

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Лектор – проф. Васюк С. А.

2016

План

- Классификация физических и физико-химических методов анализа.
- Достоинства и недостатки физических и физико-химических методов анализа.
- Классификация оптических методов анализа.
- Общие положения.
- Законы светопоглощения.
- Причины отклонения от основного закона светопоглощения.
- Спектры поглощения.
- Выбор условий фотометрического анализа.
- Способы определения концентрации однокомпонентных лекарственных средств.
- Анализ многокомпонентных систем.
- Экстракционно-фотометрический анализ

Классификация физических и физико-химических методов анализа:

- Оптические методы.
- Хроматографические методы.
- Электрохимические методы.
- Радиометрические методы.
- Термические методы.
- Масс-спектрометрические.

Достоинства физических и физико-химических методов анализа:

- Низкий предел обнаружения ($1-10^{-9}$ мкг) определяемого вещества.
- Высокая чувствительность.
- Высокая селективность.
- Экспрессность, т.е. сокращение времени анализа.
- Автоматизация и компьютеризация анализа.

Недостатки физических и физико-химических методов анализа:

- Иногда воспроизводимость результатов хуже.
- Погрешности определений с использованием физических и физико-химических методов анализа часто составляют около 5%, в то время как в химическом анализе они составляют 0,1-0,5%.
- Сложность применяемой аппаратуры, ее высокая стоимость.

Классификация оптических методов анализа:

По изучаемым объектам: атомный и молекулярный спектральный анализ.

По характеру взаимодействия электромагнитного излучения с веществом. Различают:

- Атомно-абсорбционный анализ.
- Эмиссионный спектральный анализ.
- Пламенная фотометрия.
- Молекулярный абсорбционный анализ.
- Люминесцентный анализ.
- Спектральный анализ с использованием эффекта комбинационного рассеяния света (раман-эффекта).
- Нефелометрический анализ.
- Турбидиметрический анализ.
- Рефрактометрический анализ.
- Интерферометрический анализ.
- Поляриметрический анализ.

По области электромагнитного спектра.

- *Спектроскопия (спектрофотометрия) в УВИ области спектра, т.е. в ближней ультрафиолетовой (УФ) области – в интервале длин волн 200-400 нм (185-390 нм) и в видимой области – в интервале длин волн 400-760 нм (390-760 нм).*
- *Инфракрасная спектроскопия, изучающая участок спектра в интервале 0,76-1000 мкм (1 мкм = 10^{-6} м).*
- *Реже используются: рентгеновская спектроскопия, микроволновая спектроскопия и др.*

По природе энергетических переходов.

- *Электронные спектры.*
- *Колебательные спектры.*
- *Вращательные спектры.*

Общие положения

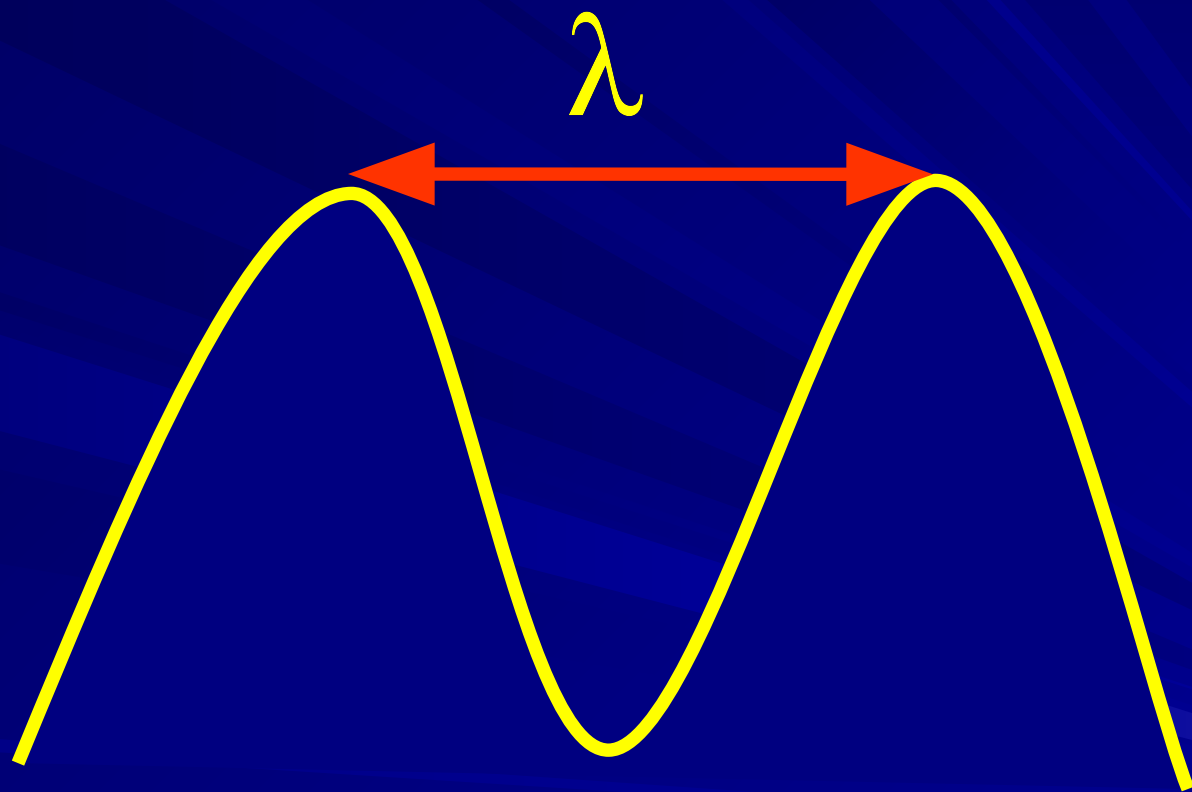
Длина волны λ - расстояние, проходимое волной за время одного полного колебания. Чаще измеряют в нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$).

