***Оптические методы анализа.***

Оптические методы анализа для качественного и количественного определения веществ используют их взаимодействие со светом. Известно, что свет это электромагнитные колебания разной частоты, чем больше частота электромагнитного излучения, тем больше его энергия. Для аналитических целей используется практически весь спектр электромагнитного излучения: от излучений очень высоких энергий

(γ-излучение) в рентгеноструктурном анализе (РСА) до радиоволн метрового диапазона в ЯМР- и ЭПР-спектрах.

 Наиболее распространены (и наиболее дёшевы) в аналитической практике ИК-, УФ спектроскопия и спектроскопия в видимой области (фотокалометрия). Электромагнитные волны, как и любой аналитический сигнал характеризуется качественным (частота) и количественным (интенсивность) параметрами.

***Электронные абсорбционные спектры поглощения.***

Электронные абсорбционные спектры поглощения или ультрафиолетовые спектры (УФ спектры) исторически являются одним из самых давних и самых распространённых физико-химических методов исследования и определения химических соединений. Приставка «ультра»-, т. е. сверх- означает, что используется излучение, которое по энергии превышает видимый фиолетовый свет:

|  |
| --- |
| ← Красн.,Оран.,Желт.,Зелён.,Голуб., Син., Фиол. → |

На схеме между стрелками представлено излучение, которое определяет видимый свет, энергия излучения увеличивается слева направо. Излучение правее фиолетового цвета называется ультрафиолетовым излучением, источники такого излучения и применяются в УФ спектрометрах, излучение левее видимого красного цвета (по энергии меньшее) называется инфракрасным излучением, источники такого излучения используются в инфракрасных спектрометрах (ИК спектрометрах). Видимая область также используется в анализе и называется фотометрия и применяется для исследования и определения окрашенных соединений.

 ***Основной закон светопоглощения.*** Атом, ион, радикал, молекула, поглощая квант света, переходит в более высокое (возбуждённое) энергетическое состояние. Обычно это бывает переход с основного, невозбуждённого уровня на первый возбуждённый уровень. Вследствие поглощения излучения при прохождении его через слой вещества интенсивность излучения уменьшается и тем больше, чем больше концентрация вещества.

 Закон Бугера – Ламберта – Бера (основной закон светопоглощения) связывает уменьшение интенсивности света, прошедшего через слой светопоглощающего вещества, с концентрацией вещества и толщиной поглощающего слоя. Чтобы учесть потери света на отражение и рассеяние, сравнивают интенсивности света, прошедшего через исследуемый раствор и растворитель (кювету сравнения, рис. 5.1). При одинаковой толщине слоя в кюветах

из одинакового материала, содержащих один и тот же растворитель, потери на отражение света будут примерно одинаковы у обоих пучков и уменьшение интенсивности света будет зависеть от концентрации вещества.

 Уменьшение интенсивности света, прошедшего через раствор, характеризуется *коэффициентом пропускания* (или просто *пропусканием*) *Т*:

|  |
| --- |
| *Т = I /I*0, |

где *I* и *I*0 - соответственно интенсивности света, прошедшего через раствор и растворитель.

 Взятый с обратным знаком логарифм *Т* называется *оптической плотнностью А*:

|  |
| --- |
| . |

|  |
| --- |
|  |
| **Рис. 5.1.** Прохождение света через окрашенный раствор и растворитель |

 Уменьшение интенсивности света при прохождении его через раствор подчиняется закону Бугера – Ламберта – Бера (см. выше):

|  |
| --- |
| *I = I0* . 10-*εlc*, |

или

|  |
| --- |
|  *I / I*0 = 10*-εlc*, |

или

|  |  |
| --- | --- |
| *-lgТ = А = -εlc*, | (5.1) |

где *ε* – *молярный коэффициент поглощения*; *l* – толщина светопоглощающего слоя; *с* – концентрация раствора.

 Физический смысл *ε* становится понятным, если принять *l* = 1см и *с* = 1 моль/л, тогда *А* = *ε*. Следовательно, молярный коэффициент поглощения равен оптической плотности одномолярного раствора при толщине слоя 1 см.

