой длине волны. В этом случае поглощение света при соответствующей длине волны можно отнести только за счет образующегося комплекса. Если полоса поглощения комплекса значительно перекрывается полосой поглощения лиганда, то измерения целесообразно проводить в той области спектра, где различия коэффициентов поглощения отдельных компонентов раствора максимальны.

Для **выбора рН** раствора предварительно изучают литературные данные о кислотно-основных свойствах лиганда, условиях гидролиза ионов металла и областях рН накопления комплексов определенного состава. Большинство лигандов, применяющихся для перевода исследуемого иона металла в окрашенный комплекс, являются слабыми кислотами или основаниями. При увеличении рН состав комплексов может измениться с образованием более сложных бис-, трис- или гидроксокомплексов. Щелочная среда может привести к разрушению исследуемого комплексного соединения вследствие гидролиза центрального иона. В сильноокислых растворах комплексы металлов с анионами слабых кислот обычно вообще не образуются или образуются не полностью. Таким образом, до начала количественной обработки спектрофотометрических данных,

нужно убедиться, что выбранная величина рН исследования растворов попадает в интервал рН, где преобладает одна комплексная форма.

Для поддержания нужной величины рН удобно пользоваться буферными растворами. При подборе буферной системы необходимо учитывать диапазон рН, в котором буферный раствор сохраняет свои свойства, его можно рассчитать по формуле: $\text{pH} = \text{pKa} \pm 1$.

При **выборе концентрации** металла и реагента следует ориентироваться на значения оптической плотности растворов: она должна находиться в интервале 0,1–1,0 для корректного описания равновесий в системе. Обычно работают при избытке лиганда, чтобы не допустить гидролиза незакомплексованных ионов металла. Кроме того, в избыточном количестве ионов металла могут формироваться многоядерные комплексные соединения, усложняющие математическую обработку полученных данных. В случае сравнительно прочных комплексов измерения следует проводить при 2–3-кратном избытке лиганда по отношению к концентрации центрального иона. Если изучаемые комплексы недостаточно прочны, то можно использовать 10-кратный избыток лиганда.

Некоторые лиганды могут окисляться ионами металла или кислородом воздуха. В этом случае будет происходить постоянное изменение состава раствора во времени. Обработка экспериментальных данных спектров растворов, снятых в разное время от момента их приготовления, приведет к ошибочным выводам о составе и константам равновесия. Поэтому следует предварительно исследовать устойчивость оптической плотности изучаемой системы во времени. Для этого измеряют оптическую плотность раствора через определенные промежутки времени и строят график зависимости оптической (A) от времени (τ), по которому выбирают тот интервал времени, где оптическая плотность остается практически постоянной.

Толщина кюветы. При выбранной длине волны измеряют оптическую плотность исследуемого раствора в кюветах с различной толщиной. Для проведения анализа используют ту кювету, в которой измеренные значения оптической плотности попадают в интервал 0,1–1,0, так как в этом интервале наблюдается минимальная ошибка определений. Уравнение закона Бугера–Ламберта–Бера показывает, что чем больше толщина светопоглощающего слоя, тем больше оптическая плотность и, следовательно, тем более чувствительным будет определение при прочих равных условиях. Однако с увеличением толщины слоя возрастают потери на рассеяние света, поэтому кюветы с толщиной слоя больше, чем 5,0 см, для спектрофотометрии растворов обычно не применяются.

При заполнении кювет резко пахнувшими жидкостями, кислотами и легко испаряющимися растворителями, их обязательно следует закрывать крышками.

Выбор растворителя. Образец анализируемого вещества при спектрофотометрических определениях обычно растворяют в соответствующем растворителе. Для этой цели пригодны многие растворители: вода, спирты, низшие углеводороды, хлороформ, разбавленные растворы гидроксида калия (натрия), аммиака, хлористоводородной, серной кислот. Следует использовать растворители, не содержащие примесей, поглощающих в данной спектральной области. Прежде всего, растворитель должен быть прозрачным в измеряемой области спектра, для чего учитывают его коротковолновые границы прозрачности (нижний предел пропускания). Электронные спектры снимают в любых растворителях. Чаще всего используют 95%-ный этиловый спирт, прозрачный до 205 нм. Полярные растворители стирают тонкую структуру линий поглощения. Этого можно избежать, если использовать в качестве растворителя насыщенные углеводороды (например, циклогексан), которые позволяют расширить диапазон измерений до 190 нм. Для получения УФ-спектров, как правило, используют растворители, не обладающие собственным поглощением в регистрируемой области, т.е. получают спектры при длинах волн выше нижних пределов пропускания (границы прозрачности) используемых растворителей (табл. 12).

Для проведения спектрофотометрических исследований необходимо соблюдать ряд условий:

- спектрофотометрическая реакция должна проходить быстро, избирательно, количественно и воспроизводимо, а поглощение образующейся аналитической формы должно быть устойчивым во времени и к действию света;
- аналитический реагент вводят в количестве, достаточном для перевода всего определяемого вещества в аналитическую форму;
- при проведении реакции выбирают такую область рН, в которой небольшие изменения рН не влияют на светопоглощение, а оно при этом максимально;
- спектрофотометрические измерения проводят в определенном интервале длин волн, при этом ориентируются на большее различие в поглощении аналитической формы и исходных реагентов (большая контрастность спектрофотометрической реакции);
- выбор раствора сравнения проводится с учетом устранения влияния посторонних компонентов (фотометрического реагента и компонентов буферной системы) согласно закону аддитивности.

Наиболее распространенные растворители для УФ- и видимой спектроскопии (расположены в порядке возрастания полярности) и их коротковолновые границы прозрачности

Растворитель	Граница прозрачности, нм
<i>n</i> -гексан	201
циклогексан	195
бензол	280
толуол	285
1,4-диоксан	215
хлороформ	240
диэтиловый эфир	200
ацетон	330
ацетонитрил	190
этанол	200
метанол	205
вода	200

Погрешности спектрофотометрических определений возникают вследствие несоблюдения оптимальных условий проведения химической реакции, использования грязных кювет, невоспроизводимости установки кювет в спектрофотометрическом приборе и неточной настройки его на оптический ноль, нестабильности работы источника сплошного излучения и оптической схемы, а также за счет погрешностей при построении градуировочного графика. Все эти погрешности относятся к систематическим, и их можно свести к минимуму при аккуратной работе.

Все спектрофотометрические определения проводят по единой схеме:

- переводение пробы анализируемого вещества в раствор;
- получение аналитической формы в результате проведения спектрофотометрической реакции;
- измерение светопоглощения раствора аналитической формы;
- обработка полученных данных.

1. Определение железа (III) с сульфосалициловой кислотой в кислой среде методом градуировочного графика

Методика определения

1. Способ I: готовят эталонные растворы моносульфосалицилата железа, для чего в 5 мерных колб вместимостью 50,0 мл вводят 0,50, 1,00, 1,50, 2,00, 2,50 мл стандартного раствора железа (III) ($T_{Fe} = 1$ мг/мл); 1,0 мл 1 моль/л раствора серной кислоты; 10,0 мл 10%-ного раствора сульфосалициловой кислоты (ССК) и доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают.

2. Способ II: готовят 5 эталонных растворов комплексного соединения железа (III) с сульфосалициловой кислотой, для чего в 5 мерных колб вместимостью 50,0 мл вводят 0,50, 1,00, 1,50, 2,00, 2,50 мл стандартного раствора железа (III) ($T_{Fe} = 1$ мг/мл); 1,0 мл 1 моль/л раствора серной кислоты; 5,0 мл 10%-ного раствора ССК и раствора гидроксида аммония, доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают.

3. Для одного из растворов стандартной серии регистрируют спектр поглощения комплекса железа (III) с ССК на фоне воды и определяют оптимальную (максимальную) длину волны $\lambda_{\text{макс}}$ (рис. 62).

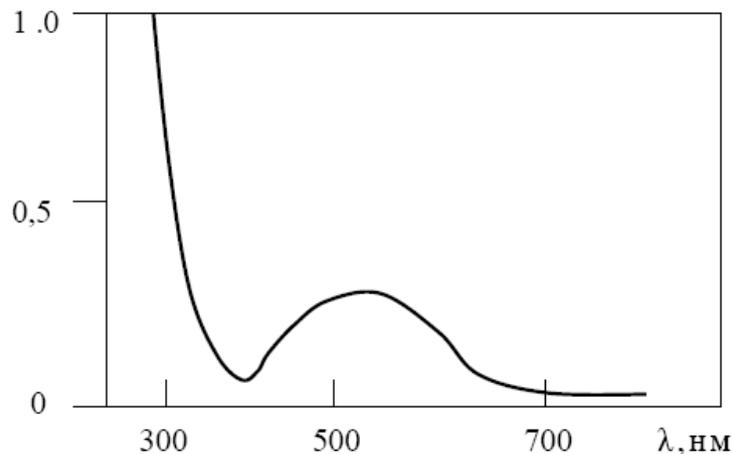


Рис. 62. Спектр поглощения моносульфосалицилата железа (III)

4. Полученные стандартные растворы фотометрируют – измеряют оптическую плотность на фоне воды при оптимальной длине волны $\lambda_{\text{макс}}$ на фотоэлектроколориметре КФК-3-01 или спектрофотометре Юнико-1201. Предварительно выбирают оптимальную толщину кюветы. Интервал оптических плотностей стандартных растворов должен соответствовать максимальной воспроизводимости спектрофотометрического метода ($A \sim 0,1-1,0$). Строят градуировочный график – $A - f(C_{Fe}, \text{мг}/50 \text{ мл})$ (рис. 63).

По градуировочному графику определяют границы выполнения основного закона светопоглощения (линейность графика) и рассчитывают средний молярный коэффициент светопоглощения по формуле $A = \varepsilon \cdot c \cdot l$. Значение молярного коэффициента светопоглощения указывает на чувствительность спектрофотометрической реакции ионов $Fe(III)$ с ССК в кислой среде.

5. Для определения относительной ошибки метода: в мерную колбу на 50,0 мл вводят определенное количество раствора железа (III), оптическая плотность которого приблизительно соответствует середине градуировочного интервала; 1,0 мл 1 моль/л раствора серной кислоты; 10,0 мл 10%-ного раствора ССК и доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают. Полученный раствор фотометрируют на фоне воды при оптимальной длине волны на фотоэлектроколориметре КФК-3-01 или спектрофотометре Юнико-1201. Рассчитывают относительную ошибку по формуле:

$$\text{отн.ош, \%} = \frac{|C_{\text{теор}} - C_{\text{практ}}|}{C_{\text{теор}}} \cdot 100\% \quad (146)$$

Относительная ошибка спектрофотометрического метода не должна превышать 5%.

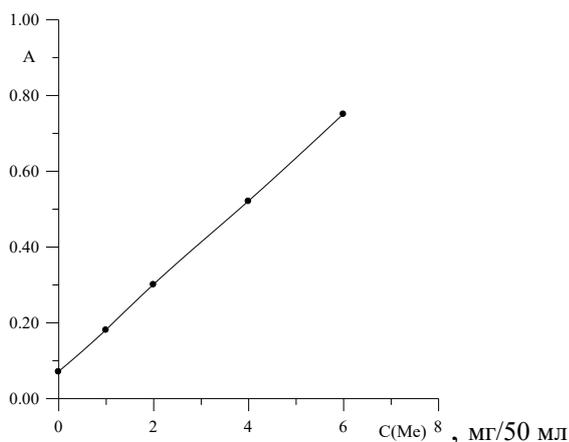


Рис. 63. Градуировочный график для определения ионов Fe (III) с сульфосалициловой кислотой в кислой среде

2. Определение железа (III) с сульфосалициловой кислотой дифференциальным методом

Дифференциальный метод применяется для повышения точности анализа при определении больших количеств веществ. Сущность метода состоит в том, что оптические плотности исследуемого и стандартного растворов измеряются не по отношению к чистому растворителю с нулевым поглощением, а по отношению к окрашенному раствору определяемого элемента с концентрацией C_0 , близкой к концентрации исследуемого раствора.

