

# Сорбционно-спектроскопические методы анализа

К.х.н., с.н.с. ИХХТ СО РАН

**Калякин Сергей Николаевич**

**Сорбционно-спектроскопические  
методы анализа** - группа  
комбинированных методов основанных  
на сочетании методов сорбционного  
концентрирования и твердофазной  
спектроскопии в видимой и УФ -  
области спектра

(твердофазная спектрофотометрия,  
спектроскопия диффузного отражения,  
твердофазная люминесценция).

# Сорбционное концентрирование с применением **твердотельных чувствительных элементов (ТЧЭ)**:

Объекты анализа – жидкости и газы

Типичные аналитические задачи:

- охрана труда
- экологический мониторинг
- биохимические анализы

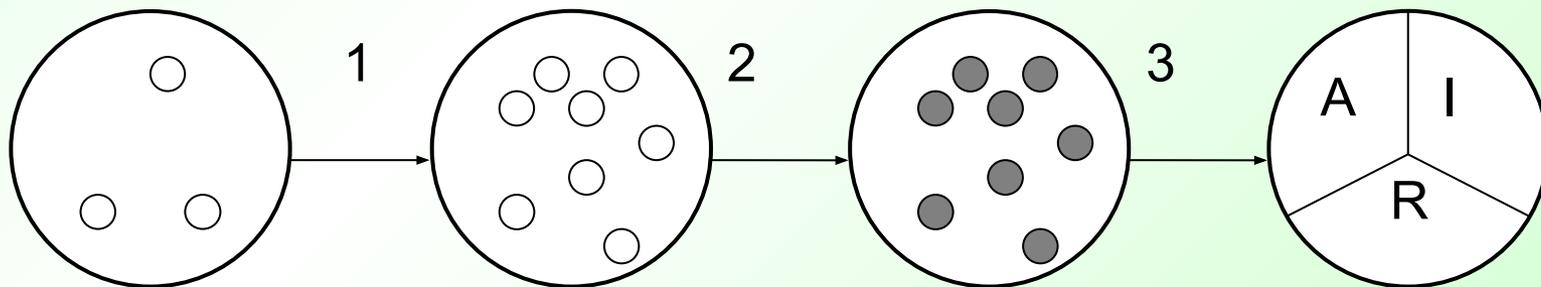
# ТЧЭ

- порошки сорбентов (в режиме статической сорбции или динамической в колонках);
- прессованные диски;
  - бумаги, ткани (полоски, диски).

Для спектроскопических измерений ТЧЭ помещают в специальные кюветы.

# Схема методов твердофазной спектроскопии

- 1 - сорбционное концентрирование определяемого соединения из газовой фазы, водных растворов;
- 2 - химическая реакция определяемого соединения с аналитическим реагентом;
- 3 - измерение выходного сигнала  
(I - интенсивность люминесценции, A - оптическая плотность, R - диффузное отражение)



# Аналитическая химия - наука о методах и средствах химического анализа \*

Методы аналитической химии – универсальные и теоретически обоснованные действия (стадии) химического анализа безотносительно к определяемому компоненту и к анализируемому объекту \*\*

- Методы пробоотбора
- Разложения проб
- Разделения компонентов
- Обнаружения(идентификации) и определения

Гибридные и комбинированные методы

\* Задачи: решение общих вопросов анализа, разработка аналитических методов, решение конкретных задач.

