

**Калинкин И.П., Булатов М.И**

**Практическое руководство по  
фотометрическим методам  
анализа**

**Москва  
«Книга по Требованию»**

УДК 51  
ББК 22.1  
К17

К17 **Калинкин И.П.**  
Практическое руководство по фотометрическим методам анализа / Калинкин И.П., Булатов М.И – М.: Книга по Требованию, 2013. – 432 с.

**ISBN 978-5-458-31327-8**

В пятом издании (4-е изд. вышло в 1976 г.) обновлен и переработан материал, посвященный чувствительности фотометрических определений, аппаратурному оформлению методов и расчётам. Описаны условия фотометрического определения веществ, аппаратура и методы измерения светопоглощения растворов в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Специальные главы посвящены метрологическим характеристикам и математической обработке экспериментальных данных. Предназначена работникам исследовательских и заводских химических лабораторий. Полезна также студентам и преподавателям химико-аналитических специальностей вузов.

**ISBN 978-5-458-31327-8**

© Издание на русском языке, оформление  
«YOYO Media», 2013

© Издание на русском языке, оцифровка,  
«Книга по Требованию», 2013

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.



Серия Книжный Ренессанс

[www.samizday.ru/reprint](http://www.samizday.ru/reprint)



- $K^H, \beta^H$  — константы протонирования  
 $K_D$  — константа распределения (в экстракции)  
 $K_{экс}$  — константа экстракции  
 $K_w^\circ$  — ионное произведение воды  
 $K_S$  — произведение растворимости  
 $L$  — лиганд, комплексующий реагент  
 $L, Y$  — маскирующий реагент  
 $M$  — определяемый ион металла  
 $m$  — определяемый минимум  
 $\bar{n}$  — среднее координационное число лигандов (лигандное число, функция образования)  
 $pH_{1/2}$  — значение рН полувыделения (в экстракции)  
 $r$  — отношение объема органической фазы к водной  
 $S$  — растворимость осадка, моль/л  
 $S_{A/B}$  — фактор разделения (в экстракции)  
 $S'_{A/B}$  — фактор обогащения (в экстракции)  
 $s$  — эффективное сечение кюветы, см<sup>2</sup>  
 $s_A$  — стандартное отклонение оптической плотности  
 $T$  — пропускание, %  
 $t$  — температура, °С  
 $V$  — объем органической фазы  
 $W$  — объем водной фазы  
 $Z_i$  — заряд иона  
 $\alpha$  — мольная доля конкретной формы компонента  
 $\alpha_q$  — функция распределения  
 $1/\alpha_M$  — функция закомплексованности  
 $\beta_{n,m}$  — константа образования (устойчивости) полиядерного комплекса  $M_m L_n$   
 $\beta_1^\circ, \beta_2^\circ, \dots, \beta_1, \beta_2 \dots$  — полные константы устойчивости  
 $\Delta$  — ошибка определения (титрования), %  
 $\Delta pM, \Delta pH$  — разность величин рМ, рН в конце титрования и в точке эквивалентности  
 $\delta$  — степень диссоциации комплекса  
 $\epsilon_\lambda$  — молярный коэффициент поглощения (молярный показатель поглощения), л/(моль·см)

Примечание. Обозначения  $\beta, K, C, [c], \alpha, D$  в тексте снабжены нижними индексами, показывающими вид частиц или равновесий, к которым они относятся (например,  $C_M, C_R, \beta_{MR_n}, D_R$  и т. д.).

## ВВЕДЕНИЕ

Методы анализа, основанные на поглощении световой энергии атомами и молекулами анализируемых веществ, представляют обширную группу абсорбционных оптических методов, получивших очень широкое распространение как на промышленных предприятиях, так и в научно-исследовательских лабораториях. При поглощении света атомы и молекулы поглощающих веществ переходят в новое, энергетически возбужденное состояние. Избыточная энергия атомов и молекул в одних случаях расходуется на повышение их поступательной, вращательной или колебательной энергии, в других — выделяется в виде вторичного излучения или расходуется на фотохимические реакции. В зависимости от вида поглощающих частиц и способа трансформирования избыточной энергии возбуждения различают:

1. Атомно-абсорбционный анализ, основанный на поглощении световой энергии атомами анализируемых веществ.

