



# Физико-химические методы анализа

Введение

# Основные понятия

*Ф\х (инструментальные методы анализа или физические методы в химии)* основаны на измерении с помощью приборов (инструментов) физических параметров анализируемой системы.

*Аналитическая химия* – наука о способах идентификации хим. соединений, о принципах и методах определения хим. состава в-в и их структуры.

Научная основа хим. анализа.

# Основные понятия

- *Качественный анализ* (определение качественного состава) всегда предшествовал *количественному анализу* (определение количественного соотношения компонентов).
  - Основоположник *качественного анализа* - английский ученый **Р. Бойль** (описал методы обнаружения  $SO_4^{2-}$  – и  $Cl^-$  – ионов с помощью  $Ba^{2+}$  – и  $Ag^+$  – ионов, а также применил органические красители в качестве индикаторов (лакмус)).
  - Аналитическая химия начала формироваться в науку после открытия **М.В. Ломоносовым** закона сохранения веса в-в при хим. реак-х и применения весов в хим. практике.
- Т.о., М.В. Ломоносов – основоположник *количественного анализа*.



# Основные понятия

- На всех стадиях любого производства осущ-ся *технический контроль* – контроль качества продукции в ходе технологического процесса с целью предотвращения брака и обеспечения выпуска продукции (*ТУ* и *ГОСТ*).
- *Технический анализ*: *общий* – анализ в-в, встречающийся на всех предприятиях ( $H_2O$ , топливо, смазочные материалы) и *специальный* – анализ в-в только на данном предприятии (сырье, полупродукты, отходы производства, конечный продукт).
- *Методика анализа* – совокупность операций и правил, выполнение которых обеспечивает получение результатов кол. хим. анализа с установленными характеристиками погрешности.

# Классификация методов анализа

1 *По объектам анализа:* неорганический и органический.

2 *По цели:* качественный и количественный.

Методы качественного и количественного анализа: *элементный анализ; функциональный анализ; молекулярный анализ; фазовый анализ.*

3 *По способу выполнения:* химические, физические и **физико-химические (инструментальные) методы.**

4 *По массе пробы:* макро– ( $\gg 0,10\text{г}$ ), полумикро– ( $0,10 - 0,01\text{г}$ ), микро– ( $0,01 - 10^{-6}\text{ г}$ ), ультрамикроанализ ( $< 10^{-6}\text{ г}$ ).

# Классификация физико-химических методов анализа

- 1) Спектроскопические методы
- 2) Дифракционные методы
- 3) Оптические методы
- 4) Масс-спектрометрия и спектроскопия электронов
- 5) Диэлькометрия и магнетохимия
- 6) Электрохимические методы анализа
- 7) Хроматография

Классификация методов не может быть абсолютно строгой!

# Требования, предъявляемые к методам анализа

- 1 Точность анализа
- 2 Предел обнаружения (*ПО*)
- 3 Чувствительность
- 4 Избирательность, селективность
- 5 Экспрессность
- 6 Простота
- 7 Экономичность
- 8 *Автоматизация*
- 9 *Дистанционность*

# **Краткая характеристика ф\х методов анализа**

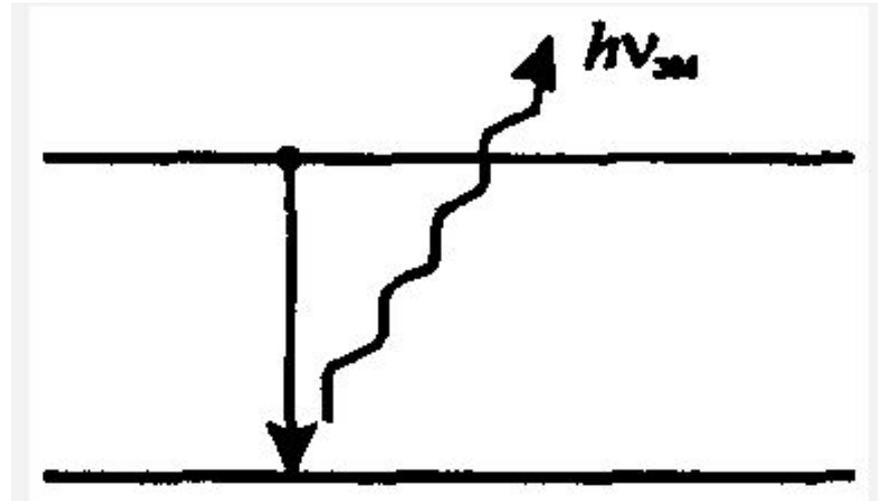
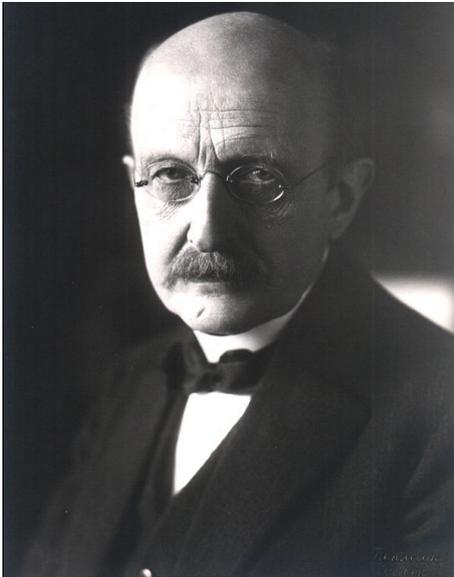
# Спектроскопические методы

Измеряется зависимость интенсивности излучения  $I$ , прошедшего через в-во или рассеянное в-вом, от частоты  $\nu$ , т.е. определяют функцию  $I(\nu)$  - *спектр*.