Методика определения

1. В ряд мерных колб емкостью 50,0 мл вводят 1,00; 1,50; 2,00; 2,50; 3,00; 4,00 мл стандартного раствора железа ($T_{\text{Fe}} = 1 \text{ мг/мл}$); 1,0 мл 1 моль/л раствора серной кислоты; 10,0 мл 10%-ного раствора ССК (или 5,0 мл 10%-ного раствора ССК и раствора гидроксида аммония), доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают.

2. Измеряют оптические плотности растворов на фотоэлектроколориметре КФК-3-01 или спектрофотометре Юнико-1201 при оптимальной длине волны $\lambda_{\text{макс}}$ в подобранных кюветах. (см. лаб. раб. № 1). Раствор сравнения – окрашенный раствор с концентрацией $C_0 = 1 \text{ мг Fe/50 мл}$.

3. Строят градуировочный график для определения железа (III) дифференциальным методом, принимая за начало отсчета концентрацию нулевого раствора C_0 (рис. 64). По графику определяют содержание железа в контрольном растворе. Рассчитывают относительную ошибку метода (см. лаб. раб. № 1).

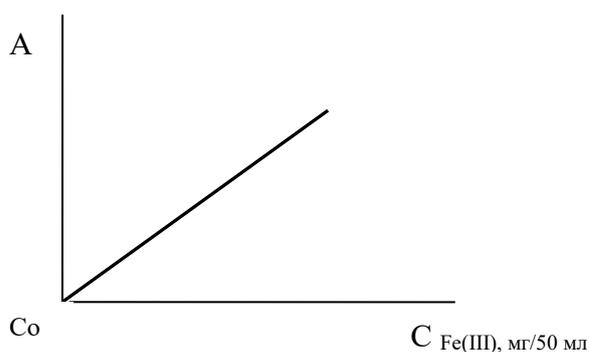


Рис. 64. Определения Fe (III) с сульфосалициловой кислотой в кислой среде дифференциальным методом

3. Определение железа (III) с сульфосалициловой кислотой в кислой среде методом добавок

Этот метод применяют для анализа сложных растворов, так как он позволяет автоматически учитывать влияние посторонних компонентов анализируемого образца. Определение концентрации раствора этим методом основано на сравнении оптической плотности исследуемого раствора и того же раствора с добавкой известного количества определяемого вещества. Этот метод целесообразно применять для определения малых количеств различных элементов в присутствии больших количеств посторонних веществ при анализах солевых растворов. Метод добавок требует обязательного соблюдения основного закона

светопоглощения. Неизвестную концентрацию находят расчетным или графическим способами.

Методика определения

1. Раствор с неизвестным содержанием железа (III) (задача) получают в мерную колбу на 50,0 мл, разбавляют до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают. В пять мерных колб на 50,0 мл вводят по 5,00 мл разбавленного раствора задачи, прибавляют 0; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 мл стандартного раствора железа (III) ($T_{Fe} = 1$ мг/мл); 1,0 мл 1 моль/л раствора серной кислоты; 10,0 мл 10%-ного раствора ССК (или 5,0 мл 10%-ного раствора ССК и аммиака), доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают. Раствор сравнения – вода.

2. Выдерживают полученные растворы 20 минут (время развития окраски). Измеряют оптические плотности растворов на фотоэлектроколориметре КФК-3-01 или спектрофотометре Юнико-1201 при оптимальной длине волны в подобранных кюветах (см. лаб. раб. № 1).

3. При определении неизвестной концентрации графическим способом по оси ординат откладывают значения оптической плотности исследуемого раствора A_x и растворов с добавкой A_{x+a} , а по оси абсцисс концентрации добавленного стандартного вещества в растворе. Через полученные точки $A_x, A_{x+a_1}, A_{x+a_2}, A_{x+a_3}$ проводят прямую линию до пересечения ее с продолжением оси абсцисс в точке C_x (рис. 65). Абсолютное значение отрезка OC_x выражает неизвестную концентрацию исследуемого раствора.

4. Рассчитывают относительную ошибку спектрофотометрической реакции (см. лаб. раб. № 1). Так как метод добавок используется при определении достаточно малых концентраций (следовые количества), то относительная ошибка может составлять 10–20 %.

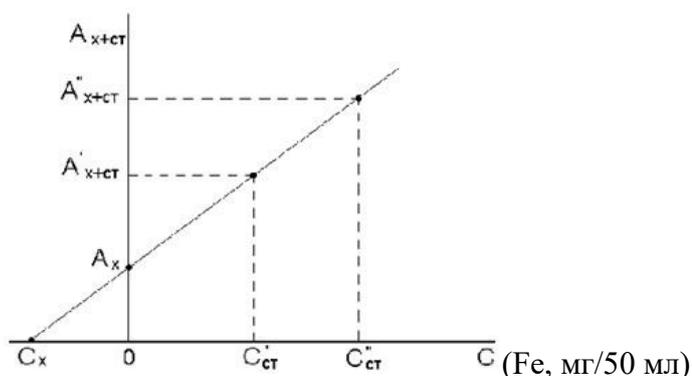


Рис. 65. Определение Fe (III) с сульфосалициловой кислотой в кислой среде по методу добавок

4. Определение состава комплекса железа (III) с сульфосалициловой кислотой методом изомолярных серий (метод Остромысленского–Жоба)

Метод основан на определении отношения изомолярных концентраций реагирующих веществ, отвечающего максимальному выходу образующегося комплексного соединения M_mR_n . Для этого готовят растворы обоих компонентов одинаковой молярной концентрации и смешивают их в различных соотношениях так, чтобы общий объем раствора сохранялся постоянным ($V_M + V_R = V = const$). При этом суммарное количество молей обоих компонентов в общем объеме смеси также остается постоянным. Определяют положение максимума на изомолярной кривой и находят молярное соотношение $[M^{n+}]:[R]$.

Методика определения

1. В ряд мерных колб емкостью 50,0 мл вводят 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00; 6,00; 7,00; 8,00; 9,00 мл стандартного раствора железа (III) концентрацией $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 1,0 мл 1 моль/л раствора серной кислоты (или 5,0 мл буферного раствора с $pH \sim 11$) и затем соответственно 9,00; 8,00; 7,00; 6,00; 5,00; 4,00; 3,00; 2,00; 1,00 мл стандартного раствора ССК концентрацией $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. При этом общий объем растворов железа (III) и ССК равен 10,0 мл. Доводят объемы растворов до метки дистиллированной водой, перемешивают. Раствор сравнения – вода.

2. Выдерживают полученные растворы 30 минут (время развития окраски) и измеряют оптические плотности растворов на фотоэлектроколориметре КФК-3-01 или спектрофотометре Юнико-1201 при оптимальной длине волны в подобранных кюветах (см. лаб. раб. № 1).

3. Строят изомолярную кривую и находят молярное соотношение $[Fe(III)]:[ССК]$ (рис. 66).

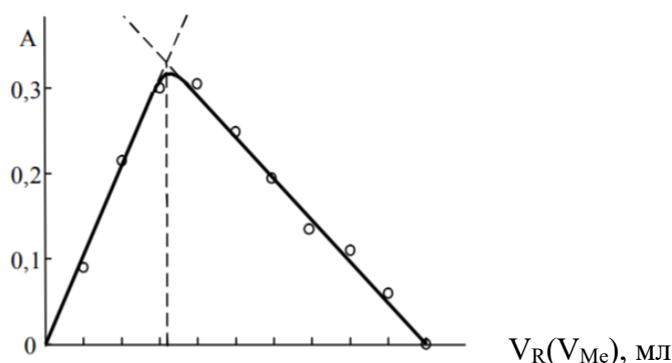


Рис. 66. Определение молярного соотношения компонентов в комплексном соединении методом изомолярных серий; $C_R = C_{Me} = const$; $V_R + V_{Me} = const$

5. Определение кобальта (II) с нитрозо-R-солью методом градуировочного графика

Методика определения

1. Готовят 5 эталонных растворов нитрозоафтолата кобальта, для чего в 5 мерных колб вместимостью 25,0 мл вводят 0,25; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 мл стандартного раствора кобальта ($T_{Co} = 20$ мкг/мл); 5,0 мл буферного раствора (pH ~ 5); 5,0 мл 0,1 %-ного раствора нитрозо-R-соли и доводят до метки дистиллированной водой. Содержимое колб тщательно перемешивают. В качестве раствора сравнения используют холостой опыт (в колбу на 25,0 мл вводят 5,0 мл 0,1 %-ного раствора нитрозо-R-соли и 5,0 мл буферного раствора (pH ~ 5)).

2. Для одного из растворов стандартной серии регистрируют спектр поглощения комплекса кобальта (II) с нитрозо-R-солью и определяют оптимальную (максимальную) длину волны (см. лаб. раб. №1).

3. Полученные стандартные растворы фотометрируют – измеряют оптическую плотность при оптимальной длине волны на фотоэлектроколориметре КФК-3-01 или спектрофотометре Юнико-1201. Предварительно выбирают оптимальную толщину кюветы (см. лаб. раб № 1).

4. По градуировочному графику определяют границы выполнения основного закона светопоглощения (линейность графика) и рассчитывают средний молярный коэффициент светопоглощения (см. лаб. раб. №1).

5. Для определения относительной ошибки метода: в мерную колбу на 25,0 мл вводят раствор кобальта (II), оптическая плотность которого приблизительно соответствует середине градуировочного интервала; 5,0 мл буферного раствора (pH ~ 5); 5,0 мл 0,1 %-ного раствора нитрозо-R-соли и доводят до метки дистиллированной водой. Содержимое колб тщательно перемешивают. Измеряют оптические плотности растворов на фотоэлектроколориметре КФК-3-01 или спектрофотометре Юнико-1201 на фоне холостого опыта. Рассчитывают относительную ошибку метода (см. лаб. раб № 1).

6. Определение кобальта (II) с нитрозо-R-солью методом добавок

Методика определения

1. Раствор с неизвестным содержанием железа (III) (задача) получают в мерную колбу на 50,0 мл, разбавляют до метки дистиллированной водой, перемешивают. В пять мерных колб на 25,0 мл вводят по 5,00 мл разбавленного

раствора задачи; прибавляют 0; 0,25; 0,50; 1,00; 1,50 мл стандартного раствора кобальта (II) ($T_{Co} = 20$ мкг/мл); 5,0 мл буферного раствора (рН 5); 5,0 мл 0,1 %-ного раствора нитрозо-R-соли. Доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают. В качестве раствора сравнения используется холостой опыт (в колбу на 25,0 мл вводим 5,0 мл 0,1 % раствора нитрозо-R-соли и 5,0 мл буферного раствора (рН ~ 5)).

2. Выдерживают полученные растворы 20 минут. Измеряют оптические плотности растворов на фотоэлектроколориметре КФК-3-01 или спектрофотометре Юнико-1201 при оптимальной длине волны. Предварительно выбирают оптимальную толщину кюветы (см. лаб. раб. № 1).

3. При определении неизвестной концентрации графическим способом по оси ординат откладывают значения оптической плотности исследуемого раствора A_x и растворов A_{x+a} , а по оси абсцисс концентрации добавленного стандартного раствора кобальта (II) C_{a1} , C_{a2} , C_{a3} . Через полученные точки A_x , A_{x+a1} , A_{x+a2} , A_{x+a3} , ... A_{x+a4} проводят прямую линию до пересечения ее с продолжением оси абсцисс в точке C_x . Абсолютное значение отрезка OC_x выражает неизвестную концентрацию исследуемого раствора (см. лаб. раб. № 3).

4. Рассчитывают относительную ошибку метода (см. лаб. раб. № 1).

7. Определение состава комплексного соединения кобальта (II) с нитрозо-R-солью методом изомолярных серий (метод Остромысленского–Жоба)

Методика определения

1. В ряд мерных колб емкостью 25,0 мл вводят 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00; 6,00; 7,00; 8,00; 9,00 мл стандартного раствора кобальта (II) концентрацией $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 5,0 мл буферного раствора (рН ~ 5) и затем соответственно 9,00; 8,00; 7,00; 6,00; 5,00; 4,00; 3,00; 2,00; 1,00 мл стандартного раствора нитрозо-R-соли концентрацией $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. При этом общий объем растворов компонентов (металла и реагента) всегда равен 10,0 мл. Доводят объемы растворов до метки дистиллированной водой, перемешивают. В качестве раствора сравнения используют холостой опыт (в колбу на 25,0 мл вводим 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00; 6,00; 7,00; 8,00; 9,00 мл раствора нитрозо-R-соли концентрацией $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л и 5 мл буферного раствора (рН ~ 5)).