2. Молекулярный абсорбционный анализ, т. е. анализ по поглощению света молекулами анализируемого вещества и сложными ионами в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра (спектрофотометрия, фотоколориметрия, ИК-спектроскопия).

3. Анализ по поглощению и рассеянию световой энергии взвешенными частицами анализируемого вещества (турбидиметрия, нефелометрия).

4. Люминесцентный (флуориметрический) анализ, основанный на измерении излучения, возникающего в результате выделения избытка энергии возбужденными молекулами анализируемого вещества.

Все эти методы иногда объединяют в одну группу спектроскопических [15] или спектроскопических [18] методов анализа, хотя они и имеют существенные различия. Фотоколориметрия и спектрофотометрия основаны на взаимодействии излучения с однородными системами, и их обычно объединяют в одну группу фотометрических методов анализа\*.

---

\* В данном руководстве термин «фотометрический анализ» относится только к фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа.

Из методов молекулярного абсорбционного анализа наибольшее распространение получили фотометрические. Турбидиметрические и нефелометрические методы используют гораздо реже, обычно лишь в тех случаях, когда для определяемого вещества не удастся подобрать хороших фотометрических реагентов. Флуорометрический (люминесцентный) анализ, обладающий очень высокой чувствительностью [предел обнаружения около  $1 \times 10^{-8} \%$ ], также имеет ограниченное применение вследствие того, что лишь небольшая часть соединений флуоресцирует с достаточной интенсивностью.

В фотометрических методах используют избирательное поглощение света молекулами анализируемого вещества. В результате поглощения излучения молекула поглощающего вещества переходит из основного состояния с минимальной энергией  $E_1$  в более высокое энергетическое состояние  $E_2$ . Энергия возбуждения распределяется по отдельным энергетическим колебательным уровням молекулы, превращаясь в тепловую. Механизм этого превращения сложен и недостаточно глубоко изучен. Электронные переходы, вызванные поглощением строго определенных квантов световой энергии, характеризуются наличием строго определенных полос поглощения в электронных спектрах поглощающих молекул. Причем поглощение света происходит только в том случае, когда энергия поглощаемого кванта совпадает с разностью энергий  $\Delta E$  между квантованными энергетическими уровнями в конечном ( $E_2$ ) и начальном ( $E_1$ ) состояниях поглощающей молекулы:

$$h\nu = \Delta E = E_2 - E_1$$

Здесь  $h$  — постоянная Планка ( $h = 6,625 \cdot 10^{-34}$  Дж·с);  $\nu$  — частота\* поглощаемого излучения, которая определяется энергией поглощенного кванта и выражается отношением скорости распространения излучения  $c$  (скорости световой волны в вакууме  $c = 3 \cdot 10^{10}$  см/с) к длине волны  $\lambda^{**}$ :  $\nu = c/\lambda$ .

Энергия излучения характеризуется электромагнитным спектром (рис. 1), охватывающим область от километровых радиоволн до десятых долей ангстрема  $\gamma$ -излучения и космических лучей. Для характеристики участка спектра часто используют также и волновое число  $\bar{\nu}$ , которое показывает, какое число длин волн приходится на 1 см пути излучения в вакууме, и определяется соотношением:  $\bar{\nu} = 1/\lambda$ .

Природа полос поглощения в ультрафиолетовой (10—400 нм) и видимой (400—760 нм) областях спектра одинакова и связана главным образом с числом и расположением электронов в поглощающих молекулах и ионах. В инфракрасной области (0,8—

\* Частота излучения  $\nu$  измеряется в обратных секундах ( $s^{-1}$ ), герцах (Гц); 1 Гц = 1  $s^{-1}$ .