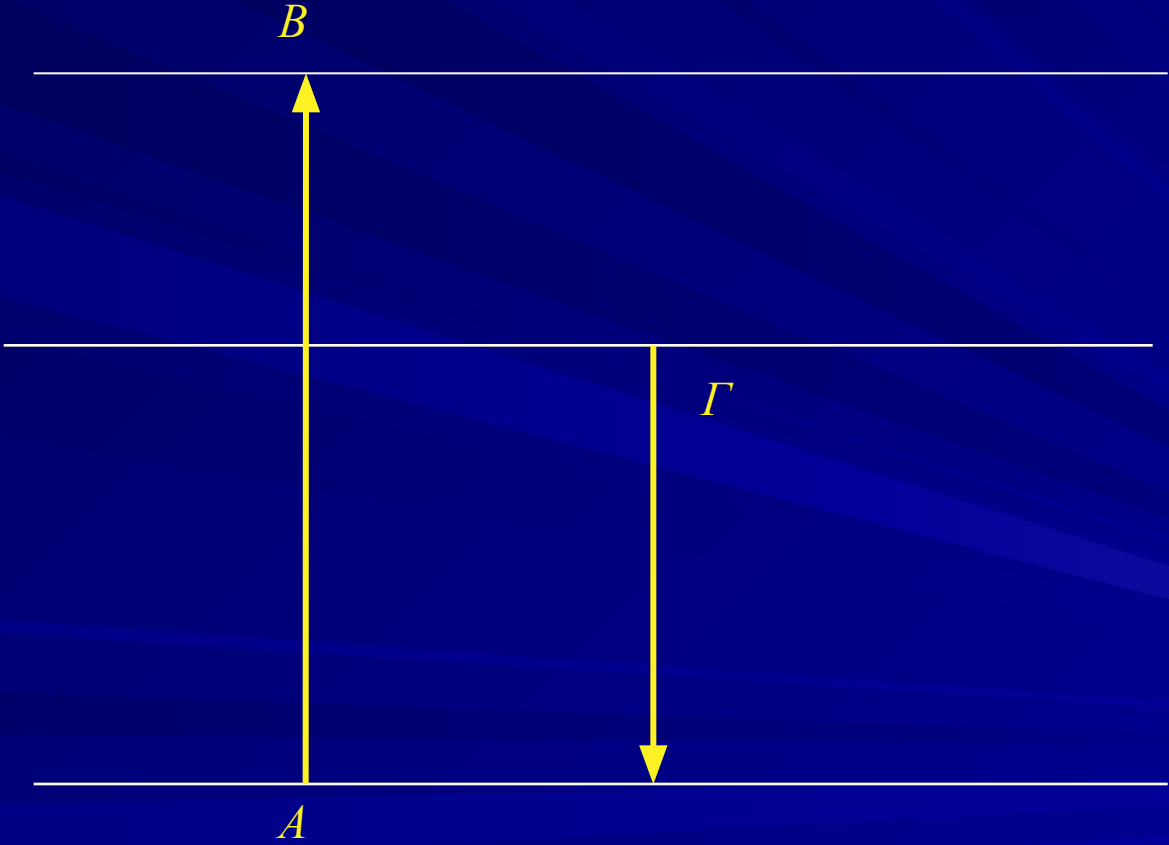
Частота ν - число раз в секунду, когда электрическое поле достигает своего максимального положительного значения. Единица измерения - герц ($1 \text{ Гц} = 1 \text{ с}^{-1}$).

Волновое число $\bar{\nu}$ - число длин волн, укладываемых в единицу длины, $\bar{\nu} = 1/\lambda$. Измеряют волновое число в обратных сантиметрах (см^{-1}).

Уравнение Планка:
$$\Delta E = h\nu = hc / \lambda = hc\bar{\nu}$$

где ΔE - изменение энергии элементарной системы в результате поглощения или испускания фотона с энергией (h – постоянная Планка: $h=6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$).