2. Выдерживают полученные растворы 20 минут. Измеряют оптические плотности растворов на фотоэлектроколориметре КФК-3-01 или спектрофото-

метре Юнико-1201 при оптимальной длине волны. Предварительно выбирают оптимальную толщину кюветы (см. лаб. раб. № 1).

3. По полученным значениям оптической плотности строят изомолярную диаграмму (см. лаб. раб. 4, рис. 5). Определяют положение максимума на изомолярной кривой и находят соотношение $[Co(II)]:[R]$.

8. Определение хрома и марганца при совместном присутствии

Данное определение – пример спектрофотометрического определения концентрации двух компонентов при наличии в спектре поглощения участка, в котором поглощает лишь один из компонентов (спектры поглощения двух компонентов налагаются частично). В нашем случае поглощением $K_2Cr_2O_7$ при $\lambda_{\text{макс.}KMnO_4}$ пренебрегают ввиду его малой величины.

1. Регистрация спектров поглощения растворов перманганата калия и дихромата калия

1.1. В мерную колбу вместимостью 50,0 мл вводят 2,00 мл стандартного раствора $KMnO_4^*$ с содержанием марганца 0,1 мг в 1 мл, прибавляют 10,0 мл раствора HNO_3 (1:3), доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают. Регистрируют спектр поглощения в кюветах с толщиной слоя $l = 1,0$ см на спектрофотометре СФ-2000 в интервале длин волн 350–650 нм на фоне воды.

1.2. В мерную колбу вместимостью 50,0 мл вводят 2,00 мл стандартного раствора $K_2Cr_2O_7$ с содержанием хрома 0,5 мг в 1 мл, прибавляют 10,0 мл раствора HNO_3 (1:3), доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают. Регистрируют спектр поглощения в кюветах с толщиной слоя $l = 1,0$ см на спектрофотометре СФ-2000 в интервале длин волн 350–650 нм на фоне воды.

1.3. По полученным спектрам поглощения (рис. 67) растворов $KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7$ находят оптимальную длину волны ($\lambda_{\text{макс}}$) данных соединений. Максимальная длина волны раствора $K_2Cr_2O_7$ составляет 445 нм; для раствора $KMnO_4$ – 545 нм и частичное поглощение наблюдается при длине волны 445 нм. Спектры поглощения растворов $KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7$ частично друг на друга налагаются.

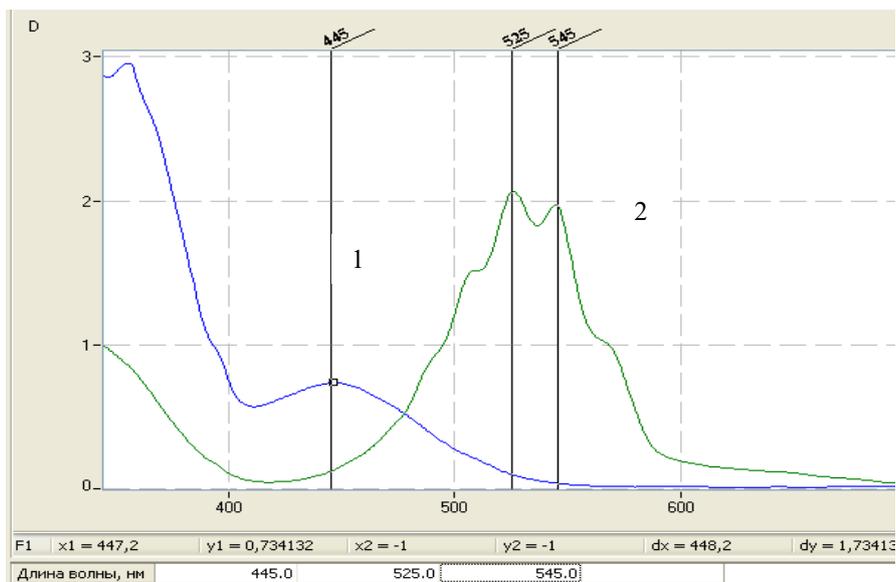


Рис. 67. Спектры поглощения растворов $K_2Cr_2O_7$ (1) и $KMnO_4$ (2)

2. Построение градуировочных графиков

2.1. В мерные колбы вместимостью 50,0 мл вводят 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00 мл стандартного раствора $KMnO_4$ ($T_{Mn} = 0,1$ мг/мл), добавляют 10,0 мл раствора HNO_3 (1:3), доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Фотометрируют на спектрофотометре Юнико-1201 или КФК-3-01 на фоне воды в кювете с толщиной слоя $l = 1,0$ см при а) $\lambda_{\text{макс.}KMnO_4}$; б) $\lambda_{\text{макс.}K_2Cr_2O_7}$. По полученным данным строят градуировочные графики (рис. 67).

2.2. В мерные колбы вместимостью 50,0 мл вводят 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00 мл стандартного раствора $K_2Cr_2O_7$ ($T_{Cr} = 0,5$ мг/мл), добавляют 10,0 мл раствора HNO_3 (1:3), доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Фотометрируют на спектрофотометре Юнико-1201 или КФК-3-01 на фоне воды в кювете с толщиной слоя $l = 1,0$ см при $\lambda_{\text{макс.}K_2Cr_2O_7}$. По полученным данным строят градуировочный график (рис. 67).

3. Определение содержания марганца и хрома

Раствор задачи, содержащей марганец и хром, получают в мерную колбу вместимостью 50,0 мл, прибавляют 10,0 мл раствора HNO_3 (1:3), доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Фотометрируют на фоне воды в кювете с толщиной слоя $l = 1,0$ см при $\lambda_{\text{макс.}KMnO_4}$ и $\lambda_{\text{макс.}K_2Cr_2O_7}$, получая соответственно A_{KMnO_4} и $A_{KMnO_4+K_2Cr_2O_7}$.

По градуировочному графику 1 (рис. 68) находят содержание марганца в смеси. По графику 2 определяют величину оптической плотности A'_{KMnO_4} при найденном содержании марганца. Так как измеренная при $\lambda_{\text{макс.}K_2Cr_2O_7}$ оптическая

плотность $A_{KMnO_4+K_2Cr_2O_7}$ складывается из собственного поглощения $K_2Cr_2O_7$ ($A_{K_2Cr_2O_7}$) и поглощения марганца, присутствующего в смеси (A'_{KMnO_4}), то

$$A_{K_2Cr_2O_7} = A_{KMnO_4+K_2Cr_2O_7} - A'_{KMnO_4} \quad (147)$$

По градуировочному графику 3 находят содержание хрома в смеси.

* Стандартный раствор $KMnO_4$ готовят разбавлением 0,1 моль-экв/л раствора $KMnO_4$ в мерной колбе емкостью 50,0 мл с добавлением 10 мл HNO_3 (1:3).

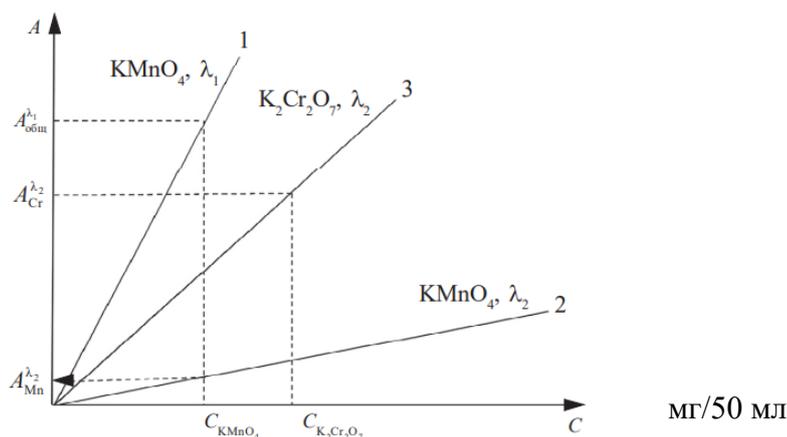


Рис. 68. Градуировочный график (Г.Г.) для определения марганца и хрома при их совместном присутствии: 1 – Г.Г. для определения марганца при 545 нм; 2 – Г.Г. для определения оптической плотности раствора перманганата калия при 445 нм; 3 – Г.Г. для определения хрома при 445 нм

9. Определение ионов Pb^{2+} с ксиленоловым оранжевым методом градуировочного графика

Методика определения

1. В мерные колбы емкостью 25,0 мл вводят 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 2,50; 3,00; 3,50; 4,00; 4,50; 5,00 мл стандартного раствора свинца ($1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л), 5,0 мл ацетатного буферного раствора (pH~5), 4,00 мл раствора ксиленолового оранжевого (КО) ($1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л), доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. В качестве раствора сравнения используется холостой опыт (в колбу на 25,0 мл вводят 4,00 мл раствора КО ($1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и 5,0 мл ацетатного буферного раствора (pH ~5)).

2. Для одного из растворов стандартной серии регистрируют спектры поглощения растворов КО и его комплекса с ионами свинца (рис. 69) с целью определения оптимальной (максимальной) длины волны поглощения.



Рис. 69. Спектры поглощения КО (1) и его комплекса с ионами Pb^{2+} (2);
 $\lambda_{\text{макс}}(КО) = 433 \text{ нм}$; $\lambda_{\text{макс}}(КС КО-Pb) = 575 \text{ нм}$

По спектрам поглощения определяют контрастность спектрофотометрической реакции.

3. У полученных растворов стандартной серии измеряют оптическую плотность при оптимальной длине волны на спектрофотометре Юнико-1201, предварительно подобрав оптимальную толщину кюветы. Интервал оптических плотностей стандартных растворов должен соответствовать максимальной воспроизводимости спектрофотометрического метода ($A \sim 0,1-1,0$). По полученным значениям строят градуировочный график – $A - f(C_{Pb}, \text{мг}/25 \text{ мл})$.

4. По градуировочному графику определяют границы выполнения основного закона светопоглощения (линейность графика) и рассчитывают средний молярный коэффициент светопоглощения по формуле $A = \varepsilon \cdot c \cdot l$ (закон Бугера–Ламберта–Бера).

5. Для определения относительной ошибки спектрофотометрической реакции: в мерную колбу на 25,0 мл вводят раствор задачи (стандартный раствор свинца), оптическая плотность которого приблизительно соответствует середине градуировочного графика; 5,0 мл ацетатного буферного раствора ($pH \sim 5$); 4,00 мл раствора КО и доводят до метки дистиллированной водой. Содержимое колбы тщательно перемешивают. Измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре Юнико-1201. Относительную ошибку рассчитывают по формуле:

$$\text{отнош.}\% = \frac{|C_{\text{теор}} - C_{\text{практ}}|}{C_{\text{теор}}} \cdot 100\%.$$

Вопросы к отчету по лабораторным работам (III курс)

1. Укажите основные фотометрические величины (A , T , ε). От каких факторов они зависят? Отобразите графически.
2. Закон Бугера–Ламберта–Бера – формулировка, математическое выражение и графическое изображение. Химические отклонения от закона Б–Л–Б. Покажите на градуировочном графике (Г.Г.).
3. Закон аддитивности – формулировка, математическое выражение, его использование в фотометрическом анализе при анализе многокомпонентных систем и при выборе раствора сравнения.
4. Фотометрическая реакция; условия проведения и требования к реакциям.
5. Спектр поглощения – определение; графическое изображение; характеристика спектров поглощения. Изменение спектров поглощения под влиянием различных факторов.
6. Чем фотометрия отличается от спектрофотометрии?
7. Что такое «электромагнитный спектр поглощения»?
8. Кюветы. Их выбор (материал и размер). На основании какого закона осуществляется выбор кювет? Как зависит относительная погрешность фотометрического определения от значения оптической плотности?
9. Растворы сравнения – их назначение; типы растворов сравнения; привести примеры для разных поглощающих систем.
10. Количественные методы фотометрического анализа. Абсолютные и дифференциальные методы определения концентрации.
11. Метод сравнения; метод градуировочного графика; метод добавок; дифференциальный метод. Графический и расчетный вариант. Их особенности, преимущества и недостатки.
12. Многокомпонентные системы на примере двухкомпонентных систем. Типы двухкомпонентных систем. Двухкомпонентная система Cr-Mn.
13. Определение молярных соотношений $[Me^{n+}]:[R]$ методом изомолярных серий (Остромысленского–Жоба) и метод насыщения. Особенности и недостатки методов.
14. Типы поглощающих систем в спектрофотометрическом анализе. Какие из них наиболее востребованы на сегодняшний день?