\*\* Длина волны  $\lambda$  измеряется в ангстремах (1 Å =  $1 \cdot 10^{-8}$  см), микрометрах или микронах (1 мкм = 1 мк =  $1 \cdot 10^{-6}$  м), нанометрах или миллимикронах (1 нм = 1 ммк =  $10 \text{ Å} = 1 \cdot 10^{-9}$  м).

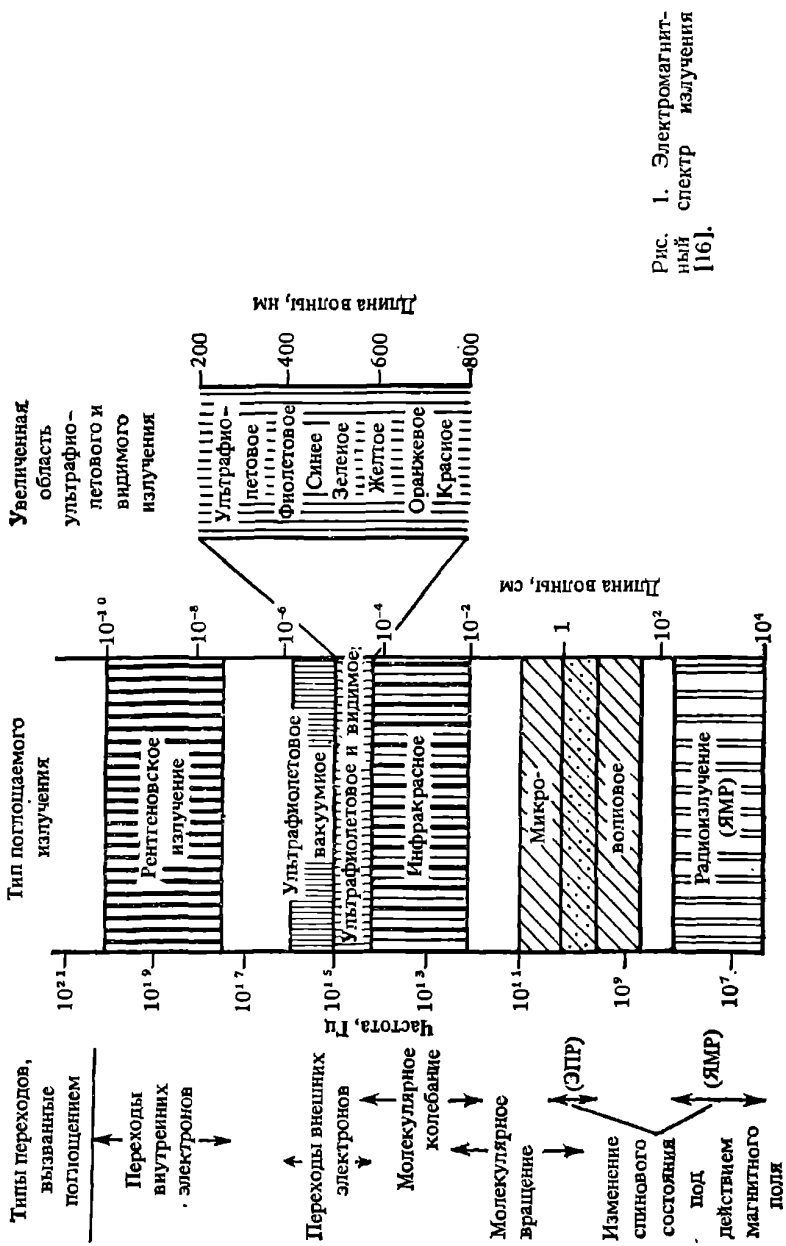


Рис. 1. Электромагнитный спектр излучения [16].