Аналитическая служба – это сервисная система, обеспечивающая конкретный анализ определенных объектов с использованием методов рекомендуемых аналитической химией

\*\* Методика анализа – подробное описание анализа конкретного объекта с использованием выбранного метода

Принципы анализа

# ОСНОВНЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДА АНАЛИЗА (КАЧЕСТВО АНАЛИЗА)

- Чувствительность
- Воспроизводимость
- Правильность
- Предел обнаружения
- Нижняя граница определяемых содержаний
- Селективность
- Рабочий диапазон определяемых содержаний
- Экспрессность
- Стоимость анализа
- Автоматизация анализа

# ОСНОВНЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДА АНАЛИЗА (КАЧЕСТВО АНАЛИЗА)

- **Чувствительность.**

Коэффициент чувствительности – мера степени изменения аналитического сигнала  $Y$  при изменении концентрации

$$S = dY/dC \quad (y_x = Sc_x)$$

- **Воспроизводимость** – характеристика разброса результатов измерений относительно среднего значения

$s$ -стандартное отклонение;

$s_r$ -относительное стандартное отклонение

# ОСНОВНЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДА АНАЛИЗА (КАЧЕСТВО АНАЛИЗА)

- **Правильность** – характеристика близости среднего результата измеренной величины к постулируемому истинному значению
- **Предел обнаружения**  $C_{\min,P}$  – наименьшее содержание компонента, определяемое данным методом с вероятностью  $P$  ( $C_{\min,P} = 3s_{\text{фон}} / S$ )
- **Диапазон определяемых содержаний** – область значений содержаний ( $C_H - C_B$ ), ограниченная измерением аналитического сигнала с заданной точностью ( $C_H \text{ с } s_r \leq 0,33$ )

# Сорбционное (экстракционное, осадительное) концентрирование - методы повышения чувствительности и избирательности анализа \*

Прямая корреляция чувствительности, избирательности и **стоимости** различных методов анализа

И обратная корреляция с универсальностью

\* Аналитический сигнал – физическая величина измеряемая на заключительной стадии анализа функционально связанная с содержанием определяемого компонента



# Преимущества Сорбционно-спектроскопических методов анализа:

- более высокая **чувствительность анализа** (концентрирование на стадии пробоотбора, чувствительность твердофазной спектрометрии);
  - селективность (сорбционного концентрирования);
  - меньший расход реагентов;
  - отказ от «мокрой химии»;
  - удобство автоматизации и миниатюризации анализа;
  - возможность совмещения пробоотбора и измерения в одном приборе (переносные газоанализаторы, спектрофотометрические сенсоры для анализа жидкостей);\*
  - протоколирование результатов на ТЧЭ.\*
- \* новые качества метода анализа

## Недостатки Сорбционно-спектроскопических методов анализа

- недостаточная универсальность;
- нелинейные градуировочные зависимости;
- низкая селективность (проблемы маскирования демаскирования);
  - проблемы хранения ТЧЭ;
  - применение нестандартного оборудования и специальных аналитических операций.

# Проблемы стандартизации анализа

- Аналитическая служба (аккредитованные лаборатории и аналитические центры)
- Аттестованные методики с использованием приборов включенных в гос. реестр средств измерений
- Приборы хим. анализа:
  - Универсальные
  - Анализаторы
- **Методики с использованием универсальных приборов**  
(Федеральный перечень методик выполнения измерений, допущенных к применению при выполнении работ в области мониторинга загрязнений окружающей среды)  
воздух - спектрофотометрия более 50%  
вода – более 35%

# Спектроскопические методы

- Физические методы, основанные на взаимодействии излучения с веществом

Область (метод)	Характеристика энергии квантов		Процесс
	$\lambda$ , м	другие величины	
Радиочастотная (ЯМР, ЭПР)	$10^1—10^{-1}$	$\nu$ — 10 МГц—1 ГГц	Изменение спинов ядер и электронов
Микроволновая	$10^{-1}—10^{-3}$	$\bar{\nu}$ — 0,1—10 см <sup>-1</sup>	Изменение вращательных состояний
Оптическая			
УФ		$\lambda = 400 - 200$ нм	Изменение состояний валентных электронов
видимая	$10^{-6}—10^{-8}$	$\lambda = 750 - 400$ нм	
инфракрасная (ИК, КР)	$10^{-3}—10^{-6}$	$\bar{\nu}$ — 10—13000 см <sup>-1</sup>	Изменение колебательных состояний
Рентгеновская	$10^{-8}—10^{-10}$	$E$ — 0,1—100 КэВ	Изменение состояний внутренних электронов
Гамма-излучение (ядерно-физические)	$10^{-10}—10^{-13}$	$E$ — 0,01—10 МэВ	Ядерные реакции