Пропускание

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Оптическая плотность

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = -\lg T$$

Закон Бугера-Ламберта (в 1729 г. - Бугер, в 1760 г. - Ламберт): однородные слои одного и того же вещества одинаковой толщины поглощают одну и ту же долю падающей на них световой энергии при постоянной концентрации растворенного вещества.

$$\lg \frac{I_0}{I} = k_1 \cdot l$$

e - основание натуральных логарифмов;

k_1 - коэффициент поглощения среды;

l - толщина поглощающего слоя, см.

$$I = I_0 \cdot e^{-k_1 \cdot l}$$

Закон Бера (1852 г.): оптическая плотность раствора прямопропорциональна концентрации растворенного вещества при постоянной толщине слоя

$$\lg \frac{I_0}{I} = k_2 \cdot C$$

k_2 - коэффициент пропорциональности;
 C - концентрация растворенного вещества.

Объединенный **закон Бугера-Ламберта-Бера**:
оптическая плотность прямопропорциональна
концентрации растворенного вещества и толщине
поглощающего слоя раствора.

$$I = I_0 \cdot 10^{-kCl}$$

k - коэффициент светопоглощения, зависящий от природы растворенного вещества, температуры, растворителя и длины волны света

$$A = k \cdot C \cdot l$$

Если концентрация C выражена в молях на литр, l - в см, то k представляет собой молярный коэффициент светопоглощения и обозначается ϵ_{λ} .

При соблюдении основного закона светопоглощения оптическая плотность раствора прямопропорциональна молярному коэффициенту светопоглощения, концентрации поглощающего вещества и толщине слоя раствора:

$$A = \epsilon_{\lambda} \cdot C \cdot l$$

Если концентрация раствора выражена в процентах, то k представляет собой удельный коэффициент поглощения и обозначается $E_{1\text{см}}^{1\%}$ или $A_{1\text{см}}^{1\%}$

Удельный коэффициент поглощения численно равен оптической плотности 1%-ного раствора при толщине поглощающего слоя 1 см.

$$A = E_{1\text{см}}^{1\%} \cdot C \cdot l$$

Связь между молярным и удельным коэффициентами поглощения выражается уравнениями:

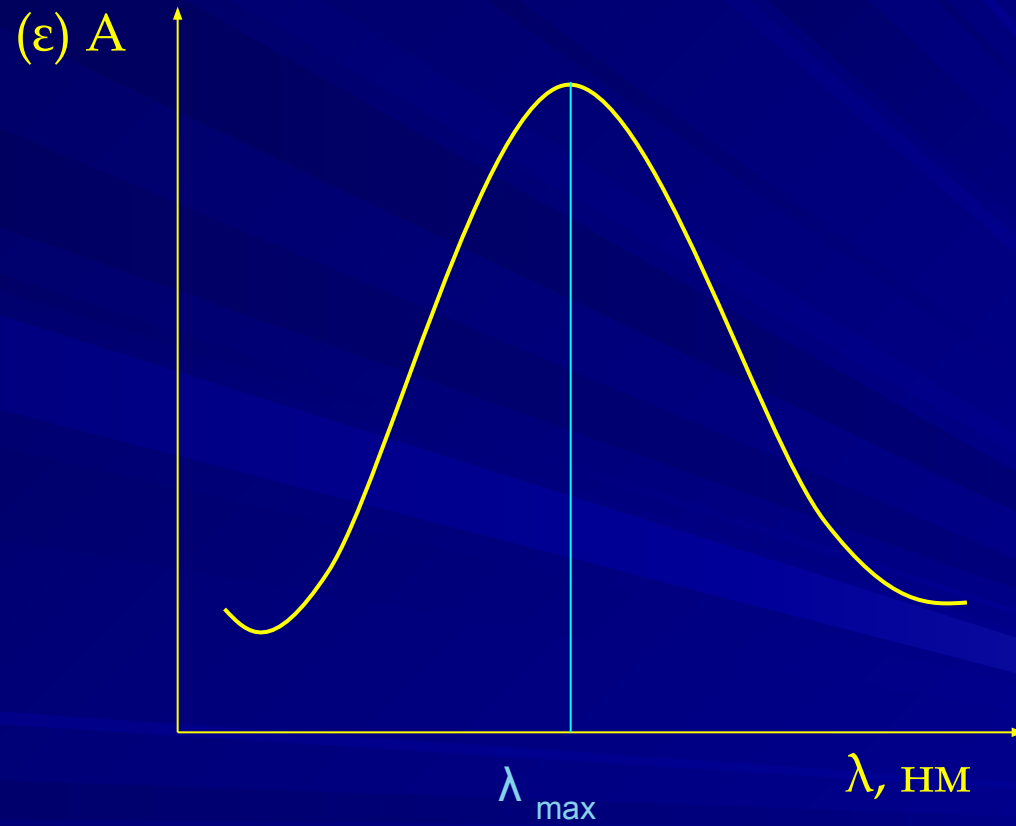
$$E_{1\text{см}}^{1\%} = \frac{\varepsilon \cdot 10}{M} \qquad \varepsilon = \frac{E_{1\text{см}}^{1\%} \cdot M}{10}$$

M - молекулярная масса вещества

К физико-химическим причинам относятся:

1. Несоответствие подставляемого в уравнение значения S истинной концентрации поглощающего вещества. Это несоответствие может быть вызвано:
 - а) присутствием посторонних электролитов, которые вызывают деформацию молекулы, вследствие чего изменяется интенсивность окраски и светопоглощения;
 - б) процессами диссоциации, ассоциации молекул; явлениями протолиза, комплексообразования, образования промежуточных продуктов, таутомерными превращениями, гидратацией, сольватацией и т.д.;
 - в) разбавлением растворов малоустойчивых окрашенных соединений (диссоциация, гидролиз);
 - г) изменением рН раствора, которое приводит к различной степени связанности определяемого вещества в окрашенное соединение, к изменению состава последнего или даже к его разрушению;
 - д) количеством добавляемого реактива, порядком добавления, концентрацией реактива и др.
2. Флуоресценция анализируемого вещества под действием падающего светового потока

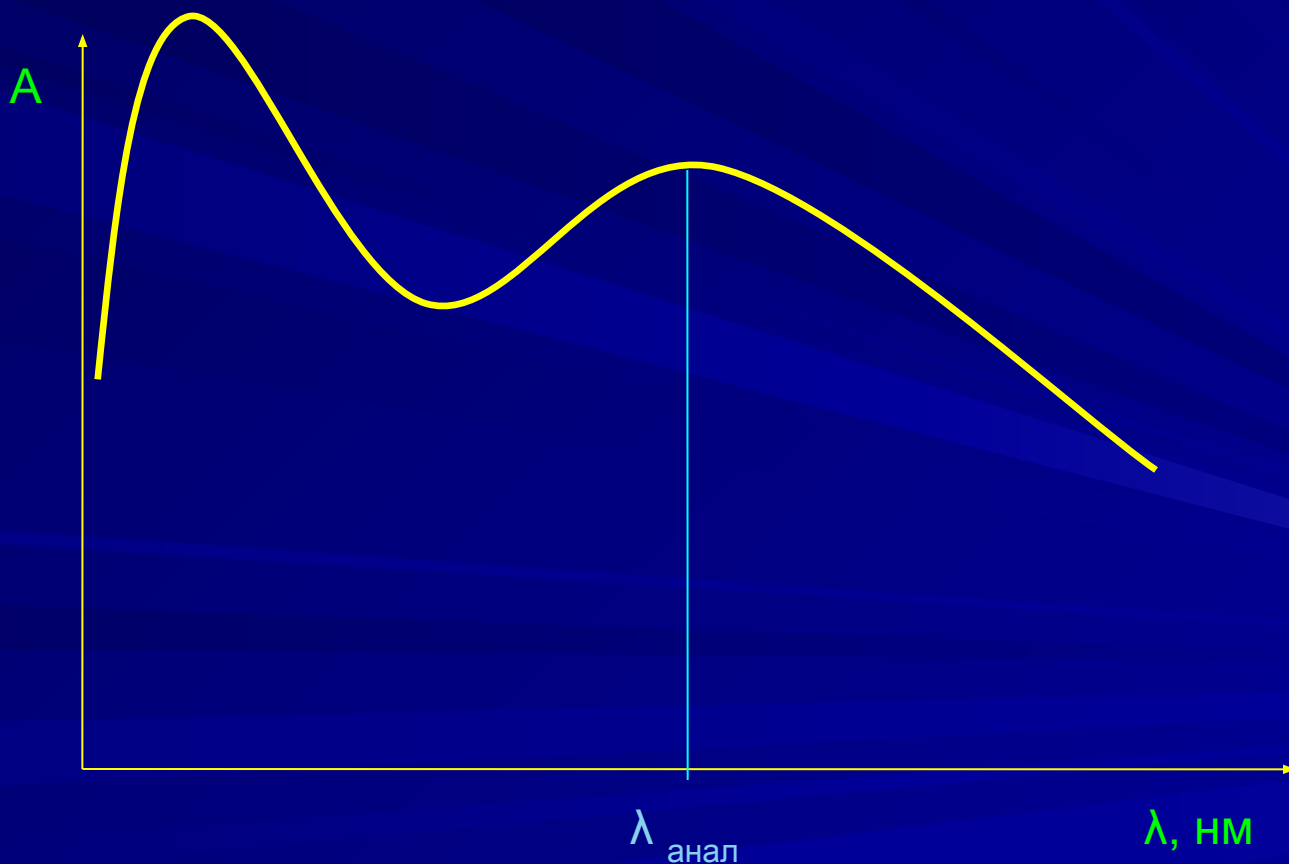
Спектр поглощения



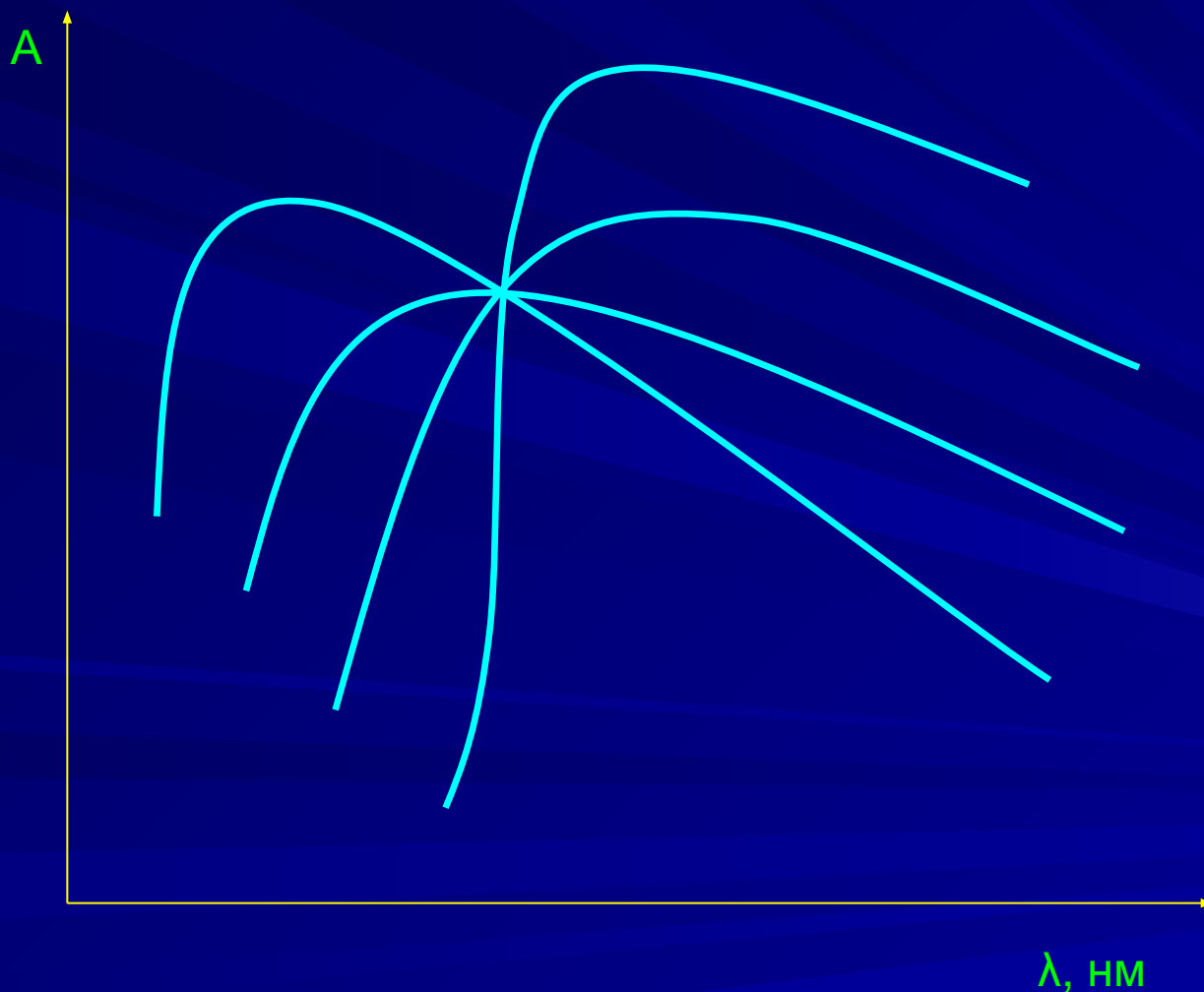
Выбор длины волны

- Величина молярного коэффициента поглощения должна быть большой. Поэтому в большинстве случаев $\lambda_{\text{анал}}$ выбирают на максимуме поглощения определяемого вещества

- При наличии у определяемого вещества нескольких максимумов поглощения следует отдавать предпочтение более широкому. При незначительных изменениях длины волны изменение оптической плотности должно быть небольшим. Нельзя использовать для анализа крутые участки спектра. Максимальная воспроизводимость достигается обычно при измерениях поглощения в максимуме или минимуме широкой полосы



- Некоторые вещества изменяют свои свойства при изменении рН среды, окислительно-восстановительного потенциала, а также при таутомерных превращениях. В этих случаях при определенном значении длины волны все спектральные кривые имеют общую точку пересечения, которая называется **изобестической**. Для количественного определения следует выбирать именно такие длины волн. При других длинах волн будут наблюдаться отклонения от закона Бугера-Ламберта-Бера.



- Если в исследуемом растворе присутствуют примеси, выбор длины волны проводят так, чтобы отношение показателя поглощения вещества к показателю поглощения примесей было достаточно большим.