Диапазон частот: от  $\sim 10^6$  Гц (200 м) в ЯМР до  $10^{19}$  Гц ( $3 \cdot 10^{-14}$  м) для  $\gamma$ -излучения.

$$c = \lambda\nu, \quad E = h\nu$$

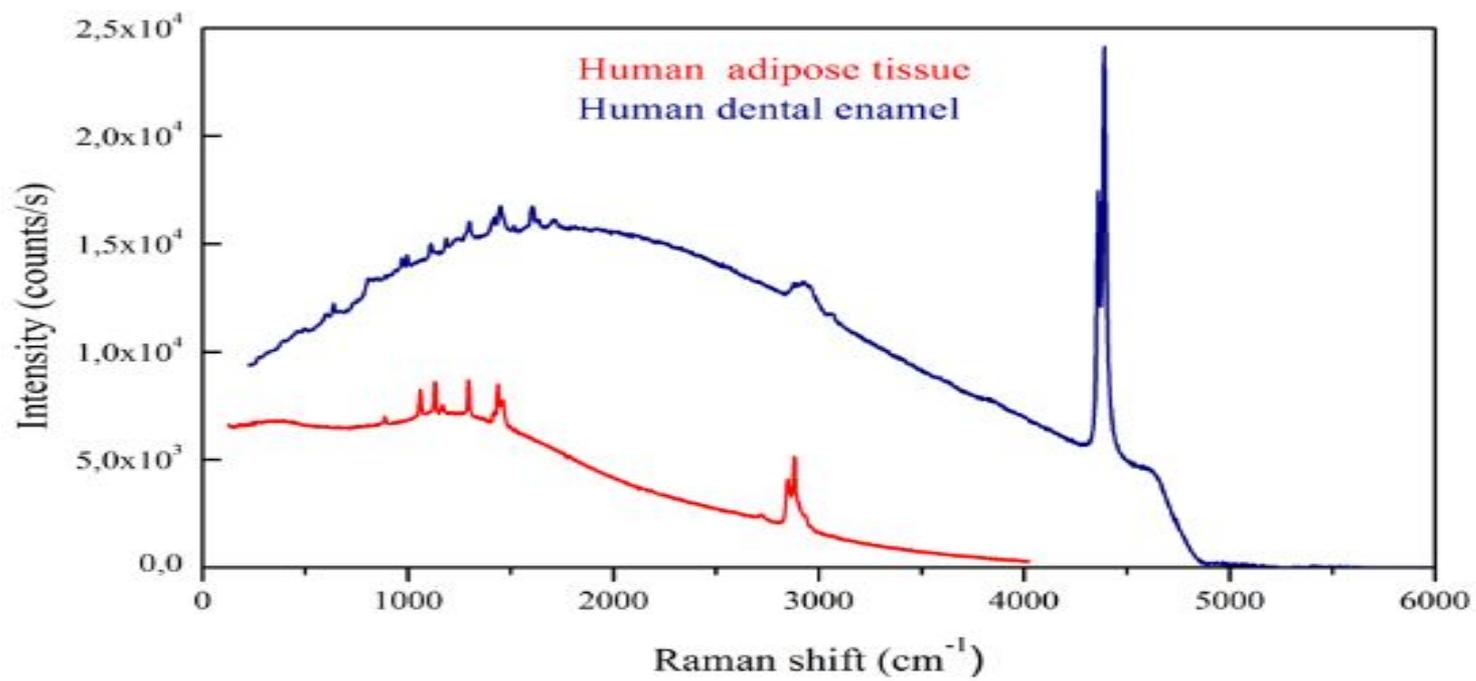
$h$  – постоянная Планка ( $6,6 \cdot 10^{-34}$  Дж\*с).



# Спектроскопические методы

Таблица 1. Основные характеристики спектроскопических методов

Вид излучения	Тип перехода (метод)	Область частот $\nu$ , Гц	Область длин волн, $\lambda$
Гамма-излучение	Ядерные переходы (ЯГР – ядерный гамма-резонанс)	$10^{19}$	0,03 нм
Рентгеновское излучение	Переходы внутренних электронов атомов (рентгеновская спектроскопия)	$10^{17}$	3 нм
Вакуумный ультрафиолет (УФ)	Переходы валентных электронов (электронные спектры)	$10^{16}$	> 30 нм
Видимая область	Переходы валентных электронов (электронные спектры)	$10^{14}$	< 3000 нм
Инфракрасное излучение	Колебательные переходы (ИК-спектроскопия)	$10^{13}$	< 30 мкм
Дальняя инфракрасная область	Скелетные колебания молекул, крутильные колебания	$10^{12}$	300 мкм
Микроволновая область	Вращательные переходы (вращательные спектры молекул)	$10^{11}$	> 3 мм
Короткие радиоволны	Переориентация ядерного или электронного спина (ЯМР – ядерный магнитный резонанс, ЯКР – ядерный квадрупольный резонанс, ЭПР – электронный парамагнитный резонанс)	$10^6 - 10^{10}$	0,03 – 300 м



ИК-спектр



Волновой рентгеновский  
флуоресцентный спектрометр

# Дифракционные методы

Использование волновых св-в рентгеновского излучения и потока частиц электронов и нейтронов (дифракция).