Исследование спектрофотометрической реакции

Выбор оптимальных условий ее проведения

При исследовании спектрофотометрических реакций с органическими реагентами, в результате которых образуются КС, можно выделить несколько этапов. Оптимальные условия проведения реакции требуют возможно более полного связывания определяемого элемента в комплекс. Большинство органических реагентов обладает кислотно-основными свойствами. Если предполагается, что ион металла вступает в реакцию с органическим реагентом, являющимся кислотой (т.е. реакция протекает по типу замещения протона кислоты ионом металла), то в общем виде реакцию образования КС можно представить уравнением:



Следовательно, условия образования КС будут зависеть не только от избытка реагента, но также от *pH* раствора. Особое значение указанные факторы приобретают, если КС отличается малой прочностью и используемый реагент является слабой кислотой.

Поглощение органического реагента очень часто меняется с изменением кислотности раствора, что следует учитывать при выборе оптимальной длины волны для измерения поглощения комплекса.

Использованию спектрофотометрической реакции для количественного определения элемента должно предшествовать:

- 1) изучение ионного состояния и спектральных характеристик компонентов, вступающих в реакцию;
- 2) выяснение оптимальных условий полноты образования КС;
- 3) предварительное изучение скорости протекания реакции.

Выбор фотометрического реагента

Реагент для спектрофотометрического определения выбирается, прежде всего, исходя из специфичности взаимодействия анализируемого вещества с функционально-аналитическими группами (ФАГ) органических реагентов. Например, для ионов Ni(II) специфическими реагентами являются органические вещества, содержащие оксимную группу =N–ОН, для ионов Co(II) – реагенты, содержащие в *орто*-положении –N=O– (нитрозо) и –ОН группы, для ионов Cu(II) – реагенты, содержащие =C=S (тио) и –NH₂ (амино) группы.

Одним из важнейших критериев оценки окрашенного органического реагента является возможно большее расстояние между максимумами полос по-

глощения реагента λ_R и его комплекса с металлом λ_{MeR} . То есть контрастность спектрофотометрической реакции ($\Delta\lambda$) должна быть как можно больше (рис. 70).

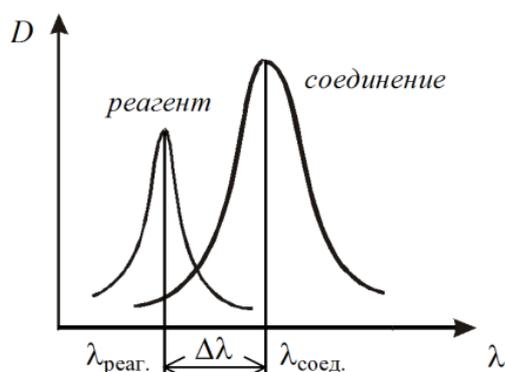


Рис. 70. Смещение максимумов поглощения окрашенного соединения и реагента

В среднем полуширина полосы окрашенных реагентов и комплексов равна 100 нм, поэтому хорошим реагентом можно считать тот, для которого $(\lambda_{MeR} - \lambda_R) > 100$ нм.

В случае несимметричных полос поглощения этот критерий может оказаться недостаточным. Контрольным критерием может быть сравнение значений молярного коэффициента поглощения комплекса и реагента при длине волны, отвечающей максимуму спектра поглощения комплекса (λ_{MeR}) или вообще той длины волны $\lambda_{оптим}$, где наблюдается наибольшая разница ϵ_{MeR} и ϵ_R (рис. 71).

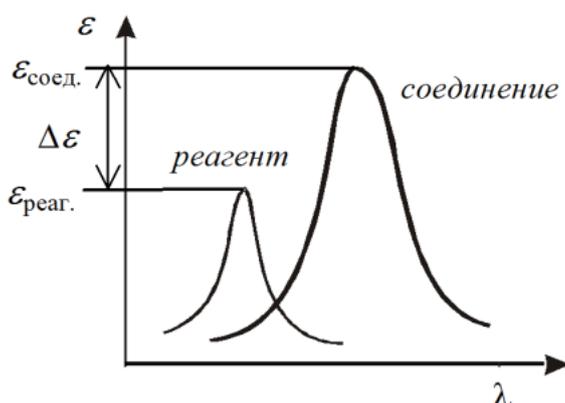


Рис. 71. Изменение величины молярного коэффициента поглощения окрашенного соединения и реагента

Если при этой длине волны значения ϵ_{MeR} и ϵ_R отличаются менее, чем вдвое, то вероятность ошибки значительно возрастает (как показывает опыт). Для хороших реагентов значения ϵ_{MeR} и ϵ_R (при $\lambda_{MeR} = \lambda_R$) отличаются в 2–10 раз.

Если это условие соблюдено, тогда поглощение света реагентом не сильно накладывается на поглощение продукта реакции. Однако, кроме значения отношения $\varepsilon_{MeR}/\varepsilon_R$ при $\lambda_{оптум}$ для чувствительности определения имеет значение также абсолютная разница $\varepsilon_{MeR} - \varepsilon_R$. Пусть, например, для какого-либо реагента значение $(\varepsilon_{MeR} - \varepsilon_R)^I$ при $\lambda_{оптум}$ вдвое превышает значение этой разницы для другого реагента $(\varepsilon_{MeR} - \varepsilon_R)^{II}$ при $\lambda_{оптум}$. Это значит, что при одной и той же концентрации металла первый реагент имеет оптическую плотность вдвое более высокую, чем второй реагент.

На основании сказанного можно считать, что главными спектрофотометрическими критериями оценки окрашенных реагентов являются следующие:

- 1) разность $\Delta\lambda = \lambda_{MeR} - \lambda_R \geq 100$ нм;
- 2) значение отношения $\varepsilon_{MeR}/\varepsilon_R$ при $\lambda_{оптум}$ должно быть не менее 2;
- 3) чем больше разность $\varepsilon_{MeR} - \varepsilon_R$ при $\lambda_{оптум}$, тем больше чувствительность реакции.

Имеются еще некоторые требования к окрашенным реактивам:

1) реагент должен по возможности более полно связывать определяемый ион в окрашенный комплекс. Это позволяет не вводить большого избытка окрашенного реактива.

2) прочность соединения реактива с определяемым металлом зависит не только от их физико-химических свойств, но также от выбора условий, главным образом, от выбора pH и добавок (смешивающихся с водой органических растворителей).

Для широкого применения реактива важным критерием его оценки является отношение его комплекса к изменению pH . Лучшим реактивом считается тот, у которого достаточно широкий интервал pH , при котором оптическая плотность мало изменяется, либо тот реагент, который обеспечивает наибольшую разность в значениях pH при образовании окрашенных форм комплекса и самого реагента: $\Delta pH = pH_{КС} - pH_R$.

Лучшим реактивом при прочих равных условиях считают такой, который при образовании окрашенного соединения обеспечивает наибольший интервал значений pH , в котором соблюдается постоянство оптической плотности раствора окрашенного соединения (при длине волны, соответствующей максимальному значению молярного коэффициента светопоглощения ε_{max} данного соединения) (рис. 72):

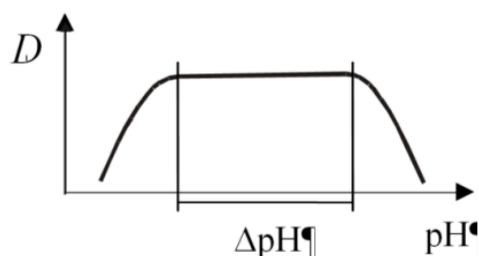


Рис. 72. Интервал pH, в котором оптическая плотность постоянна

Практическим критерием чувствительности реагента служит угол наклона ГГ. Чем больше угол наклона градуировочной прямой, тем чувствительнее реагент.

Исследование органического реагента

Органические реагенты, растворимые в воде, часто обладают кислотно-основными функциями и, следовательно, в водном растворе протекает реакция:



равновесие которой может смещаться в зависимости от кислотности раствора. Если недиссоциированная и диссоциированная формы реагента поглощают при различных длинах волн, то при сдвиге равновесия происходит изменение оптической плотности в области максимумов поглощения той и другой формы. Если обе формы поглощают при одной и той же длине волны, но каждая из форм обладает собственной величиной ε , то будет происходить только изменение оптической плотности раствора в области максимума поглощения этих форм.

Исследование реагента проводится в такой последовательности:

1) регистрируют спектры поглощения водного раствора реагента с постоянной его концентрацией и КС при различных значениях pH. Сравнивают спектры поглощения комплекса и реагента и выбирают область длин волн, где различие в поглощении наибольшее;

2) строят зависимость $A \sim f(pH)$ при максимумах поглощения обеих форм λ_{HR} и λ_{R^-} . Участки спектра с постоянным значением A на кривых $A = f(pH)$, которые соответствуют поглощению недиссоциированной HR и диссоциированной R^- форм реагента, могут быть использованы для расчета коэффициента ε обеих форм;

3) определяют, не наблюдается ли полимеризация реагента в водном растворе. Для этого снимают спектры поглощения растворов реагента различной концентрации и рассчитывают коэффициент ε . Постоянство этой величины указывает на отсутствие полимеризации в интервале исследованных концентраций.

Исследование раствора определяемого элемента

Для исследования комплексообразования необходимы сведения об ионном состоянии элемента-комплексообразователя, который должен быть в негидролизованной форме. Данные по гидролизу большого числа соединений можно найти в справочной литературе (диаграммы состояния гидроксокомплексов ионов металлов). Необходимо также знать, при какой концентрации аква-ион элемента находится в мономерной форме.

Ион металла комплексообразователя может образовывать комплексы с компонентами буферной среды, поэтому нужно изучить диаграммы состояния комплексов иона металла при различных значениях pH , чтобы объяснить механизм реакции комплексообразования и составить уравнение реакции.

Для оценки поглощения водного раствора соли определяемого элемента регистрируют спектр поглощения в условиях существования негидролизованного иона элемента и рассчитывают значение коэффициента ε .

Исследование комплексного соединения иона металла с фотометрическим реагентом

На полноту образования КС, растворимых в воде, влияет ряд факторов: pH , избыток реагента, скорость образования соединения; прочность комплекса. Рассмотрим основные этапы исследования реакции комплексообразования иона металла с фотометрическим реагентом.

1. Регистрируют спектры поглощения растворов реагента и КС при различных значениях pH и определяют оптимальную длину волны (λ_{max}) комплекса и оптимальное значение pH образования комплекса (pH_{opt}).

Для выбора наиболее выгодной длины волны при количественных определениях следует учитывать величину $\Delta\lambda$, т.е. разницу в положении максимумов поглощения комплекса и реагента, а также разность в значениях молярных коэффициентов поглощения $\Delta\varepsilon$. Большое значение величин $\Delta\lambda$ и $\Delta\varepsilon$ повышает чувствительность и ценность рассматриваемой реакции. Особенно важны эти величины при сравнительном исследовании новых реагентов.

2. Строят график зависимости $A - f(pH)$ при λ_{max} для КС и определяют оптимальный интервал комплексообразования (pH_{opt}).

3. Исследуют время развития окраски КС при λ_{max} и pH_{opt} ; строят график зависимости поглощения КС от времени в координатах $A \sim f(\tau)$ и находят оптимальное время комплексообразования (τ_{opt});

4. Далее выясняют влияние избытка реагента на полноту образования КС, изучая зависимость $A - f\left(\frac{C_M}{C_R}\right)$ при оптимальных для КС характеристиках – λ_{max} , pH_{opt} , τ_{opt} . По кривой насыщения находят оптимальное количество реагента (C_R), необходимого для полного связывания ионов металлов.