1000 мкм) она в большей степени связана с колебаниями атомов в молекулах поглощающего вещества.

Интенсивность полос поглощения в электронных спектрах поглощающих молекул зависит от химической природы металла-комплексообразователя и координируемых им лигандов и объясняется с различных позиций, соответствующих разным представлениям (теориям) о природе химической связи. Наиболее интенсивные полосы поглощения наблюдаются в тех случаях, когда образование молекулы поглощающего соединения сопровождается переносом заряда, т. е. переносом электрона (или смещением электронной плотности) от иона металла к лиганду или наоборот. В зависимости от используемой аппаратуры в фотометрическом анализе различают спектрофотометрический метод — анализ по поглощению монохроматического\* света и фотоколориметрический — анализ по поглощению полихроматического (немонохроматического) света. Оба метода основаны на общем принципе — существовании пропорциональной зависимости между светопоглощением и концентрацией поглощающего вещества.

Фотометрические методы, в которых измеряют светопоглощение окрашенных растворов, иногда называют «колориметрическими». Однако это название, применяемое к оценке интенсивности окраски, справедливо лишь для немногих визуальных определений по интенсивности окрашенных растворов. Колориметрический анализ используют сравнительно редко, главным образом в не приспособленных для аналитических определений условиях (например, в геологических экспедициях, в полевых работах и т. п.). «Точность» колориметрического анализа невысокая [погрешность определения составляет  $\pm 10\%$  (отн.)].

Фотоколориметрические методы, использующие сравнительно несложную аппаратуру, обеспечивают достаточную точность [погрешность определения составляет 1—3% (отн.)] и широко применяются для определения концентрации растворов.

В спектрофотометрических методах применяют более сложные приборы — спектрофотометры, позволяющие проводить анализ как окрашенных, так и бесцветных соединений по избирательному поглощению монохроматического света в видимой, ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра. Наиболее совершенные спектрофотометрические методы анализа характеризуются высокой точностью [погрешность определения 1—0,5% (отн.)]. Это, прежде всего, относится к дифференциальной спектрофотометрии и спектрофотометрическому титрованию, применяющимся для определения веществ в широком интервале концентраций, особенно при больших содержаниях. При соответствующих условиях эти методы практически не уступают по точности классическим методам анализа и применяются при аттестации аналитических методик и стандартных образцов.

---

\* Излучение, в котором все волны имеют одинаковую частоту  $\nu$  (или длину волны  $\lambda$ ), называют монохроматическим.

Спектрофотометрические методы по сравнению с фотоколориметрическими позволяют решать более широкий круг задач:

1. Количественное определение содержания элементов и органических веществ в широком интервале длин волн от 185 до 1100 нм.

2. Количественный анализ многокомпонентных систем (одновременное количественное определение нескольких элементов).

3. Определение состава светопоглощающих комплексных соединений.

4. Определение констант устойчивости светопоглощающих комплексных соединений и констант диссоциации органических реагентов.

5. Изучение химических равновесий и определение фотометрических характеристик светопоглощающих соединений.

Нижняя граница определяемых содержаний элементов в фотометрических методах, как правило, составляет  $10^{-4}$ — $10^{-6}\%$  [18—22]. Возможности фотометрических методов, их место в ряду других спектроскопических и физических методов анализа и сравнительные количественные и метрологические характеристики рассмотрены в работах [18—21].

Несмотря на интенсивное развитие других аналитических методов, по-прежнему эффективно и широко используют фотометрические методы. Это обусловлено следующими обстоятельствами:

1. Наличием различных фотометрических методик анализа [22—34] практически на все элементы периодической системы и многочисленные органические вещества.

2. Возможностью использовать относительно недорогую и общедоступную аппаратуру для проведения фотометрических определений с достаточно высокой точностью.

3. Широким выбором фотометрических методов и методик, позволяющих проводить определение элементов в интервале содержаний от 100 до  $10^{-6}\%$ , включая анализ веществ высокой степени чистоты [25, 27—31] и микрообъектов (пленок) [23, 26].