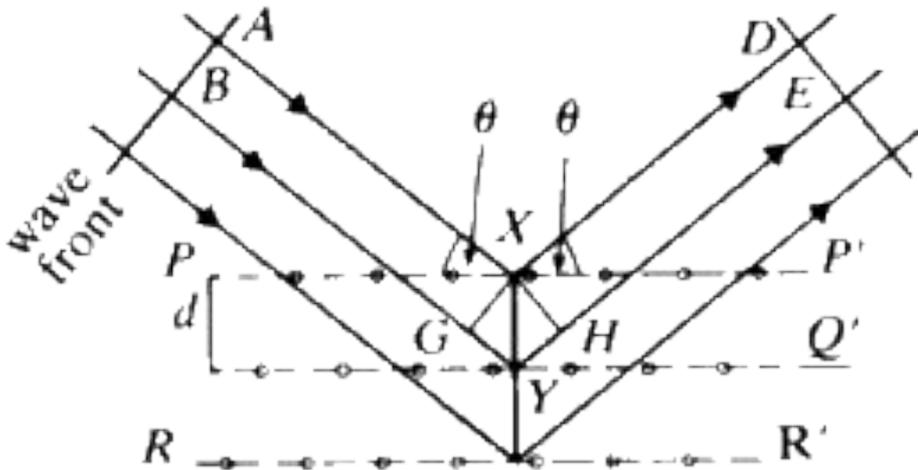
Волновые свойства рентгеновских лучей открыты в 1912 году Лауэ (рентгеноструктурный анализ), а частиц – де Бройлем в 1924 году:

$$\lambda = h / mv$$

1927 год – эмпирически подтверждена дифракция электронов и нейтронов.

Суть: Измерение зависимости интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния  $\theta$ , т.е. функции  $I(\theta)$  - *дифрактограмма*.

При этом  $\lambda - const$  (упругое рассеяние).



Уравнение Вульфа-Брегга:

$$2d * \sin\theta = n\lambda$$



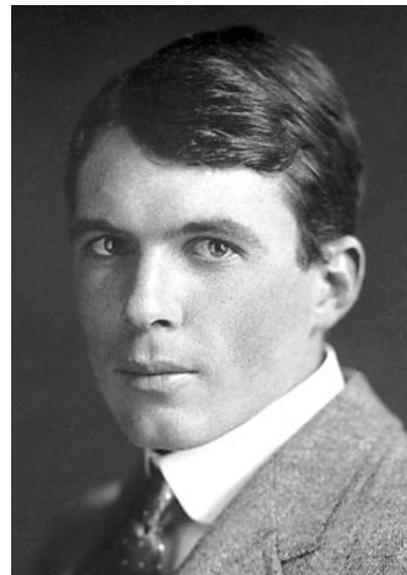
**Макс фон Лауэ** (1879 - 1960)  
немецкий физик, лауреат Нобелевской  
премии по физике



**Луи де Бройль** (1892 -1987)  
французский физик-теоретик,  
лауреат Нобелевской премии по физике



**Георгий  
Викторович  
Вульф** (1863-1925)  
российский учёный-  
кристаллограф



**Сэр Уильям Лоренс  
Брэгг** (1890 - 1971)  
австралийский физик,  
лауреат Нобелевской  
премии по физике

# Дифракционные методы

В основе: соотношение для  $\lambda$  и расстояния между рассеивающими атомами  $r$ :

$$\lambda \leq r.$$

Т.к.  $r = 0,1 - 0,25$  нм, то  $\lambda \leq 0,25$  нм.

