***Фотометрические измерения.***

Фотометрией обычно называют электронную спектроскопию в видимой области, т. е. спектральное исследование окрашенных или изменяющих свою окраску в процессе реакций соединений. Фотометрические измерения возможны для таких соединений, у которых энергетические электронные уровни расположены настолько близко, что для возбуждения достаточно излучения с энергией видимой области спектра.

***Оптимальные условия для фотометрического анализа.*** В уравнение основного закона светопоглощения входит концентрация окрашенного (в общем случае светопоглощающего) соединения, поэтому превращение определяемого компонента в такое соединение является важнейшей операцией фотометрии. Окрашенные соединения в растворе получаются в результате, главным образом, реакций окисления – восстановления и комлексообразования. Важно, чтобы такие реакции проходили полностью и до конца.

Для фотометрического определения важно выбрать аналитическую длину волны. Аналитическую длину волны обычно выбирают в максимуме полосы поглощения. Идеальной полосой для этой цели является, неперекрывающаяся с другими полосами, полоса высокой интенсивности. Например, при ε = 103 минимальная определяемая концентрация цветного соединения ~ 10-5 моль/л.

Толщина поглощающего слоя. Уравнение закона Бугера – Ламберта – Бера показывает, что чем больше толщина слоя, тем больше оптическая плотность и, следовательно, тем более чувствительным будет определение при прочих равных условиях. Однако с увеличением толщины слоя (длины оптического пути) возрастают потери на рассеяние света, особенно при работе с растворами. Кюветы с толщиной слоя больше, чем 5 см для фотометрии обычно не применяются.

***Метод градуировочного графика.*** В соответствии с законом Бугера – Лаберта – Бера график в координатах оптическая плотность – концентрация должен быть линеен и прямая должна проходить через начало координат. Для построения такого графика достаточно, вообще говоря, одной экспериментальной точки. Однако, градуировочный график обычно строят не менее, чем по трём точкам, что повышает точность и надёжность определения. При нарушении линейной зависимости *А* от *с*, число точек на графике должно быть увеличено. Применение градуировочного графика является наиболее распространённым т точным методом фотометрических измерений. Основные ограничения связаны с трудностями приготовления эталонных растворов и учётом влияния так называемых третьих компонентов, т. е. компонентов, которые находятся в пробе, сами не определяются, но на результат влияют.

***Метод молярного коэффициента поглощения****.* При работе по этому методу определяют оптическую плотность нескольких стандартных растворов (*А*ст), для каждого раствора рассчитывают *ε = А*ст/(*lc*ст) и полученное значение *ε* усредняют. Затем измеряют оптическую плотность анализируемого раствора (*Ах*) и рассчитывают концентрацию *сх* по формуле

|  |
| --- |
| *сх = Ах/*(*εl*). |

Ограничением метода является обязательное подчинение анализируемой системы закону Бугера – Ламберта – Бера, по крайней мере, в области исследуемых концентраций.

***Фотометрическое титрование****.* В методе фотометрического титрования точка эквивалентности определяется с помощью фотометрических определений. Входе такого титрования изменяется светопоглощение раствора. Естественно, реализация этого метода возможна, если имеется подходящий индикатор или хотя бы один из компонентов поглощает свет в нужной области. Например, при титровании железа(II) дихроматом кривая фотометрического титрования имеет вид, изображённый на рис. 5.5. До точки эквивалентости (т. э.) оптическая плотность раствора практически не меняется, а после точки эквивалентности она линейно возрастает пропорционально объёму добавленного дихромата. Точку эквивалентности находят графически. Для этого достаточно иметь несколько точек, характеризующих недотитрованный раствор, и несколько точек для перетитрованного раствора.

|  |
| --- |
|  |
| **Рис. 5.5.** Кривая фотометрического титрования железа(II)  дихроматом |

При титровании разбавленных или слабоокрашенных растворов кривая не имеет резкого минимума. Для нахождения точки эквивалентности в таких системах приходится применять более сложные графические построения или специальную математическую обработку.

Основным достоинством метода фотометрического титрования является возможность анализа слабоокрашенных и разбавленных растворов, которые часто невозможно оттитровать другими методами.