 ***Ограничения и условия применимости закона Бугера – Ламберта - Бера*.**

В соответствии с уравнением (5.1) зависимость оптической плотности от концентрации графически выражается прямой, выходящей из начала координат. Опыт показывает, однако, что линейная зависимость соблюдается не всегда. При практическом применении закона Бугера – Ламберта – Бера необходимо учитывать следующие ограничения:

 1) Закон справедлив для *монохроматческого* света, т. е. для какой-либо одной (отсюда *моно*) длины волны. Чтобы учесть это ограничение, в уравнение (5.1) вводят индекс *λ*, которым в электронной спектроскопии обозначается длина волны, при которой происходит поглощение света:

|  |  |
| --- | --- |
| *Аλ = ελlc*. | (5.2) |

Здесь индекс *λ* указывает, что величины *A* и *ε* относятся к монохроматическому излучению с длиной волны *λ*.

 2) Коэффициент *ε* в уравнении (5.1) зависит от *показателя преломления среды.*

 Более точное уравнение закона Бугера – Ламберта – Бера имеет вид:

|  |
| --- |
| , |

где *n* – показатель преломления.

Если концентрация раствора сравнительно невелика, его показатель преломления остаётся таким же, каким он был у чистого растворителя, и отклонений от закона по этой причине не наблюдается.

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

 3) Температура при измерениях должна оставаться постоянной.

 4) Пучок света должен быть параллельным.

5) Уравнение (5.1) соблюдается только для систем, в которых светопоглощающими центрами являются частицы лишь одного сорта. Если при изменении концентрации будет изменятся природа частиц, например, в результате кислотно-основного взаимодействия, то зависимость *А* от *с* не будет, в общем случае, линейной, т. к. молярные коэффициенты у реагентов и продуктов реакции, как правило, разные.

 6) Интенсивность рассеянного света, возникающего в оптической системе прибора, должна быть сведена к минимуму.

***Вид спектров поглощения.***

 Свет поглощается раствором избирательно: при некоторых длинах волн светопоглощение происходит интенсивно, а при некоторых свет не поглощается. Интенсивно поглощаются кванты света, энергия которых *hν* точно равна разнице энергий между соответствующими энергетическими уровнями и вероятность такого возбуждения отлична от нуля или, как говорят спектроскописты, переход является разрешённым. Молярный коэффициент поглощения при этих длинах волн или частотах достигает очень большой величины иногда 10 000 – 100 000 моль/л.см.

 Обычно спектр выражают в виде графической зависимости оптической плотности *А* или молярного коэффициента поглощения *ε* от частоты *ν* или длины волны *λ* падающего света. Иногда удобно вместо *А* или *λ* использовать их логарифмы.

|  |
| --- |
| Распределение по частотам (или по длинам волн) значений молярного коэффициента поглощения называется спектром поглощения. |

 На рис. (5.2) – (5.4) изображена полоса поглощения в координатах

 *lgε – ν* и *lgε – λ*.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  |  |
| **Рис. 5.2.** Полоса поглощения | **Рис. 5.3.** Зависимость*lgA* от *λ*:*1 – раствор концентрации с в кювете толщиной l(см);**2 – раствор концентрации 1/4c или в кювете* | **Рис. 5.4. З**ависимость *А* от *λ**1 – раствор концентрации с в кювете толщиной l(см);**2 – раствор концентрации 1/4c или в кювете толщиной ¼(см)* |

На рисунках изображена отдельная полоса, реальный спектр состоит из нескольких таких перекрывающихся полос. На рис. 5.2 указаны качественная характеристика (частота в максимуме поглощения) и количественная – *lgε*)*.* Концентрация вещества при соблюдении закона Бугера – Ламберта - Бера пропорциональна площади описываемой кривой в координатах *lgε – ν,* т. е. . Вычисление этого интеграла при отсутствии компьютеров представляло собой довольно трудоёмкую задачу. В современных приборах, оснащённых компьютерами, это не представляет никаких проблем. Важной аналитической характеристикой полосы, которая используется для упрощённого вычисления интеграла поглощения является также полуширина полосы поглощения  (рис. 5.2).

На рис. (5.3) и (5.4) показано как концентрация анализируемого раствора и ширина кюветы т. е. толщина светопоглощающего слоя влияют на общий вид спектра.

 *Чувствительность метода.* При прочих равных условиях чувствительность метода абсорбционной спектроскопии определяется величиной молярного коэффициента поглощения. При очень больших *ε* метод может использоваться даже для определения следов веществ (менее 10-3%).