## Классификация сорбционно-спектроскопических методов по способу измерения аналитического сигнала:

- твердофазная спектрофотометрия (А)
- спектроскопия диффузного отражения (R)
- твердофазная люминесценция (I)
- цветометрия.
- Линейно колориметрические методы

# Классификация сорбционно-спектроскопических методов по способу получения окрашенного или люминесцирующего соединения в фазе сорбента



# Классификация сорбционных процессов

По механизму взаимодействия:

- Адсорбция: физическая и хемосорбция.
- Абсорбция – поглощение веществ в жидкую фазу на поверхности сорбента.
- Капиллярная конденсация.

# Основные количественные характеристики сорбции

- Коэффициент распределения

$$D = \text{Ств.}/\text{Св.}$$

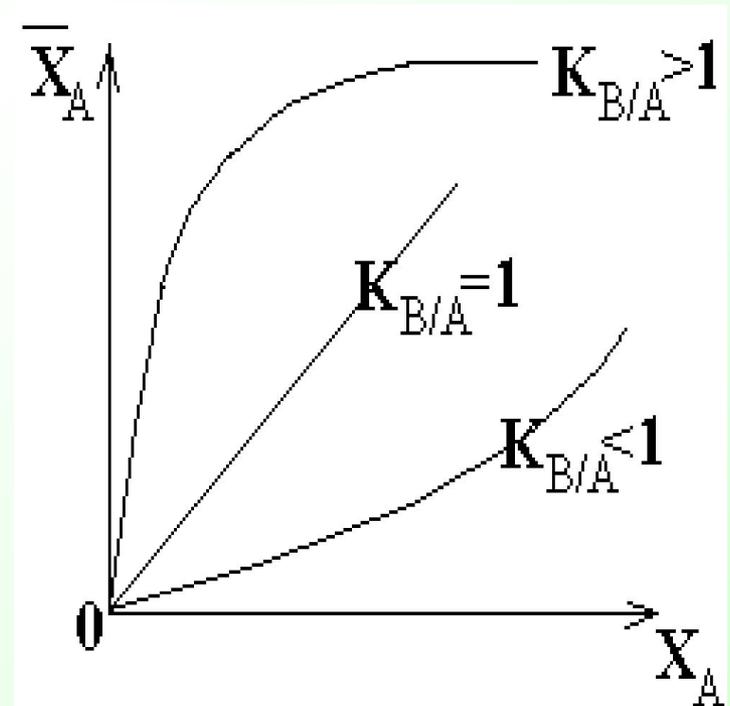
Изотермы сорбции

Константы химических равновесий

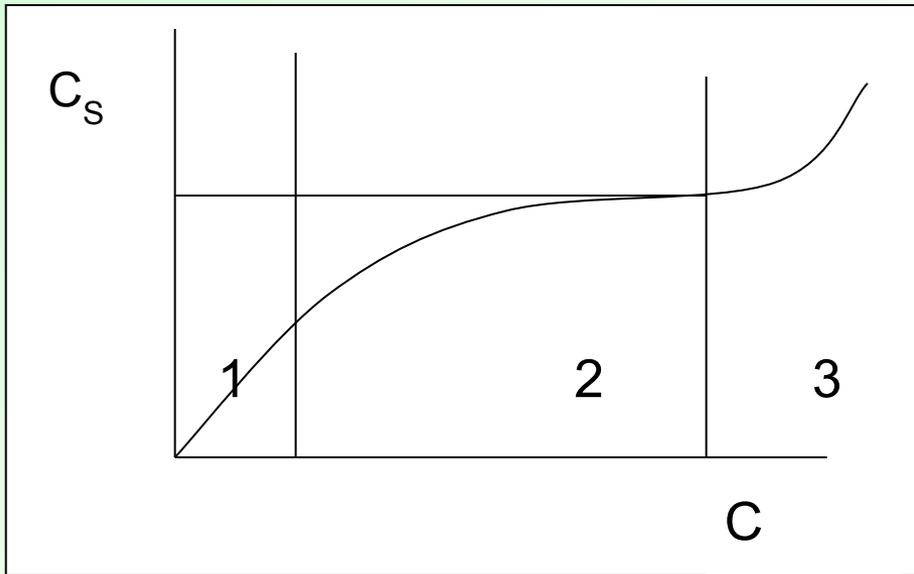
(На примере ионного обмена)