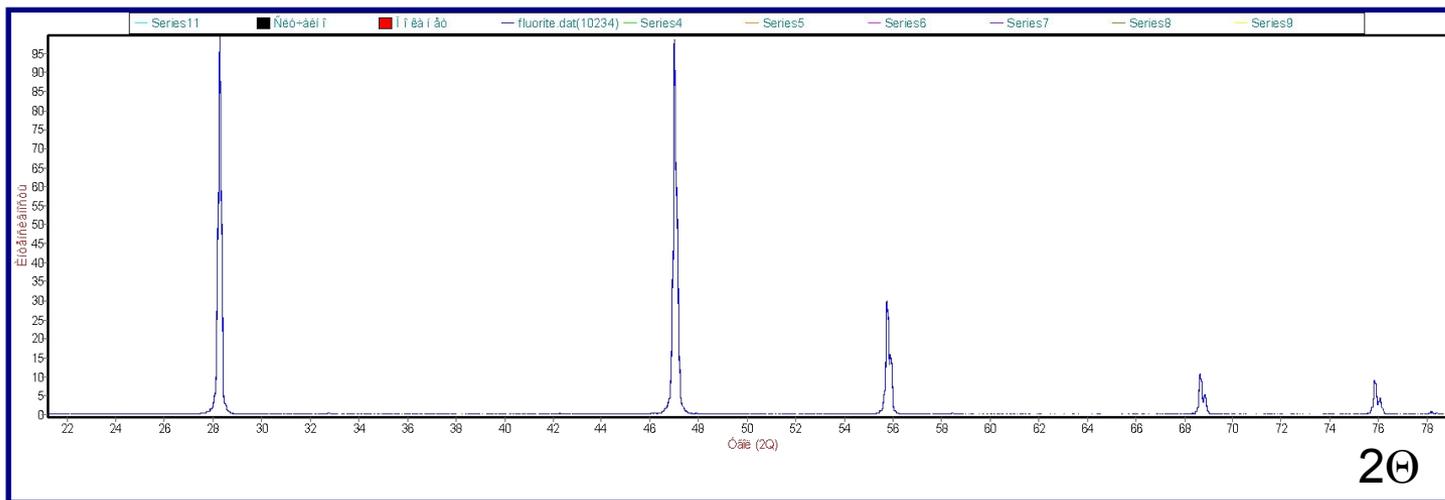
*Рентген. лучи (рентгенография):*  $\lambda = 0,07 - 0,2$  нм.

*Электронный пучок (электронография):*  $\lambda = 0,005$  нм.

*Поток нейтронов (нейтронография):*  $\lambda = 0,15$  нм.

Нейтронография и рентгенография – исследование кристаллов (рентгеноструктурный и **рентгенофазовый анализ**).

Электронография – изучение тонких пленок, поверхностей и газов (газовая электронография).



Рентгенограмма  
 $\text{CaF}_2$



Рентгеновский дифрактометр

# Оптические методы



Изучение распространения, рассеяния и поглощения света в в-ве.

Физические величины, которые меряют:

1)  $n$  – показатель преломления:

$$n = c / v,$$

где  $c$  и  $v$  – скорость света в вакууме и в-ве соответственно.

2)  $\alpha$  – угол поворота плоскости поляризации линейно поляризованного света при прохождении через оптически активное в-во.

## Оптические методы

3)  $\rho$  – коэффициент деполяризации, т.е. отношение интенсивности рассеянного под углом  $90^\circ$  света с поляризацией, перпендикулярной плоскости падающего поляризов. света, к интенсивности рассеянного света с параллельной поляризацией:

$$\rho = I_{\perp} / I_{\parallel}$$

4)  $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$  – эффект Керра, где  $n_{\parallel}$  и  $n_{\perp}$  – показатели преломления для поляризов. лучей, распространяющихся вдоль электрического поля и перпендикулярно этому полю соответственно.

## Оптические методы

- 5)  $\alpha (B)$  – эффект Фарадея – зависимость угла поворота плоскости поляризации света от величины магнитного поля  $B$ .
- 6)  $\varepsilon (\lambda)$  – молярный коэффициент поглощения света как функция  $\lambda$ .