5. В оптимальных условиях для комплексообразования (λ_{max} , pH_{opt} , τ_{opt} , C_R) строят градуировочный график для определения иона металла с фотометрическим реагентом. Находят интервал соблюдения основного закона светопоглощения (область линейности градуировочной функции). По ГГ рассчитывают среднее значение молярного коэффициента поглощения. Значение молярного коэффициента указывает на чувствительность изучаемой спектрофотометрической реакции. Регистрируют спектры поглощения растворов с различной концентрацией определяемого элемента при оптимальных значениях – λ_{max} , pH_{opt} , τ_{opt} , C_R и наблюдают, сохраняется ли положение максимума. Анализируя спектры поглощения можно судить о соблюдении закона Б-Л-Б.

6. Определение молярных соотношений $[M^{n+}]:[R]$ методами насыщения (2 способа), изомолярных серий, сдвига равновесия, Асмуса. Определение истинного молярного коэффициента светопоглощения.

7. Определение устойчивости комплексного соединения по методу разбавления Бабко (условная константа устойчивости).

8. Изучение влияния посторонних ионов на реакцию комплексообразования методом добавок.

9. Изобразить предполагаемую структуру комплексного соединения на основании теории КС, строения иона металла комплексообразователя и органического реагента (наличие ФАГ), изучения молярных соотношений $[M^{n+}]:[R]$, устойчивости комплекса.

10. Схема исследования органического реагента как возможного реагента для фотометрического определения неорганического иона

1) Визуальная проработка (скрининг)

Реагенты: раствор исследуемого реагента с концентрацией $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; растворы катионов металлов с концентрацией $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; буферные растворы в интервале значений pH от 2 до 11.

Методика

В ряд пробирок вводят 0,5 мл раствора исследуемого элемента ($1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л), добавляют 1,0 мл буферного раствора с различными значениями pH , 1,0 мл реагента ($1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л), доводят дистиллированной водой примерно до объема 10 мл, перемешивают. В качестве шкалы сравнения используется ряд пробирок, в которые помещают 1,0 мл реагента ($1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л), 1,0 мл буферного раствора и доводят дистиллированной водой до объема 10 мл. Сравнивают окраску раствора комплексного соединения при определенном значении pH (т.е. раствора, содержащего исследуемый катион) с окраской раствора реагента при том же значении pH . Данные заносят в таблицу, пометчая все происходящие при этом изменения (окраска, осадок, помутнения) (табл. 13).

По полученным данным выбирают катионы металлов (основной и мешающий), комплексообразование которых с реагентом сопровождается наиболее контрастной цветной реакцией. Также указывают диапазон pH , в котором эта контрастная реакция наблюдается (*оптимальный диапазон*).

Таблица 13

Визуальный скрининг

№ п/п	Цвета растворов			
	pH_1	pH_2	pH_3	pH_n
Шкала сравнения				
1 R + Me ₁				
2 R + Me ₂				

2) Исследование комплексного соединения иона металла с фотометрическим реагентом

Исследование равновесий при комплексообразовании ионов металлов с фотометрическим реагентом необходимо начинать с изучения оптических характеристик раствора реагента и КС и оптимальных условий образования окрашенного комплекса. С этой целью исследуют влияние pH раствора, избытка реагента, времени, температуры и последовательности добавления реактивов на светопоглощение фотометрируемого раствора. Затем находят пределы концентраций, удобные для фотометрических определений.

Изучают следующие закономерности:

А) Зависимость комплексообразования от рН (кислотности или щелочности) в оптимальном диапазоне

Регистрируют спектры поглощения растворов реагента, комплекса реагента с ионами металла по воде и по реагенту при значениях рН *оптимального диапазона*. Таким образом, изучают изменение качественного и количественного состава исследуемых растворов (выбирают максимальное значение оптической плотности комплекса и наибольшую контрастность спектрофотометрической реакции). После интерпретации спектров делают вывод о выборе оптимального значения рН (pH_{opt}) образующегося комплексного соединения и оптимальной длины волны (λ_{max}).

При установлении области рН раствора, наиболее благоприятной для образования окрашенного соединения, измеряют оптическую плотность исследуемого раствора комплекса при λ_{max} и разных значениях рН. Строят график зависимости $A \sim f(pH)$. По графику определяют интервал оптимальных значений рН раствора $pH_1 - pH_2$, где наблюдается наибольшее и практически постоянное значение оптической плотности раствора.

На рис. 72 представлено изучение зависимости оптической плотности от кислотности раствора при комплексообразовании ионов Cu(II) с N-(2-гидроксibenзоил)-N'-(*n*-тозил)гидразином (ГБСГ) в аммиачных средах.

Методика

В мерные колбы на 25,0 мл вводят 5,00 мл раствора исследуемого металла ($1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л), 5,0 мл требуемого буферного раствора, 5,00 мл раствора реагента ($1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и доводят дистиллированной водой до метки. Оптическую плотность окрашенных растворов замеряют на Юнико-1201 либо КФК-3-01, на фоне холостого опыта. Выбирают оптимальную толщину кюветы (0,5 или 1,0 см). Оптимальный интервал комплексообразования соответствует диапазону рН – 7,0–10,0 (рис. 73).

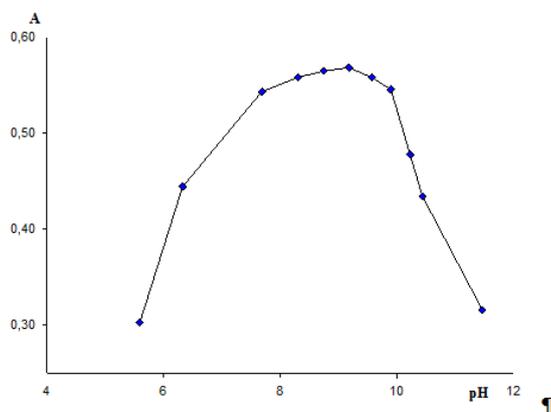


Рис. 73. Зависимость оптической плотности растворов от рН_{равн}.
 $C_{Cu(II)} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{ГБСГ} = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\lambda = 401$ нм; $l = 1,0$ см

Б) Зависимость комплексообразования от времени

Для выяснения устойчивости светопоглощения фотометрируемого соединения во времени измеряют оптическую плотность раствора через некоторые промежутки времени и строят график зависимости $A \sim f(\tau)$. Для последующей работы выбирают такой интервал времени, в течение которого максимальное значение оптической плотности раствора сохраняется неизменным или меняется незначительно. Кроме того, на протяжении всех измерений строго выдерживают время между измерением оптической плотности и приготовлением фотометрируемого раствора. Исследование времени развития окраски представлено на рис. 74.

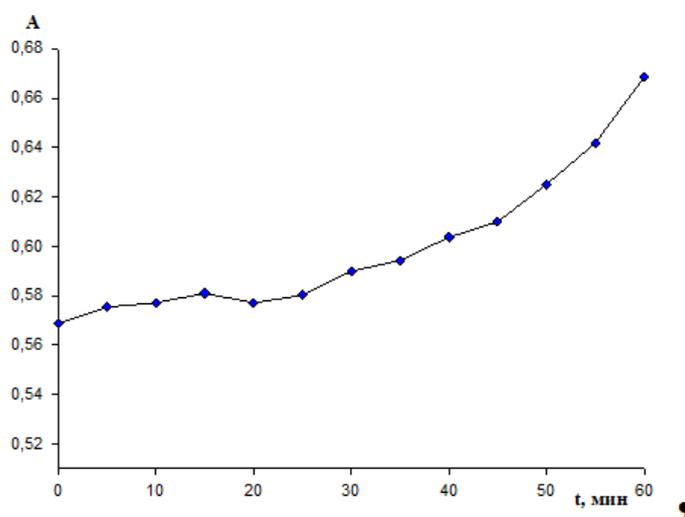


Рис. 74. Зависимость оптической плотности растворов от времени
 $C_{\text{Cu(II)}} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C_{\text{ГБСГ}} = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\lambda = 401$ нм; $l = 1,0$ см; $\text{pH} = 9,2$

Из рис. 74 видно, что комплексное соединение ГБСГ с ионами Cu(II) образуется сразу и окраска комплекса устойчива в течение 25–30 минут. По истечении этого времени оптическая плотность начинает возрастать, что возможно свидетельствует об образовании нового комплексного соединения с большим числом координированных лигандов.

Методика

В мерные колбы на 25,0 мл вводят 5,00 мл раствора исследуемого металла ($1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л), 5,0 мл требуемого буферного раствора, 5,00 мл раствора реагента ($1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и доводят дистиллированной водой до метки. Оптическую плотность окрашенных растворов замеряют на КФК-3-01, Юнико-1201 на фоне холостого опыта. Толщина кюветы 0,5 или 1,0 см. Данные заносят в таблицу (табл. 14). По полученным значениям выбирают необходимое для ком-

плексообразования время ($\tau_{онм}$), а также время, в течение которого устойчиво комплексное соединение.

Таблица 14

Зависимость комплексообразования от времени

τ , мин	0	5	10	20	30	40	60	90	120	сутки
A										

В) Зависимость комплексообразования от количества буферного раствора

Методика

В мерные колбы на 25,0 мл вносят 5,00 мл раствора соли металла ($1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л), переменное содержание буферного раствора с оптимальным значением pH (0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл), 5,00 мл раствора реагента ($1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л), доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Растворы выдерживают необходимое время для образования комплексного соединения. Замеряют оптическую плотность растворов при оптимальных для КС характеристиках – λ_{max} , $\tau_{онм}$ на фоне холостого опыта. Строят график зависимости $A \sim f(V_{буф. p-pa})$ и по графику выбирают оптимальный объем буферного раствора. ($V_{буф}$), который соответствует максимальному значению оптической плотности.

Г) Влияние избытка реагента

Количество реагента, необходимое для полного связывания анализируемого вещества, определяют по максимальному выходу продукта реакции, т.е. по максимальному светопоглощению. Для этого приготавливают серию растворов с постоянным содержанием определяемого вещества, но с переменным содержанием реагента. Затем измеряют оптические плотности этих растворов при оптимальных для КС характеристиках – λ_{max} , $pH_{онм}$, $\tau_{онм}$. и строят график зависимости оптической плотности от концентрации реагента (рис. 75). При образовании устойчивого КС на кривой $A \sim f(c_R)$ наблюдается резкий излом в точке насыщения, который и определяет оптимальное количество реагента, необходимое для максимального выхода продукта реакции. При образовании неустойчивого комплекса кривая насыщения не имеет резкого излома (плавный перегиб). В этом случае необходимо провести касательные к кривой насыщения; точка пересечения касательных определяет оптимальный объем фотометриче-

ского реагента (V_{opt}), необходимого для полного связывания ионов металла в комплекс.

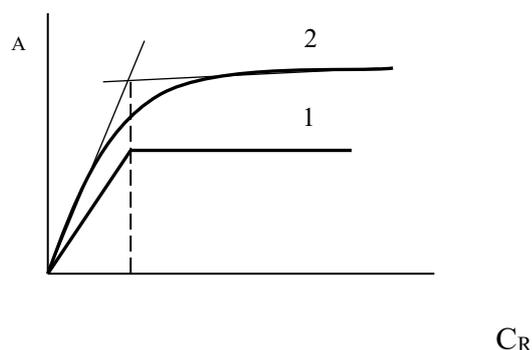


Рис. 75. Кривая насыщения: 1 – прочный комплекс, 2 – малопрочный комплекс

Методом Бабко по кривой насыщения рассчитывают истинный молярный коэффициент светопоглощения (раздел «Исследование состава комплексных соединений. Расчет констант устойчивости комплексов и коэффициентов молярного светопоглощения»).

Методика

В мерные колбы на 25,0 мл вносят 2,00 мл раствора соли металла ($1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л), добавляют оптимальный объем буферного раствора ($V_{буф}$) с оптимальным значением pH (pH_{opt}) и переменное количество раствора реагента ($1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) – 1,00; 2,00; 4,00; 6,00; 8,00; 10,00 мл, т.е. соотношения $[M^{n+}]:[R]$ будут соответственно равны 2:1, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Растворы выдерживают необходимое время для образования комплексного соединения (время развития окраски). Замеряют оптическую плотность растворов на фоне холостого опыта. Строят график зависимости $A \sim f(C_R)$. По полученным данным выбирают оптимальный объем реагента, необходимый для комплексообразования.