Основными направлениями в развитии современных фотометрических методов анализа по-прежнему являются: повышение их чувствительности и селективности, обеспечение высокой воспроизводимости и правильности результатов. Большое значение при этом придается созданию автоматизированных спектрофотометрических комплексов, снабженных микро-ЭВМ, позволяющими экспрессно изучать и анализировать сложные многокомпонентные и дисперсные системы, определять следовые количества элементов, микропримесей и т. д. В последнее время в литературе по фотометрическим методам особое внимание уделяется четырем направлениям [18, 27, 30]:

метрологии фотометрических измерений и определений;

развитию высокочувствительных, селективных и экспрессных экстракционно-фотометрических методов, особенно с применением разнолигандных комплексов;

созданию различных типов спектрофотометров, оснащенных компьютерами и микропроцессорами, позволяющими автоматизировать фотометрические методы и шире внедрять в практику селективные и точные методы двухволновой и производной спектрофотометрии;

созданию принципиально новых классов приборов — фотоакустических спектрофотометров — и фотоакустической спектрофотометрии, которая сможет снизить предел обнаружения примерно на два порядка.

Высокая специфичность, возможность широкого выбора полос поглощения, сравнительная легкость и высокая точность измерений, достигаемая современной аппаратурой, обеспечивают фотометрическому анализу широкое применение в настоящее время и благоприятные перспективы на будущее для его использования в различных областях науки, техники и производства.

## Часть I

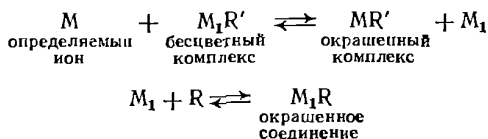
# ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ И АППАРАТУРА ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

## Глава 1

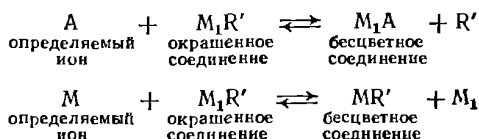
### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКРАШЕННЫХ\* СОЕДИНЕНИЙ

В фотометрическом анализе содержание вещества (элемента) определяется по светопоглощению его окрашенного раствора. В зависимости от типа химической реакции, применяемой для образования светопоглощающего соединения определяемого элемента, фотометрические методы подразделяют на прямые и косвенные [31—33, 35]. В прямых методах определяемый ион  $M$  с помощью реагента  $R$  переводят в окрашенное соединение  $MR$ , а затем измеряют светопоглощение раствора этого соединения. При косвенных определениях используют вспомогательные окрашенные соединения  $M_1R'$ , которые при взаимодействии с определяемым ионом либо разрушаются сами, либо образуют новые светопоглощающие соединения. Для этих целей применяют следующие приемы:

1. Образование окрашенного соединения по реакции катионного обмена (или в сочетании с ней):

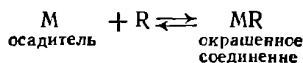
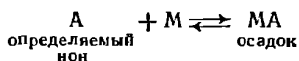


2. Разрушение окрашенного соединения по реакции катионного или анионного обмена:



\* В общем случае под окрашенными соединениями будем понимать соединения, избирательно поглощающие свет не только в видимой, но и в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра.

3. Выделение определяемого иона в виде малорастворимого соединения и последующее определение эквивалентного количества осадителя в виде окрашенного соединения:



4. Образование окрашенных соединений определяемых ионов (или окрашенных форм реагента) по реакциям окисления — восстановления.

5. Образование окрашенных соединений в результате синтеза или разрушения сложных органических соединений в присутствии (или с участием) определяемых ионов.

6. Проведение каталитической индикаторной реакции (с участием определяемого иона в качестве катализатора) между двумя веществами, одно из которых окрашено или может быть превращено в окрашенное соединение.