### Применение оптических методов:

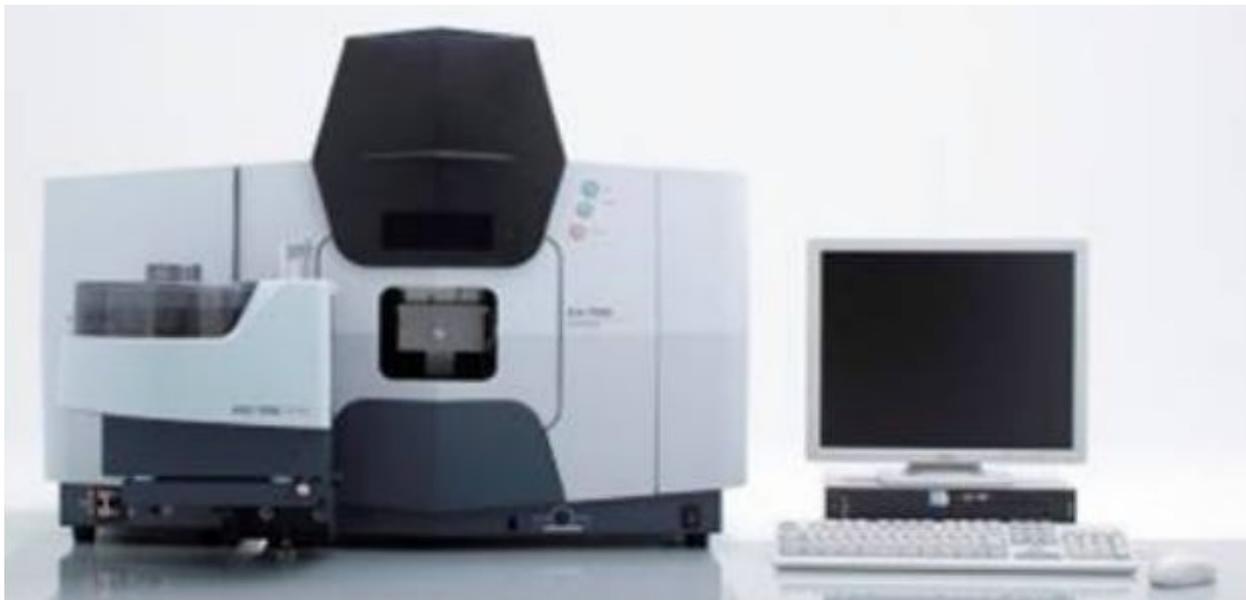
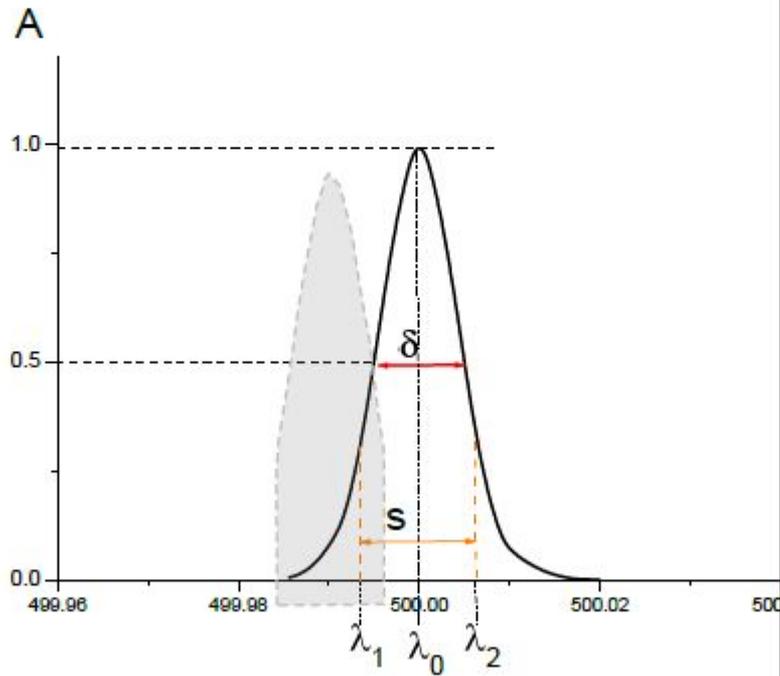
- Идентификация в-в;
- Выявление взаимного влияния атомов в молекуле;
- Расчет поляризуемости молекул;
- Изучение влияния растворителя на исследуемую систему и т.д.

Атомно-абсорбционный спектр

Закон Буг

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon_{\lambda} \cdot l \cdot c}$$

$$\lg(I_0/I) = A = \epsilon_{\lambda} \cdot l \cdot c$$

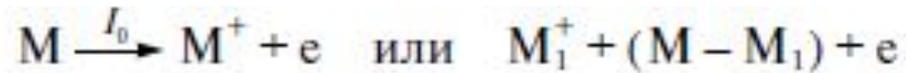


AA спектрометр

# Масс-спектрометрия

Суть: При взаимодействии какого-либо падающего излучения или потока частиц на в-во измеряют потоки других частиц.

*М.-с.* - падающий поток: электроны,  $УФ$ , поток ионов – порождает поток молекулярных ионов изучаемого в-ва или осколочных ионов:



или

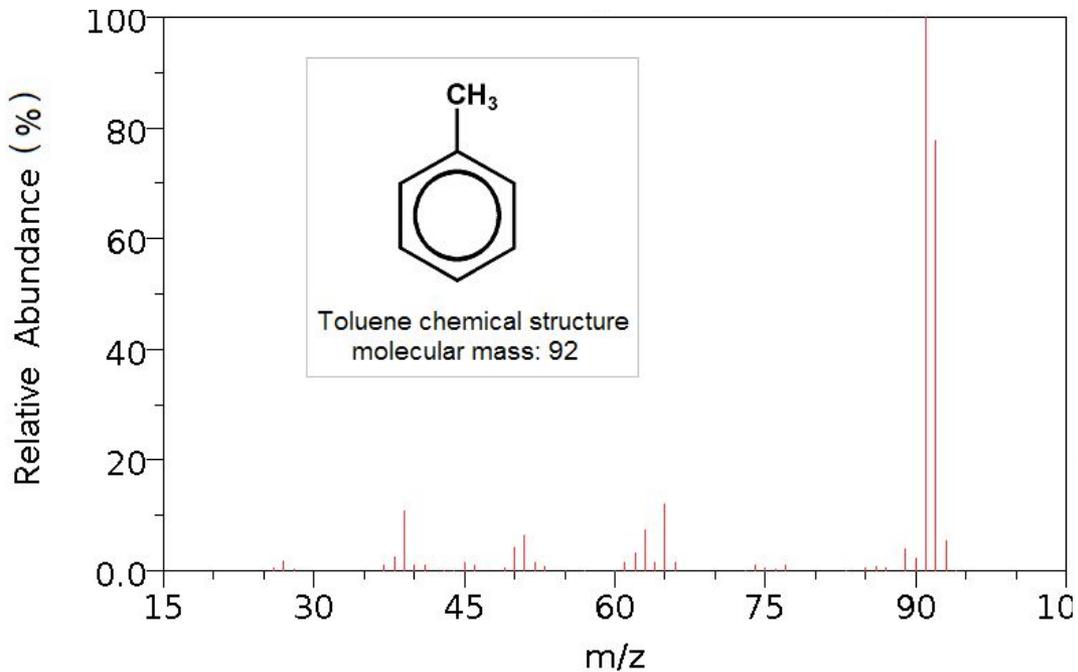


где  $I_0$  – поток электронов;  $e$  – электромагнитное излучение.

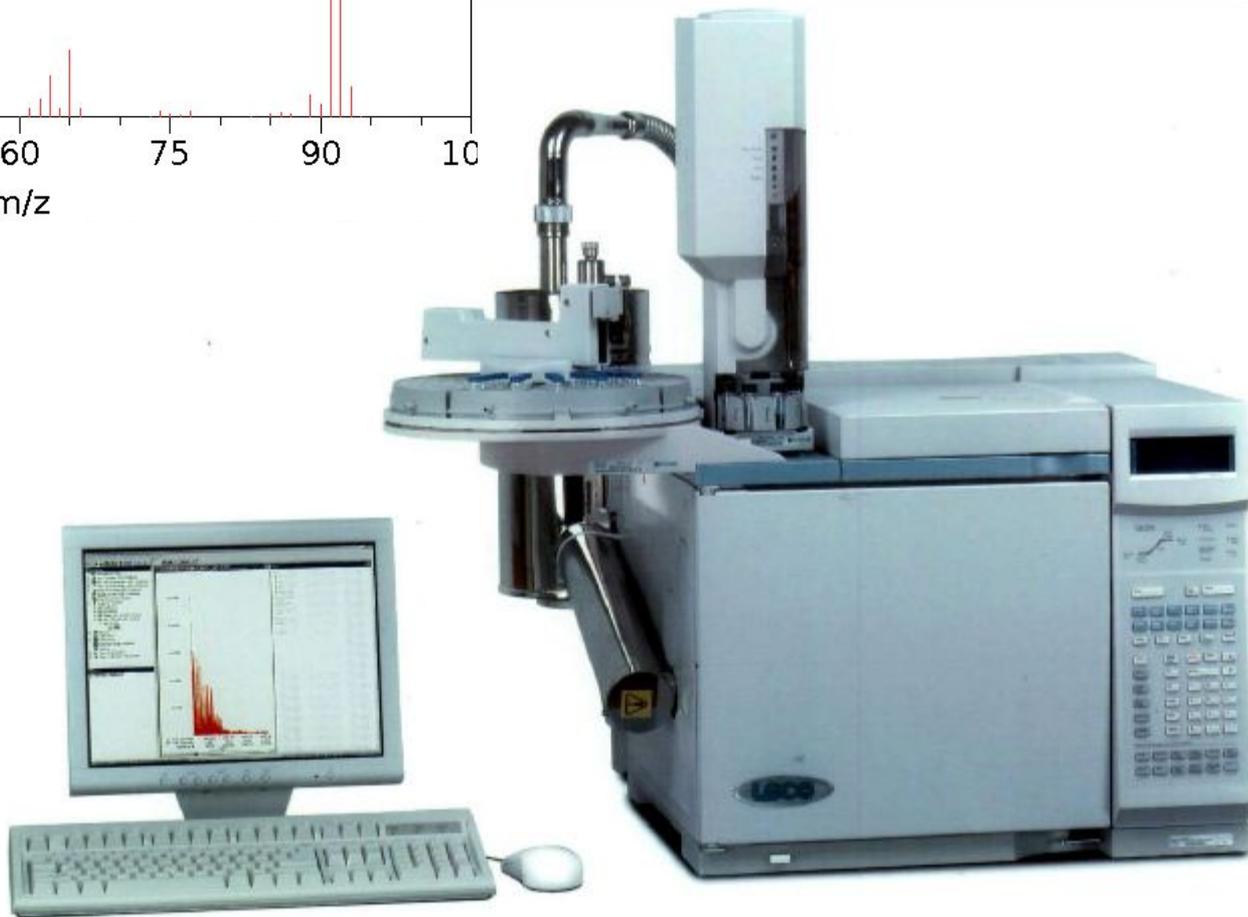
В *М.-с.* измеряют ионные токи  $I(M^+)$ ,  $I(M_1^+)$ ,  $I(M^-)$  и т.п.

## Применение *М.-с.*:

- Определение молекулярной массы;
- Идентификация в-ва (хим.строение);
- Изучение теплоты испарения и механизмов хим.реакций;
- Измерение потенциалов ионизации и энергии разрыва хим.связей.