Д) Построение градуировочного графика

Методика

В выбранных оптимальных условиях (λ_{max} , pH_{opt} , $\tau_{опт}$, V_{opt} буферного раствора, V_{opt} реагента) строят градуировочный график. В ряд мерных колб на 25,0 мл вносят 0,05; 0,10; 0,25; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 3,00; 3,50; 4,00 мл раствора соли металла ($1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л), оптимальный объем буферного раствора с оптимальным значением pH , оптимальный объем реагента, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Растворы выдерживают не-

обходимое время для образования комплексного соединения (оптимальное время). Замеряют оптическую плотность растворов на фоне холостого опыта. Оптическая плотность фотометрируемых растворов должна находиться в интервале от 0,1 до 1,0 (при относительной погрешности < 5 %). Строят график зависимости $A \sim f(C_{Me}, \text{мкг}(мг)/25 \text{ мл})$. По градуировочному графику (рис. 76) устанавливают пределы выполнения закона Бугера–Ламберта–Бера и кажущийся молярный коэффициент светопоглощения.

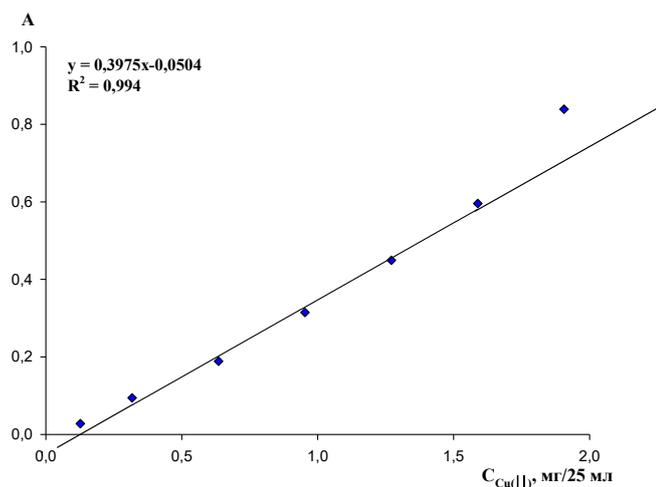


Рис. 76. Градуировочный график для определения Cu(II) с ГБСГ в аммиачной среде $C_{Cu(II)}^{исх} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; $C_{ГБСГ} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $\lambda = 401$ нм; $pH = 9,2$; $\tau = 30$ мин; $l = 1,0$ см

Закон Бугера–Ламберта–Бера выполняется в интервале от 0,13 до 1,59 мг Cu(II) в 25,0 мл раствора. Кажущийся молярный коэффициент светопоглощения составляет 327, что говорит о средней чувствительности данной спектрофотометрической реакции.

Е) Изучение влияния мешающих ионов

Методика

В мерную колбу на 25,0 мл вносят определенное количество раствора соли металла (выбираем точку градуировочного графика в интервале выполнения закона Бугера–Ламберт–Бера), добавляют оптимальный объем буферного раствора с оптимальным значением pH , оптимальное количество раствора реагента, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Растворы выдерживают необходимое время (оптимальное) для образования комплексного соединения. Замеряют оптическую плотность раствора на фоне холостого опыта; получают значение A_{Me} . В другую мерную колбу помимо основного металла, буферного раствора и реагента вводят мешающий ион металла, создавая соот-

ношение $[Me_{осн}]:[Me_{меш}]$, равные 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 8:1 и т.д. Замеряют оптические плотности полученных растворов – A_{Me+X} . Концентрацию c_{Me} (моль/л) определяют по градуировочному графику. При расчете относительной погрешности ($E_{отн.}, \%$) используем метод добавок:

$$\frac{A_{Me}}{A_{Me+X}} = \frac{c_{Me}}{c_{Me+X}}; \quad (148) \quad \Rightarrow c_{Me+X} = \frac{A_{Me+X}}{A_{Me}} \cdot c_{Me}; \quad (149)$$

$$c_{Me+X} = c_{практ} \quad c_{Me} = c_{теор.}; \quad (150)$$

$$E_{отн.}, \% = \frac{|c_{теор.} - c_{практ.}|}{c_{теор.}} \cdot 100\%. \quad (151)$$

Относительная ошибка спектрофотометрического определения не должна превышать 5 %. По полученным данным строим таблицу (табл. 15).

Например, при введении основного металла – 2,00 мл ($1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) концентрация после разбавления будет равна:

$$c_{Me} = \frac{2,00 \cdot 1,0 \cdot 10^{-3}}{25,0} = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

Таблица 15

Влияние мешающих ионов

Объем мешающего иона, мл	A_{Me+X}	c_{Me+X}	$E_{отн.}, \%$	$[Me_{осн.}]:[Me_{меш.}]$
2,00			60	1:1
1,00			20	2:1
0,50			10	4:1
0,25			4,5	8:1

Таким образом, начиная с соотношения $[Me_{осн.}]:[Me_{меш.}] = 8:1$, мешающий ион в наименьшей степени влияет на комплексообразование основного металла с фотометрическим реагентом (ошибка меньше 5 %).

Ж) Изучение состава комплекса (молярных соотношений ионов металла и реагента)

а) Метод изомолярных серий

Методика

В мерные колбы на 25,0 мл вносим раствор соли металла ($1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л), оптимальное количество буферного раствора с оптимальным значением pH и раствор реагента, создавая условия:

$$1) C_{Me}^{ucx.} = C_R^{ucx.} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = const,$$

2) растворы реагента и металла сливаем в антибатных соотношениях, создавая соотношения: 1:9; 2:8; 3:7; 4:6; 5:5; 6:4; 7:3; 8:2; 9:1.

При этом общий объем раствора должен сохраняться постоянным: $V_R + V_{Me} = 10,0 \text{ мл}$. Затем объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Полученные растворы фотометрируют на фоне холостого опыта в оптимальных условиях ($\lambda_{\text{макс}}$, $\tau_{\text{опт}}$). Строят график зависимости $A \sim f(V_R(V_{Me}))$ (рис. 77).

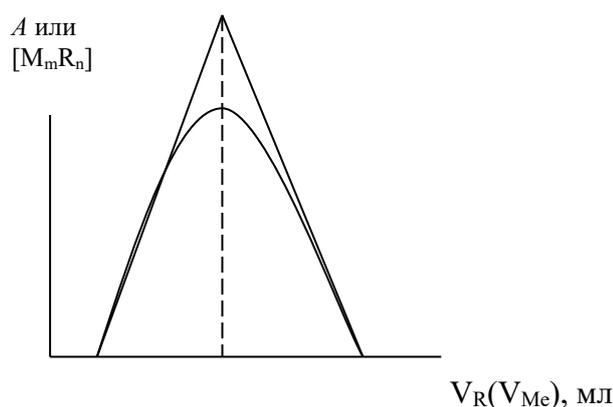


Рис. 77. Метод изомолярных серий

По графику определяют молярное соотношение компонентов $[Me^{n+}]:[R] = m:n$.

б) Метод насыщения

Методика

I способ: методика приготовления и фотометрирования растворов аналогичная как при изучении влияния избытка реагента. Строят график зависимости $A \sim f(C_R, \text{ моль/л})$. По графику находят соотношение $[Me]:[R] = m:n$.

II способ. В мерные колбы на 25,0 мл вводят ранее определенное оптимальное количество раствора реагента ($1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$) и создают переменную концентрацию металла, т.е. вводят 0,50; 1,00; 2,00; 2,50; 3,00; 3,50; 4,00; 5,00; 6,00; 7,00; 8,00; 9,00; 10,0 мл раствора соли металла ($1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$). Затем в колбы вносят оптимальное количество буферного раствора с оптимальным значением pH , объем доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Оптическую плотность замеряют на фоне холостого опыта в оптимальных условиях ($\lambda_{\text{макс}}$, $\tau_{\text{опт}}$). Строят график зависимости $A \sim f(V_{Me}, \text{ мл})$. По графику находят соотношение $[Me^{n+}]:[R] = m:n$.

в) метод Асмуса

Методика

В мерные колбы на 25,0 мл вводят 2,00 мл раствора соли металла ($1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л), оптимальное количество буферного раствора с оптимальным значением pH и создают переменную концентрацию реагента, вводят 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 мл раствора реагента ($1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Общий объем доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Оптическую плотность измеряют на фоне холостого опыта в оптимальных условиях ($\lambda_{\text{макс}}$, $\tau_{\text{опт}}$). Полученные результаты представлены в табл. 16:

Таблица 16

Метод Асмуса

V_R	A	l/A	$1/V_R^n$		
			$n=1$	$n=2$	$n=3$

По полученным данным строят график зависимости $1/V_R^n = f(l/A (1/m_A))$ (рис. 78). Значение n для комплекса MR_n будет таким, при котором соблюдается условие прямолинейности этой зависимости.

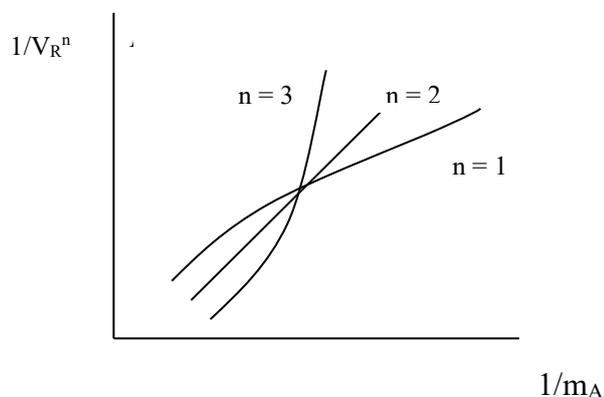


Рис. 78. Определение молярных соотношений $[Me^{n+}]:[R]$ методом Асмуса

3) Определение константы устойчивости комплекса по методу Бабко

Методика

В колбу на 25,0 мл вводят оптимальное количество металла, определенное по градуировочному графику (интервал линейности), оптимальный объем буферного раствора, стехиометрическое количество реагента (согласно установленному составу комплекса), доводят дистиллированной водой (буферным раствором) до метки и перемешивают. Замеряют оптическую плотность ком-

плексного соединения на фоне холостого опыта в оптимальных условиях ($\lambda_{\text{макс}}$, $\tau_{\text{онм}}$) и получают значение $-A$.

Приготовленный раствор комплексного соединения разбавляют в q раз. Например, при разбавлении в 2 и 4 раза (12,5 мл исходного раствора комплексного соединения и 6,25 мл соответственно) помещают в колбу на 25,0 мл, доводят дистиллированной водой или буферным раствором до метки, тщательно перемешивают. Фотометрируют полученные растворы и получают значения $-A_2$ и A_4 . При этом увеличивают толщину кюветы соответственно в 2 и 4 раза. По формуле (152) находят условную константу устойчивости комплекса:

$$\beta'_{MR_n} = \left(\frac{q^{1/(n+1)} - 1}{\Delta/100} \right)^{n+1} / (C_M^n \cdot n^n) \quad (152)$$

где q – разбавление; Δ – отклонение от основного закона светопоглощения ($\Delta = (A - q \cdot A_q) / A$); A_q – оптические плотности разбавленных растворов комплексных соединений (A_2 и A_4); c_M – концентрация ионов металлов после разбавления раствора; n – количество координированных лигандов, найденных методом молярных отношений.

Структура отчета по лабораторным работам

1. Название лабораторной работы.
2. Цель лабораторной работы.
3. Теоретические основы метода:
 - 1) сущность метода (указан способ определения концентрации, способ определения молярных соотношений и т.д.);
 - 2) основные расчетные формулы, положенные в основу спектрофотометрического исследования;
 - 3) уравнение спектрофотометрической реакции.
4. Реактивы и оборудование, используемые в ходе проведения работы.
5. Представление экспериментальных данных:
 - 1) алгоритм подготовки пробы к анализу;
 - 2) оформление таблицы измерений;
 - 3) экспериментальные данные.
6. Корректно представлены графические зависимости и правильно подписаны:
 - 1) построен спектр поглощения изучаемой системы;
 - 2) градуировочный график:
 - определение границ выполнения закона Бугера–Ламберта–Бера;

– расчет среднего молярного коэффициента поглощения;

– расчет относительной ошибки определения.