Проверка подчинения поглощения исследуемыми растворами закону Бугера-Ламберта-Бера

$$E_{1\text{cm}}^{\%} = \frac{A}{C \cdot 1}$$

$$\varepsilon_{\lambda} = \frac{A}{C \cdot 1}$$

I. Метод стандарта

Параллельно с исследуемым в тех же условиях готовят стандартный раствор (раствор с точно известной концентрацией определяемого вещества). В одинаковых условиях измеряют оптическую плотность растворов и рассчитывают искомую концентрацию по формуле:

$$C_x = \frac{A_x \cdot C_o}{A_o}$$

2. Определение по удельному или молярному показателю поглощения

Требует обязательного соблюдения основного закона светопоглощения:

$$C = \frac{A}{\varepsilon \cdot d}$$

$$C = \frac{A}{E_{1\text{см}}^{1\%} \cdot d}$$

3. По калибровочной кривой

- Для построения калибровочного графика готовят серию стандартных растворов (5-8 растворов, отличающихся по концентрации не меньше, чем на 30%). (не менее 3 параллельных растворов для каждой точки). Измеряют оптическую плотность и строят график в координатах $A - f(C)$.
- В отличие от других фотометрических методов, метод позволяет определять концентрацию растворов даже в тех случаях, когда основной закон светопоглощения не соблюдается. Для построения градуировочной кривой в этих случаях используют значительно большее число стандартных растворов, отличающихся друг от друга по концентрации не более, чем на 10%.
- Для повышения точности анализа можно использовать уравнения калибровочного графика.

$$A = K \cdot C$$

$$C = \frac{A}{K}$$

4. Метод добавок

Представляет собой разновидность метода стандарта. Определение основано на сравнении оптической плотности исследуемого раствора и того же раствора с добавкой известного количества определяемого вещества (стандарта).

$$C_x = C_o \frac{A_x}{A_{x+o} - A_x}$$

Метод применяют для устранения мешающего влияния посторонних примесей, его целесообразно применять для определения малых количеств различных элементов в присутствии больших количеств посторонних веществ.

5. Дифференциальный метод

Измеряют оптические плотности исследуемого и стандартного окрашенных растворов не по отношению к чистому растворителю, а по отношению к окрашенному раствору определяемого вещества с концентрацией C_o , меньшей концентрации исследуемого раствора C_x

$$C_x = C_o + F \cdot A'_x$$

A'_x - относительная оптическая плотность исследуемого раствора,
 F - фактор пересчета

$$F = \frac{C_{ст} - C_o}{A'_{ст}}$$

$A'_{ст}$ - относительная оптическая плотность стандартного раствора

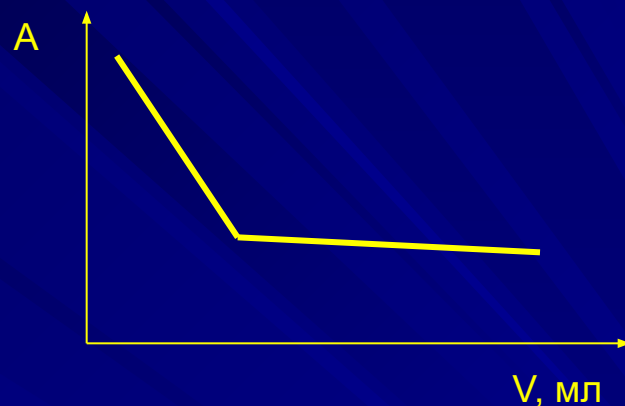
Графический способ

- Для построения *градуировочного графика* готовят серию стандартных растворов с концентрациями C_1, C_2, \dots, C_n ($C_n > \dots > C_2 > C_1$) и измеряют их оптические плотности по отношению к компенсационному раствору с концентрацией C_0 . По полученным данным строят градуировочный график. Измерив оптическую плотность анализируемого раствора по градуировочному графику определяют его концентрацию C_x .

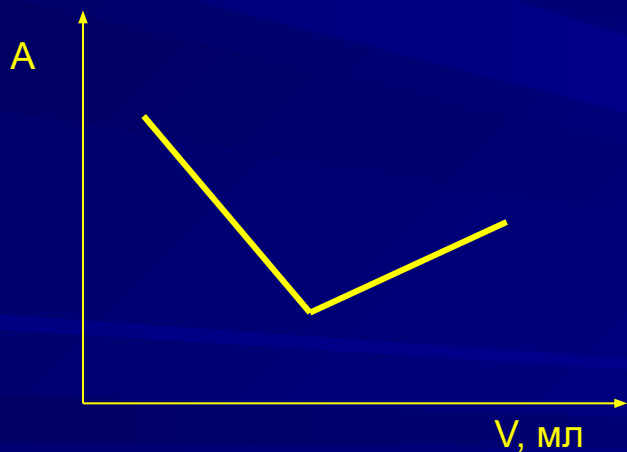
Метод фотометрического титрования



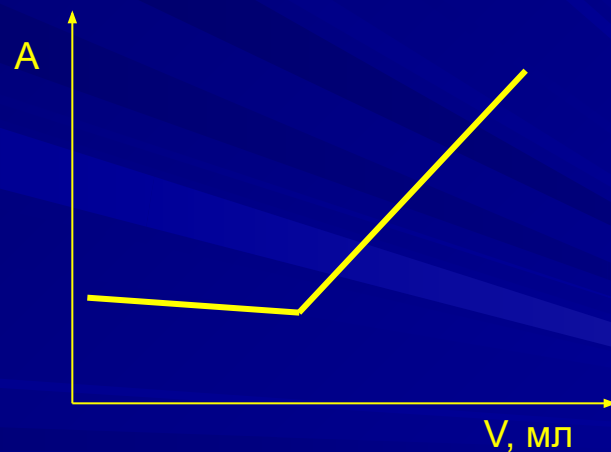
Титруемый раствор не поглощает свет, продукт реакции поглощает