Масс-спектр  
толуол  $C_7H_8$



Масс-спектрометр

# Спектроскопия $\bar{e}$

В методах рентгеновской электронной спектроскопии ( $PЭС$ ) и оптической электронной спектроскопии ( $\PhiЭС$ ):

Падающее излучение – рентген или  $УФ$ ; измеряют – энергии потока электронов, вырванных из молекулы или в-ва ( $I(E_{эл})$ ).

$PЭС$  определяет энергию связи внутренних электронов атомов в в-ве.

$\PhiЭС$  определяет последовательные потенциалы ионизации из валентной оболочки атомов в молекуле.

## Применение $PЭС$ и $\PhiЭС$ :

- Идентифицирование в-в;
- Изучение закономерностей влияния атомов ближайшего окружения на энергию связи электронов в атомах на разных орбиталях.

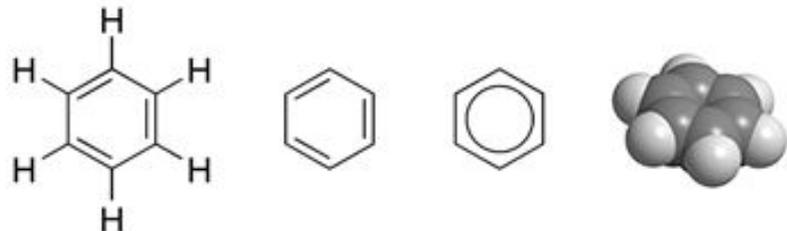
# Диэлькометрия и магнетохимия

В основе: Зависимость величин электрических дипольных моментов ( $\mu$ ) или магнитных характеристик в-в от внешнего электрического или магнитного полей, соответственно изменяющих поведение в-ва.

Измерение  $\varepsilon$  (диэлектрическая проницаемость) дает возможность определить  $\mu$ , характеризующий полярность молекул.

## Применение:

- Определение числа неспаренных электронов в атомах в-ва.
- Структурная информация (например, различные значения диамагнитной восприимчивости ( $\chi_d$ ) в ароматических углеводородах доказывает существование электрических токов в плоскостях ароматических молекул).



# Электрохимические методы анализа



В основе: Измерение электрических параметров: силы тока, напряжения, равновесных электродных потенциалов, электрической проводимости, количества электричества, величины которых пропорциональны содержанию в-ва в анализируемом объекте.

## 2 группы (IUPAC):

- методы без протекания электрохимических реакций на электродах электрохимической ячейки (*кондуктометрия*);
- методы с протеканием электрохимических реакций на электродах электрохимической ячейки (*потенциометрия, кулонометрия, полярография*).

# Потенциометрия

В основе: Использование зависимости ЭДС электрохимической цепи от активности (*концентрации*) анализируемого иона.

Применяют электрохимические цепи с 2 электродами:

- 1) индикаторный (электрод, потенциал которого определяет активность анализируемого иона в соответствии с уравнением Нернста) и
- 2) электрод сравнения (электрод, потенциал которого постоянен и не зависит от концентрации ионов в растворе).

Уравнение Нернста:

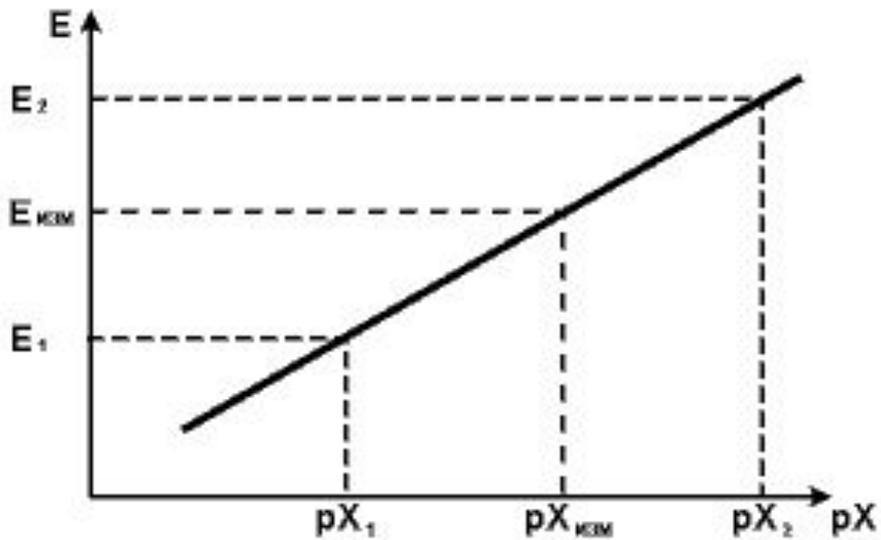
$$E = E_0 + (S / n) \lg a_{ан}$$

где  $E_0$  - стандартная ЭДС цепи;  $n$  - заряд анализируемого иона с соответствующим знаком;  $S$  - постоянная;  $a_{ан}$  - активность анализируемого иона.



pH-метр

<http://labmed.prom.ua>



Прямая потенциометрия

# Кулонометрия



В основе: Измерение количества электричества (кулонов), затраченного на электроокисление или восстановление анализируемого в-ва.