3) графические зависимости по определению оптимальных условий проведения спектрофотометрической реакции;

4) графические зависимости по определению молярных соотношений металла и реагента в комплексе и константы устойчивости комплекса.

7. Результаты вычислений:

1) указаны единицы измерений;

2) корректно округлены результаты измерений;

3) статистическая обработка результатов анализа.

8. Сделан соответствующий вывод по проделанной работе и корректно объяснен преподавателю изложенный материал.

Задачи по спектрофотометрическим методам анализа

1. Оптическая плотность раствора, содержащего 0,48 мг меди в 250,0 мл при толщине слоя кюветы 1,00 см, равна 0,140. Вычислить молярный коэффициент поглощения меди.

2. Молярный коэффициент поглощения комплекса бериллия с ацетилацетоном в хлороформе равен 31600. Определить процентное содержание бериллия в навеске 5,0000 г, растворенной в 250,0 мл, если оптическая плотность раствора (после соответствующей обработки) в кювете 1,00 см равна 0,474.

3. Определить молярный коэффициент поглощения окрашенного соединения, полученного при фотометрическом определении титана с хромотроповой кислотой, если оптическая плотность раствора, содержащего 125 мкг титана в 250,0 мл в кювете 1,00 см равна 0,520.

4. Навеску 1,3000 г сплава, содержащего медь, после растворения обработали аммиаком и получили 1000 мл окрашенного раствора, оптическая плотность которого при толщине слоя кюветы 1,00 см, равна 0,127, молярный коэффициент поглощения аммиаката меди равен 423. Определить процентное содержание меди в сплаве.

5. Для определения железа в промышленной воде из 100,0 мл воды после упаривания и обработки о-фенантролином было получено 25,0 мл окрашенного раствора. Оптическая плотность этого раствора при толщине слоя 1,00 см оказалась равной 0,460. Определить содержание железа в промышленной воде (в мг/л), если молярный коэффициент поглощения равен 1100.

6. Для определения меди в цветном сплаве из навески 0,3250 г после растворения и обработки аммиаком было получено 250,0 мл окрашенного раствора, оптическая плотность которого в кювете с толщиной слоя 2,00 см была 0,254. Определить содержание меди в сплаве (в %), если молярный коэффициент поглощения равен 423.

7. Определить оптическую плотность раствора, содержащего 0,0015 г иона MnO_4^- в 100,0 мл, если фотометрирование проводили в кювете с толщиной слоя 1,00 см и молярный коэффициент поглощения равен 2420.

8. Определить содержание азобензола (в мг/мл) в растворе, оптическая плотность которого равна 0,356 при фотометрировании в кювете с толщиной слоя 5,00 см и молярный коэффициент поглощения равен 1100. Молекулярная масса азобензола равна 182.

9. Чему равна толщина поглощающего слоя кюветы, если при фотометрировании в ней $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора алюминия с оксихинолином оптическая плотность была 0,836 и молярный коэффициент поглощения равен 6700.

10. Рассчитать минимальное определяемое количество (в мкг) железа (III) по реакции с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде при толщине поглощающего слоя 5,00 см и минимальном объеме окрашенного раствора 15,00 мл. Молярный коэффициент поглощения комплекса равен 4000. Минимальная оптическая плотность, измеряемая фотоэлектроколориметром, составляет 0,01.

11. Молярный коэффициент поглощения комплекса железа с сульфосалициловой кислотой равен 4000. Определить, какую навеску $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ надо растворить в 50,0 мл воды, чтобы из 5,00 мл этого раствора после соответствующей обработки и разбавления до 25,0 мл был получен окрашенный раствор, оптическая плотность которого в кювете с толщиной слоя 2,00 см была бы 1,50.

12. Для приготовления раствора сравнения 0,2580 г нитрата свинца растворили в 250,0 мл воды. После обработки 5,00 мл раствора дитизоном было получено 50,0 мл окрашенного раствора. Окрашенное соединение экстрагировали 10 мл хлороформа, и оптическая плотность хлороформного слоя оказалась 0,350. Навеску исследуемого сплава 1,0000 г растворили в кислоте и разбавили раствор водой до 100,0 мл. После обработки 10,0 мл этого раствора дитизоном было получено 25,0 мл окрашенного раствора. Окрашенное соединение экстрагировали 10 мл хлороформа, и оптическая плотность хлороформного слоя в той же кювете оказалась 0,140. Определить содержание свинца в сплаве (в %).

13. При определении ванадия по методу добавок навеску стали 0,5036 г перевели в раствор и его объем довели до 50,0 мл. В 2 мерные колбы на 50,0 мл отобрали аликвоты раствора по 20,0 мл. В одну из этих колб добавили стандартный раствор, содержащий 0,0030 г ванадия, затем в обе колбы пероксид водорода. Растворы в колбах довели до метки, профотометрировали и получили: $A_x=0,200$ и $A_{x+ст.}=0,480$. Рассчитать процентное содержание ванадия в стали.

14. При фотометрировании раствора сульфосалицилатного комплекса железа получили относительную оптическую плотность 0,290. Раствор сравнения содержал 0,0576 мг Fe в 50,0 мл, толщина кюветы 5,00 см. Определить концентрацию железа (в моль/л) в растворе, если молярный коэффициент поглощения равен 3000.

15. Предложена методика одновременного определения Co и Ni, основанного на поглощении соответствующих хинолиновых комплексов. При этом в максимуме поглощения молярные коэффициенты поглощения соответственно

равны при $\lambda=365$ нм $\varepsilon_{Co}=3500$, $\varepsilon_{Ni}=3200$; при $\lambda=700$ нм $\varepsilon_{Co}=430$, $\varepsilon_{Ni}=0$. Рассчитать концентрацию Co и Ni в растворах (в мг/мл), если:

а) $A_{365} = 0,724$, $A_{700} = 0,071$;

б) $A_{365} = 0,614$, $A_{700} = 0,074$;

в) $A_{365} = 0,693$, $A_{700} = 0,046$.

Кювета с толщиной поглощающего слоя 1,00 см.

16. 4,97 г нефти подвергли мокрому озолению и разбавили до 500,0 мл в мерной колбе. 5,00 мл раствора отобрали в мерную колбу емкостью 25,0 мл и после введения реагента довели до метки дистиллированной водой. Оптическая плотность этого раствора равна 0,358. Оптическая плотность раствора, приготовленного в тех же условиях, и содержащего 5,00 мл стандартного раствора кобальта ($T_{Co}=3,00$ мкг/мл), равна 0,510. Рассчитать процентное содержание кобальта в исходной пробе.

17. Навеску 1,0000 г металла, содержащего олово, растворили в кислоте и разбавили раствор водой до 100,0 мл. Из полученного раствора отобрали 5 проб по 10,0 мл, из них после обработки дитиолом получили по 25,0 мл окрашенных растворов, оптическая плотность которых была 0,320, 0,350, 0,300, 0,310, 0,330. Для приготовления стандартного раствора 1,0000 г металла, содержащего 4,56 % олова, растворили и обработали в тех же условиях. Оптическая плотность полученных растворов была 0,200, 0,230, 0,230, 0,210, 0,240. Определить процентное содержание олова в металле.

18. Для определения примеси алюминия в силикате магния навеску силиката магния 0,2000 г сплавляли с содой и после обработки кислотой довели объем раствора водой до 200,0 мл. 20,0 мл этого раствора после добавления алюминона довели до 50,0 мл. Оптические плотности этого раствора и раствора с добавкой 5,00 мл $5,0 \cdot 10^{-4}$ М раствора $AlCl_3$, измеренные относительно дистиллированной воды в кювете с толщиной слоя 2,00 см, были соответственно равны 0,250 и 0,550. Рассчитать процентное содержание алюминия в безводном силикате магния, если известно, что силикат содержит 5% H_2O .

19. Две таблетки витамина общей массой 6,08 г подвергли мокрому озолению для разрушения органического вещества, а затем раствор разбавили до 1,00 л в мерной колбе. Рассчитать среднюю массу железа в каждой таблетке, руководствуясь следующей информацией:

Объем разб. пробы, мл	Объем компонентов			
	Fe(III), 1мкг/мл	Реагент	H ₂ O	A
10,00	0,00	25,00	15,00	0,492
10,00	15,00	25,00	0,00	0,571

20. Растворы, содержащие вещества А и В, подчиняются закону Бугера–Ламберта–Бера в широкой области концентраций. Известно, что при $\lambda=440$ нм $\varepsilon_A=955$, $\varepsilon_B=0,00$; при $\lambda=540$ нм $\varepsilon_A=574$, $\varepsilon_B=428$; при $\lambda=600$ нм $\varepsilon_A=167$, $\varepsilon_B=1178$.

а) Оптическая плотность раствора, содержащего оба соединения, при 540 нм в кювете с $l = 1,00$ см равна 0,360. Какова концентрация вещества В в этом растворе, если $C_A = 5,00 \cdot 10^{-4}$ М?

б) Оптическая плотность раствора, содержащего оба соединения, при 440 нм и 600 нм в кювете с толщиной слоя 1,00 см равна 0,510. Рассчитать концентрации А и В.

21. Пропускание раствора с концентрацией вещества А 3,75 мг в 100,0 мл ($M_r(A) = 100$), измеренное при 480 нм в кювете с толщиной слоя 2,00 см, равно 39,6%. Рассчитать молярный коэффициент поглощения этого вещества.

22. Молярный коэффициент поглощения комплекса висмута (III) с тио-мочевинной равен $9,3 \cdot 10^3$ при 470 нм.

а) Какова оптическая плотность $6,2 \cdot 10^{-5}$ М раствора комплекса, измеренная в кювете с $l = 1,00$ см?

б) Каково пропускание этого раствора в %?

в) Какова должна быть концентрация комплекса в растворе, чтобы оптическая плотность равнялась найденной в п. а) при толщине слоя 5,00 см?

23. Цинк (II) с лигандом образует продукт, сильно поглощающий при 600 нм. Оптическая плотность раствора, содержащего $1,60 \cdot 10^{-4}$ М цинка, равна 0,464 ($l = 1,00$ см). Рассчитать:

а) пропускание этого раствора в %;

б) толщину слоя, необходимую для уравнивания оптической плотности раствора (а) с оптической плотностью раствора с концентрацией комплекса $4,00 \cdot 10^{-4}$ М и толщиной слоя 3,00 см.

24. Для определения фосфора методом градуировочного графика приготовили раствор 0,2500 г Na_2HPO_4 в 100,0 мл воды. Отобрали указанные ниже объемы этого раствора и после соответствующей обработки разбавили водой до 25,0 мл. При фотометрировании их были получены следующие результаты:

$V_{\text{ст.}}$, мл	5,00	10,00	15,00	20,00
$A_{\text{ст.}}$	0,080	0,165	0,245	0,325

Навеску металла 0,5000 г растворили в объеме 100,0 мл, оптическая плотность раствора оказалась равной 0,160. Определить массовую долю фосфора в навеске (%).

25. В две мерные колбы вместимостью 50,0 мл поместили по 10,0 мл сточной воды. В первую колбу добавили 5,00 мл стандартного раствора с титром по железу (Ш), равным 0,0013 г/мл. Затем в обе колбы ввели реактивы для получения светопоглощающих частиц и разбавили водой до метки. При фотометрировании получили следующие данные: оптическая плотность раствора из первой колбы равна 0,540, оптическая плотность раствора из второй колбы равна 0,360. Определить концентрацию (г/л) железа в сточной воде.

26. Для построения градуировочного графика при определении никеля растворили 550 мг сульфата никеля, содержащего 15,5% кристаллизационной и гигроскопической воды, в мерной колбе на 250,0 мл. Указанные ниже объемы этого раствора после добавления необходимых реактивов были доведены водой до 25,0 мл, и измерена их оптическая плотность. Получены следующие результаты:

$V_{\text{ст.}}$, мл	2,50	5,00	7,50	10,00	12,50
$A_{\text{ст.}}$	0,140	0,270	0,420	0,560	0,710

Навеску анализируемого металла 0,7500 г растворили в 25,0 мл кислоты, 5,00 мл полученного раствора после обработки реактивами разбавили водой до 50,0 мл. Определить массовую долю никеля в металле (%), если оптическая плотность приготовленного раствора равна 0,610.