Определяемый компонент поглощает свет, титрант и продукт реакции не поглощают



Определяемый компонент и продукт реакции поглощают свет



Определяемый компонент и продукт реакции не поглощают свет, титрант поглощает

Анализ многокомпонентных систем

В 1873 г. К. Фирордтом на примере двухкомпонентной смеси был впервые сформулирован и экспериментально подтвержден принцип аддитивности оптических плотностей:

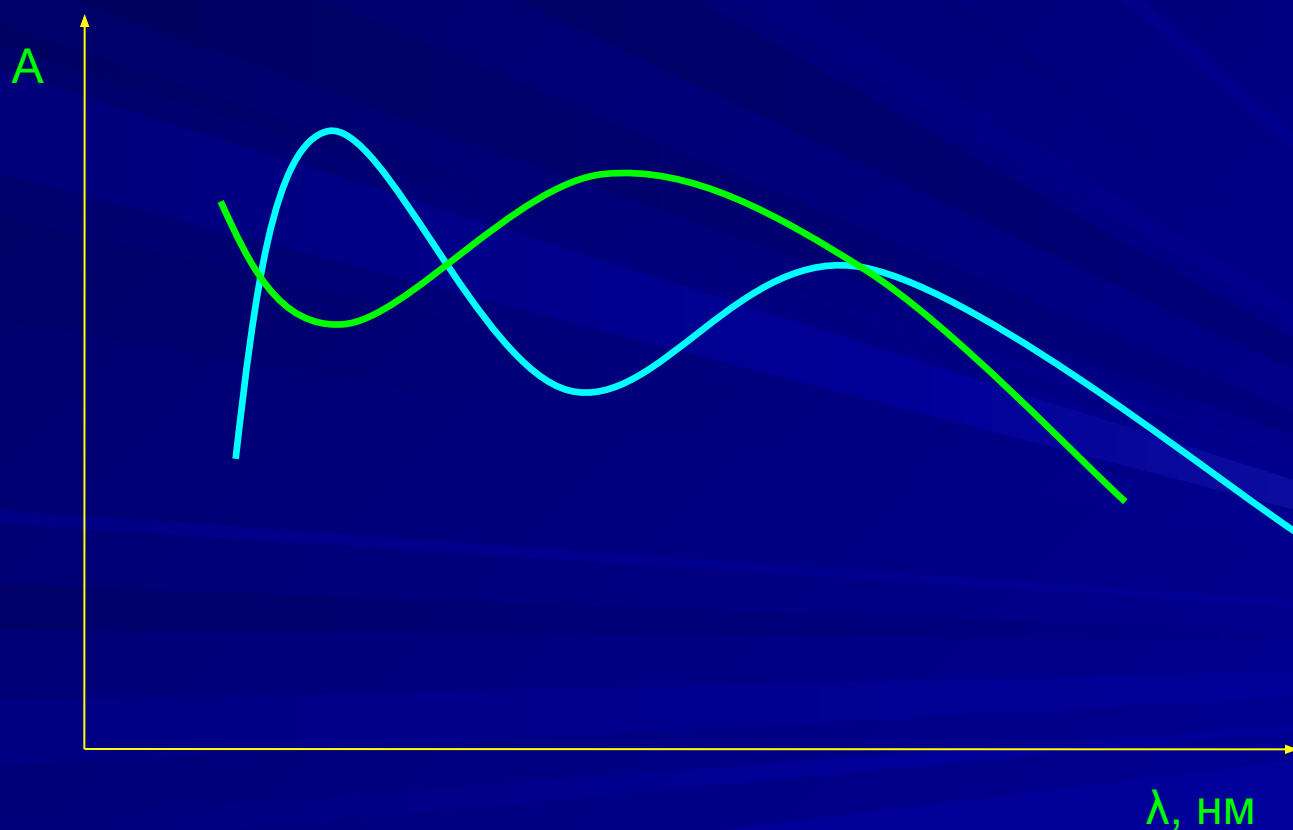
оптическая плотность смеси соединений, не вступающих в химическое взаимодействие друг с другом, равна сумме оптических плотностей компонентов смеси

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{1\lambda} \cdot c_1 \cdot l + \varepsilon_{2\lambda} \cdot c_2 \cdot l + \dots + \varepsilon_{n\lambda} \cdot c_n \cdot l = \sum \varepsilon_{i\lambda} \cdot c_i$$

Спектрофотометрический анализ двухкомпонентных систем

- Кривые светопоглощения обоих веществ перекрываются по всему спектру.
- Кривые светопоглощения обоих веществ перекрываются, но имеется участок спектра в котором поглощает лишь один компонент.
- Кривые светопоглощения обоих веществ не перекрываются.