Количество вещества в анализируемой пробе:

$$m = M_M Q / F n,$$

где  $m$  - количество в-а в анализируемом р-ре, г;  $M_M$  – молярная масса;  $Q$   
 $= I t$  - количество электричества, Кл;  $F$  - число Фарадея (96 500 Кл/моль);  $n$  -  
количество  $\bar{e}$ , участвующих в процессе.

$ПО \sim$  до  $10^{-9}$  г в-ва в пробе, погрешность определений не превышает  
0,1-0,05 %

# Хроматографические методы

(русский ботаник М.С. Цвет в 1903 г.)



Суть: Разделение однородных многокомпонентных смесей на отдельные компоненты сорбционными методами в динамических условиях.

Предпосылки:

- Компоненты распределяются между двумя несмешивающимися фазами: подвижной и неподвижной.
- Распределение компонентов основано на различии их коэффициентов распределения между подвижной и неподвижной фазами, что приводит к различным скоростям переноса этих компонентов из неподвижной в подвижную фазу.
- После разделения количественное содержание каждого из компонентов может быть определено различными методами анализа: классическими или инструментальными.

# Хроматографические методы

*Классификация методов хроматографии:*

- По агрегатному состоянию фаз,
- Способу их относительного перемещения,
- Аппаратурному оформлению процесса и т. д.

Таблица 1. - По агрегатному состоянию фаз

Неподвижная фаза	Подвижная фаза	
	Газообразная	Жидкая
Твердая	Газо-адсорбционная хроматография	Жидкостно-адсорбционная колоночная Ионообменная Осадочная
Жидкая	Распределительная газо- жидкостная хроматография	Распределительная жидкость - жидкостная хроматография

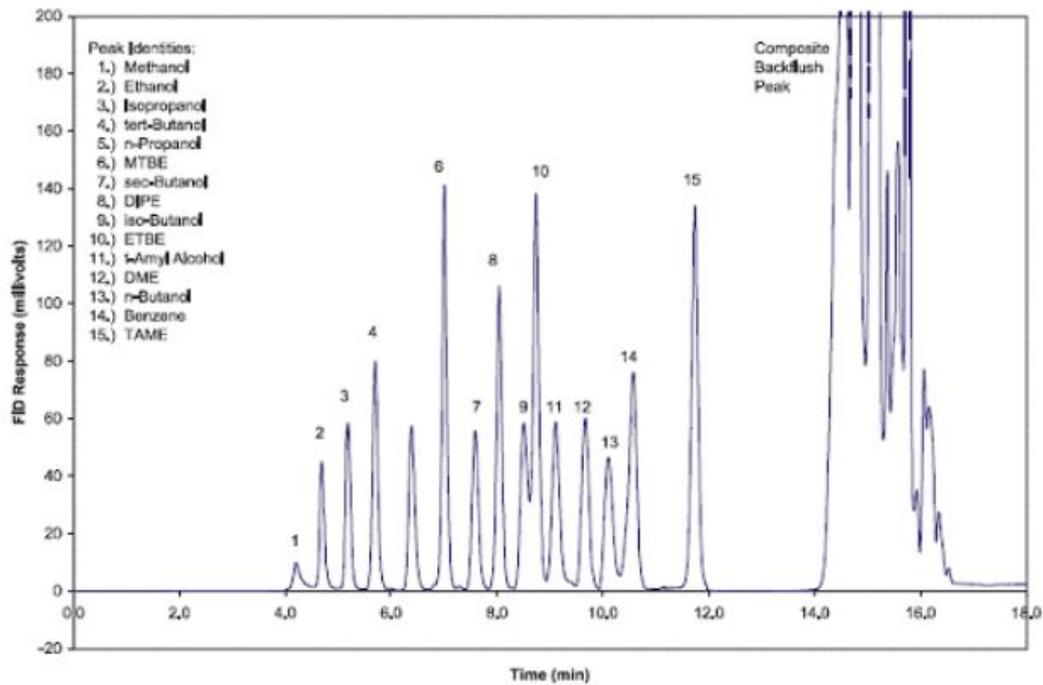
# Хроматографические методы

*По механизму взаимодействия сорбента и сорбата:*

- адсорбционная хроматография;
- распределительная хроматография;
- ионообменная хроматография;
- эксклюзионная хроматография;
- аффинная хроматография.

*По технике выполнения:*

- колоночную хроматографию;
- плоскостную хроматографию;
- тонкослойная хроматография.



Хроматограмма



Хроматограф

# Интеграция методов

- 1) Рентгеноструктурный анализ + ЯМР (локализация атомов  $H$ ).
- 2) Рентгенография + нейтронография (электронная плотность в кристаллах + положение ядер  $\rightarrow$  хим.связь).
- 3) Газовая электронография + Микроволновая спектроскопия + Колебательная спектроскопия (однозначное определение геометрических параметров молекул в газовой фазе) – структуры акролеина  $CH_2=CH-CH=O$ ; 1,1-дифторэтилена  $F_2C=CH_2$ ; фосфабензола  $C_5H_5P$ ; арсабензола  $C_5H_5As$  и др.
- 4) Рентгенофазовый анализ + Рентгеноспектральный анализ (достоверный количественный состав материала).

Список таких примеров может быть продолжен.