27. Содержание антрацена в растворе определили по собственному поглощению при $\lambda=253$ нм. Относительная оптическая плотность стандартного раствора, содержащего 35,0 мг/л антрацена, равна 0,410. У исследуемого раствора эта величина 0,390. В кювете сравнения в обоих случаях был раствор с содержанием антрацена 30,0 мг/л. Вычислить концентрацию (мг/л) антрацена в растворе.

28. Из 250,0 мл сточной воды отогнали анилин с водяным паром, и отгон выпарили досуха в присутствии кислоты, остаток растворили в 5,00 мл буферного раствора с рН 3,5. Аликвоту 2,00 мл полученного раствора экстрагировали 4,0 мл хлороформа в присутствии бромкрезолового пурпурового и измерили

оптическую плотность органического слоя. Оптическая плотность составила – 0,130. Для построения градуировочного графика воспользовались стандартным раствором, содержащим 0,30 г/л анилина. Для этого 10,0 мл его разбавили до 500,0 мл водой, отобрали четыре пробы по $V_{ст.}$ мл, каждую упарили досуха, остаток растворили в 20,0 мл того же буферного раствора. 2,00 мл полученного раствора экстрагировали и измерили $A_{ст.}$ аналогично исследуемым пробам:

$V_{ст.}$, мл	5,00	10,00	15,00	20,00
$A_{ст.}$	0,080	0,165	0,245	0,325

Вычислить концентрацию анилина (мкг/л) в сточных водах.

Ответы к задачам

1. 4666, 2. $6,75 \cdot 10^{-4}\%$, 3. 49904, 4. 1,48%, 5. 5,87 мг/л, 6. 1,47%, 7. 0,305, 8. $1,18 \cdot 10^{-2}$ мг/мл, 9. 0,5 см, 10. 0,42 мкг, 11. 13,17 мг, 12. 1,28%, 13. 1,06%, 14. $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 15. а) $2,7 \cdot 10^{-3}$ мг/мл, б) $1,01 \cdot 10^{-2}$ мг/мл, $2,2 \cdot 10^{-4}$ мг/мл, в) $6,31 \cdot 10^{-3}$ мг/мл, $5,9 \cdot 10^{-3}$ мг/мл, 16. 0,0235%, 17. 6,63%, 18. 0,3%, 19. 4,67 мг, 20. а) $1,75 \cdot 10^{-4}$ моль/л, б) $5,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $3,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л, 21. 536, 22. а) 0,577, б) 26,5%, в) $1,24 \cdot 10^{-5}$ моль/л, 23. а) 34,36%, б) 7,5 см; 24. 0,34 %; 25. $6,5 \cdot 10^{-2}$ г/л; 26. 13,26 %; 27. 0,348 мг/л; 28. 47 мкг/л.

Контрольные вопросы по дисциплине «Спектрофотометрические методы анализа»

1. Характеристики электромагнитного излучения. Волновые и корпускулярные свойства электромагнитного излучения.
2. Укажите диапазон электромагнитного излучения, используемый в молекулярно-абсорбционном анализе. Какие процессы происходят в веществе при облучении его излучением данного диапазона длин волн?
3. Взаимодействие вещества с электромагнитным излучением. Типы электронных переходов ($\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $d \rightarrow d^*$, $f \rightarrow f^*$).
4. Спектры поглощения молекул. Причины избирательного поглощения молекул. Понятие об изобестической точке.
5. Хромофоры и ауксохромы в органических соединениях. Батохромный и гипсохромный сдвиги.
6. Причины, обуславливающие окраску неорганических соединений. Комплексы d- и f-элементов. Действие поля лигандов. Комплексы с переносом заряда.
7. Понятие спектрофотометрической реакции. Требования к реакциям. Прямое и косвенное фотометрическое определение. Примеры.
8. Типы окрашенных систем. Комплексы с неорганическими лигандами. Комплексные соединения, образуемые в результате ОВР.
9. Типы окрашенных систем. Комплексы с органическими лигандами. Органические соединения, получаемые при реакциях синтеза с участием определяемого компонента.
10. Типы окрашенных систем. Труднорастворимые соединения адсорбционного характера. Соединения, получаемые в результате «усилительных реакций». Смешанные комплексные соединения.
11. Влияние концентрации ионов $[H^+]$ на спектрофотометрическое определение.
12. Приведите классификацию методов анализа, основанных на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом.
13. Сформулируйте понятия об оптической плотности и пропускании. Определите пределы изменения этих величин.
14. Нарисуйте баланс светового потока, взаимодействующего с раствором светопоглощающего вещества.

15. Сформулируйте основной закон светопоглощения и запишите его математическое выражение. Основные фотометрические величины; их зависимость от различных факторов (графическое представление).

16. Поясните физические причины отклонения от основного закона поглощения излучения при светопоглощении растворов.

17. Приведите химические факторы, вызывающие отклонение от основного закона при светопоглощении растворов.

18. Опишите молярный коэффициент светопоглощения как количественную характеристику вероятности электронного перехода. Его физический смысл. Кажущийся и истинный молярный коэффициент светопоглощения.

19. Абсолютные методы определения концентрации вещества (расчет по ϵ , методы сравнения, градуировочного графика, добавок). Их преимущества и недостатки.

20. Использование дифференциального метода определения концентрации вещества. Настройка шкалы прибора. Способ предельной точности.

21. Использование дифференциального метода определения концентрации вещества. Выбор раствора сравнения. Метод отношения пропусканий. Фактор пересчета. Двустороннее (полное) дифференцирование.

22. Производная спектрофотометрия. Спектрофотометрический анализ по спектрам отражения.

23. Фотометрическое титрование без индикатора. Фотометрическое титрование с индикатором. Преимущества фотометрического титрования.

24. Анализ многокомпонентных смесей. Сформулируйте закон аддитивности оптической плотности и его применение для анализа многокомпонентных смесей.

25. Способы устранения влияния мешающих ионов, связанные с отделением мешающих ионов. Экстракционные методы.

26. Способы устранения влияния мешающих ионов, связанные с отделением мешающих ионов. Осаждение и соосаждение. Сорбционные методы.

27. Причины влияния посторонних катионов и анионов на фотометрические определения. Методы устранения данного влияния без отделения мешающих ионов.

28. Спектрофотометрический анализ растворов окрашенных соединений. Методы определения состава окрашенного комплексного соединения (изомолярных серий и сдвига равновесия).

29. Спектрофотометрический анализ растворов окрашенных соединений. Методы определения состава окрашенного комплексного соединения (насыщения и Асмуса).

30. Определение константы устойчивости и коэффициента молярного светопоглощения комплексного соединения методом разбавления Бабко.

31. Определение константы устойчивости и коэффициента молярного светопоглощения комплексного соединения методами изомолярных серий и насыщения.

32. Аналитические и метрологические характеристики фотометрических методов анализа.

33. Представьте различия между колориметрическими и спектрофотометрическими методами определения концентрации элемента в растворе. Какой из этих методов предпочтительнее для определения перманганата калия, находящегося в смеси с дихроматом калия, и почему?

34. Докажите на примере, что немонохроматичность поглощаемого излучения вызывает отклонение от основного закона поглощения излучения веществом.

35. Как выбрать светофильтр при фотоколориметрических измерениях?

36. Сформулируйте понятие о растворах сравнения и их использовании в спектрофотометрии.

37. Изложите способы определения концентрации в спектрофотометрии.

38. Опишите погрешности абсорбционного спектрального анализа.

39. Приведите достоинства и недостатки метода градуировочного графика при определении концентрации вещества в анализируемых однотипных и разнотипных материалах.

40. Раскройте сущность метода сравнения при определении концентрации вещества в растворе.

41. Объясните, как вычислить определяемый минимум окрашенного соединения при работе на определенном типе приборов.

42. Изложите методы определения концентраций в фотометрическом анализе. Какими преимуществами они обладают в сравнении друг с другом?

43. Классификация спектральных приборов. Приведите типы приборов, используемые для измерения оптической плотности растворов. Одно- и двухлучевые приборы. Принципиальные схемы абсорбционных приборов.

44. Опишите основные узлы блок-схемы для проведения молекулярного абсорбционного анализа. Источники излучений для работы в различных областях спектра.

45. Монохроматизация излучения. Светофильтры и монохроматоры. Выбор светофильтра.

46. Кюветы. Типы кювет. Материал кювет. Выбор кювет для анализа. Приемники излучения. Детекторы. Фотоэлементы.

47. Как выбрать оптимальную длину волны для проведения фотометрического анализа?

48. Укажите величины, характеризующие прохождение излучения через вещество.

49. Пути повышения чувствительности спектрофотометрических методов.

50. Схема исследования органического соединения как возможного реагента для фотометрического определения неорганического иона.

Список используемой литературы

1. *Кристиан Г.* Аналитическая химия: в 2 т. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012.
2. *Отто М.* Современные методы аналитической химии. М.: Техносфера, 2008. 544 с.
3. *Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: в 2 т. /* под ред. А.А. Ищенко. М.: Академия, 2012.
4. *Основы аналитической химии: в 2 кн. /* под ред. Ю. А. Золотова. М.: Высшая школа, 2004.
5. *Харитонов Ю. А., Джабаров Д. Н., Григорьева В. Ю.* Аналитическая химия. Количественный анализ, физико-химические методы анализа: практикум. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2012. 386 с.
6. *Молекулярно-абсорбционный анализ: учеб. пособие /* Л. В. Холевинская, Н. А. Желонкин, В. И. Кочеров и др. Свердловск: УПИ, 1988. 84 с.
7. *Васильев В.Н.* Теоретические основы физико-химических методов анализа. М.: Высшая школа, 1979. 184 с.
8. *Скуг Д., Уэст Д.* Основы аналитической химии: в 2 т. М.: Мир, 1979. Т. 2. 440 с.
9. *Юинг Г.* Инструментальные методы химического анализа. М.: Мир, 1989. 609 с.
10. *Грибов Л.А., Муштахова С.П.* Квантовая химия: учебник. М.: Гардарики, 1999. 392 с.
11. *Цирельсон В.Г.* Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела: учеб. пособие. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. 520 с.
12. *Смагунова А.Н., Карпукова О.М.* Методы математической статистики в аналитической химии. Ростов н/Д: Феникс, 2012. 352 с.
13. *Саввин С.Б., Кузин Э.М.* Электронные спектры и структура органических реагентов. М.: Наука, 1974. 280 с.
14. *Бабко А.К., Пилипенко А.Т.* Фотометрический анализ. Общие сведения и аппаратура. М.: Химия, 1968. 388 с.
15. *Барковский В.Ф., Ганопольский В.И.* Дифференциальный спектрофотометрический анализ. М.: Химия, 1969. 168 с.
16. *Химические методы анализа органических веществ: учеб.-метод. пособие /* Е.В. Черданцева, М.В. Зыскин, И.В. Гейде и др. Екатеринбург: УрФУ, 2012. 105 с.

17. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии: справ. изд. М.: ИД «Альянс», 2007. 448 с.

18. *Булатов М.И., Калинин И.П.* Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. 5-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1986. 432 с.

19. *Пешкова В.М., Громова М.Н.* Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. М.: Высшая школа, 1976. 460 с.

20. *Бех М., Надьял И.* Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. 411 с.

Учебное издание

Ельчищева Юлия Борисовна

Спектрофотометрические методы анализа

Учебное пособие

Редактор *Е.В. Шумилова*

Корректор *Е.В. Пирожкова*

Компьютерная верстка: *Ю.Б. Ельчищева*

Объем данных 4,91 Мб

Подписано к использованию 05.06.2023

Размещено в открытом доступе

на сайте www.psu.ru

в разделе НАУКА / Электронные публикации
и в электронной мультимедийной библиотеке ELiS

Управление издательской деятельности
Пермского государственного
национального исследовательского университета
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15