Кривые светопоглощения обоих веществ
перекрываются по всему спектру

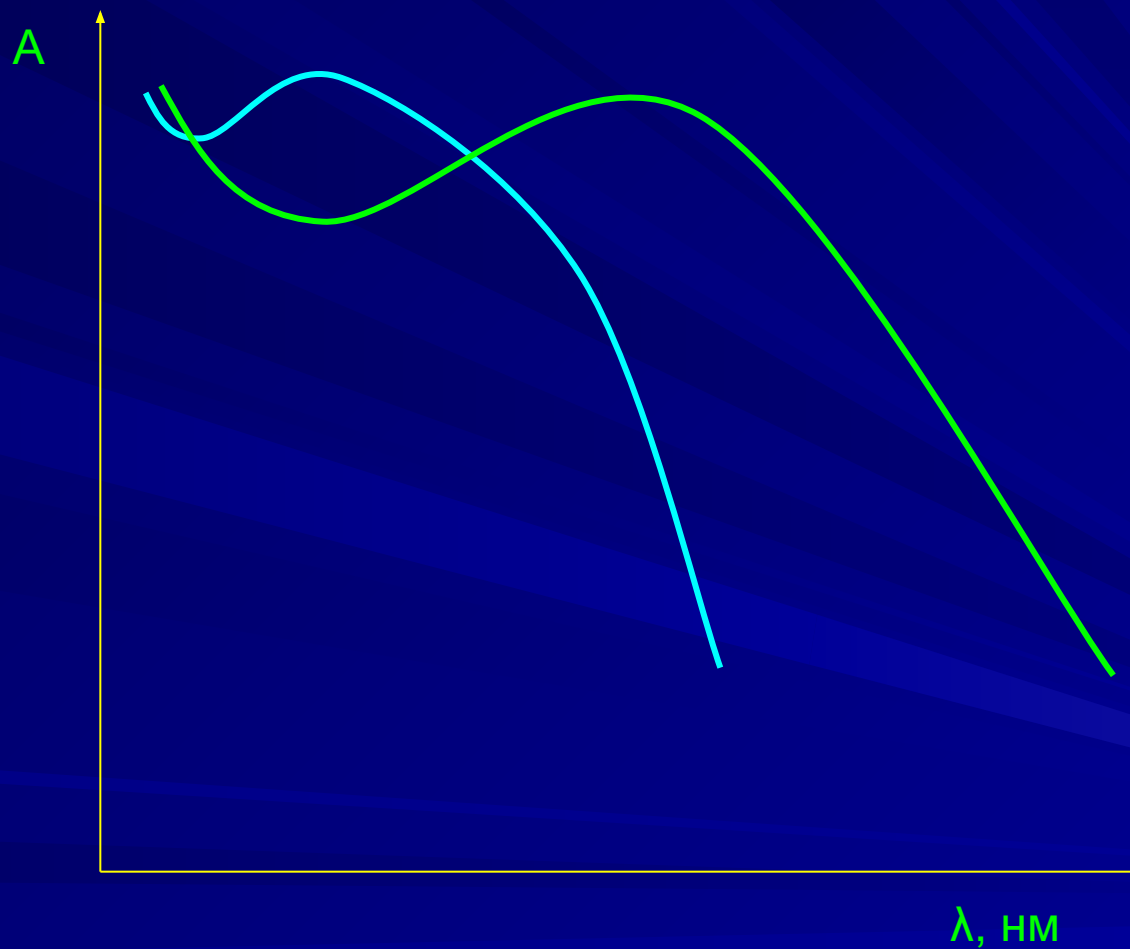


$$\begin{cases} A_{\lambda_1} = \varepsilon_{1\lambda_1} \cdot c_1 \cdot l + \varepsilon_{2\lambda_1} \cdot c_2 \cdot l \\ A_{\lambda_2} = \varepsilon_{1\lambda_2} \cdot c_1 \cdot l + \varepsilon_{2\lambda_2} \cdot c_2 \cdot l \end{cases}$$

C_1 и C_2 – концентрации компонентов в моль/л;

$\varepsilon_{1\lambda_1}, \varepsilon_{1\lambda_2}, \varepsilon_{2\lambda_1}, \varepsilon_{2\lambda_2}$ - молярные коэффициенты поглощения при λ_1 и λ_2 .

Кривые светопоглощения обоих веществ перекрываются, но имеется участок спектра, в котором поглощает лишь один компонент



$$\left[\begin{array}{l} \mathbf{A}_{\lambda_1} = \varepsilon_{1\lambda_1} \cdot \mathbf{c}_1 \cdot \mathbf{1} + \varepsilon_{2\lambda_1} \cdot \mathbf{c}_2 \cdot \mathbf{1} \\ \mathbf{A}_{\lambda_2} = \varepsilon_{2\lambda_2} \cdot \mathbf{c}_2 \cdot \mathbf{1} \end{array} \right.$$

Кривые светопоглощения обоих веществ не перекрываются