Косвенные методы, основанные на разрушении окрашенных соединений, применяют в основном для определения галогенид- и сульфат-ионов и некоторых других анионов [30—33]. Для определения анионов используют также и другие приемы (п. п. 3—5) [35]. Каталитические реакции используют в кинетических методах анализа в сочетании с фотометрическими для определения как катионов, так и анионов [36, 37]. Основными затруднениями при косвенных определениях являются ограниченная специфичность и различные побочные процессы. Косвенные методы трудоемки, и, как правило, менее точны. Однако в ряде случаев, особенно когда необходимо отделение определяемого иона осаждением, использование косвенных определений вполне оправдывается. Кроме того, при таких косвенных определениях может быть достигнута более высокая чувствительность.

В фотометрическом анализе применяют различные типы окрашенных соединений. Из однороднолигандных комплексов используют преимущественно комплексные и внутриклеточные (хелатные) соединения ионов металлов с органическими реагентами. Для ряда металлов находят применение ацидокомплексы с неорганическими лигандами ( $\text{SCN}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ), пероксидные комплексы и гетерополисоединения (As, Ge, Mo, P, Si, V, W). Разнолигандные комплексы могут быть со смешанной координационной сферой и типа ионных ассоциатов; все они содержат катионные или анионные хромофорные реагенты, а иногда и поверхностно-активные вещества (ПАВ). Светопоглощение окрашенных растворов зависит от природы светопоглощающих соединений, условий их образования и состава среды. Ниже рассмо-

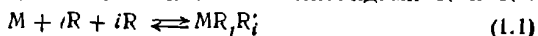
трены основные физико-химические характеристики окрашенных соединений, условия их образования и фотометрического определения.

## 1.1. ПРОЧНОСТЬ ОКРАШЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Количественной характеристикой устойчивости любого комплексного соединения  $MR_n$  является его термодинамическая константа устойчивости \*  $\beta = a_{MR_n} / a_M a_R^n$  ( $a$  — активность иона, указанного индексом), которая зависит от температуры и давления. В аналитической практике для количественной оценки устойчивости соединений часто пользуются также концентрационными, или кажущимися, константами устойчивости  $\beta_{MR_n} = [MR_n] / [M] [R]^n$  (в квадратных скобках указаны равновесные концентрации окрашенного комплекса, определяемого катиона  $M$  и реагента  $R$ ), зависящими не только от температуры, но и от ионной силы раствора.

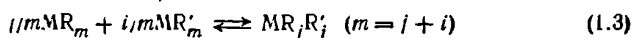
При благоприятных условиях, когда образующие окрашенное соединение ионы находятся практически полностью в стехиометрической форме и на их взаимодействие не накладываются какие-либо побочные, сопряженные реакции, с помощью термодинамических или концентрационных констант устойчивости можно получить количественную информацию о равновесных концентрациях реагирующих веществ и степени образования окрашенного соединения, обосновать выбор того или иного фотометрического реагента и условия его аналитического применения.

Состояние равновесия в растворе разнолигандных комплексов характеризуют с помощью двух констант [38]. Одна из них является константой образования (устойчивости) разнолигандного комплекса и характеризует его устойчивость в реакциях сольватированного катиона  $M$  с лигандами  $R$  и  $R'$ :



$$\beta_{MR_jR'_i} = [MR_jR'_i] / ([M] [R]^j [R']^i) \quad (1.2)$$

Другая константа, которую называют константой сопропорционирования, характеризует устойчивость разнолигандного комплекса к однороднолигандным (для рассматриваемых лигандов):



$$K_{MR_jR'_i} = [MR_jR'_i] / ([MR_m]^{i/m} [MR'_m]^{i/m}) \quad (1.4)$$

\* Прочность окрашенных соединений часто характеризуют также константами нестойкости, которые являются обратными величинами констант устойчивости ( $K_{MR_n} = 1/\beta_{MR_n}$ ).