$$K_{B/A} = \frac{[A^+][B^+]}{[B^+][A^+]}$$



# Физическая сорбция на поверхностном слое сорбента



- 1 - уравнение Генри
- 2 - уравнение Ленгмюра
- 3 - уравнение Брунауэра  
- Эммета-Теллера

1-  $C_s = aC$

$C_s = ap$

2-  $C_s = b_1 C / (1 + b_2 C)$   
 $C_s = zC^n$

$C_s = b_1 p / (1 + b_2 p)$   
 $C_s = zp^n$

3 -  $V = V_m K p / ((p_0 - p)(1 + (K - 1)))$

# Типы сорбентов

## 1. Ионообменные материалы:

- органические полимерные материалы – катионообменные, анионообменные (сильно-, средне- и слабоосновные), амфолиты, хелатообразующие.

## 2. Силикагели

- Привитые (с полярными и неполярными группами).
- Модифицированные: ковалентно закрепленные функциональные группы; импрегнированные, в т.ч. супромолекулярные структуры.

## 3. Целлюлозы

## 4. Пенополиуретаны

## 5. Полимеры с неполярными группами – полиэтилен, фторопласт, силикон

## 6. Пленочные сорбенты – материалы с нанесенными жидкими фазами

# Специфические требования к сорбентам

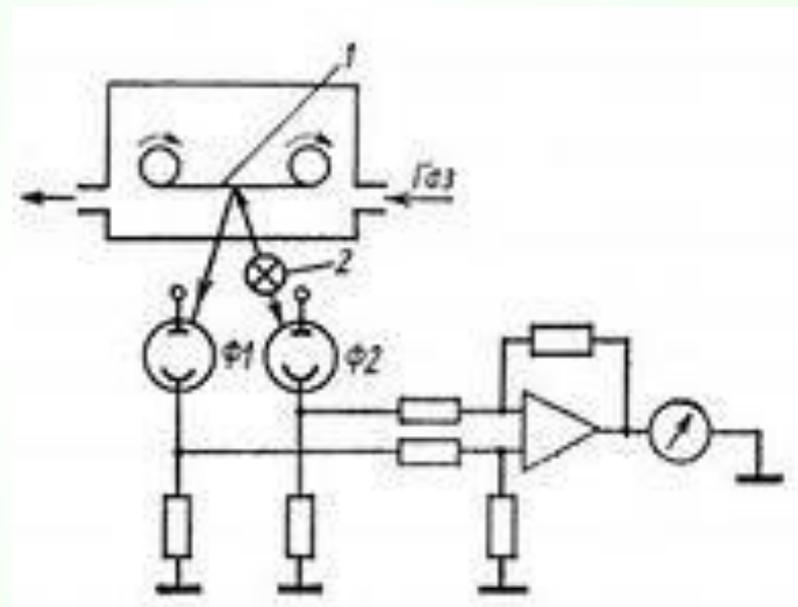
- Отсутствие собственной окраски (или люминесценции)
- Спектральная и химическая однородность
- Селективность сорбции
- Возможность проведения фотколориметрических (люминесцентных) реакций

# Целлюлозные ТЧЭ

- Индикаторные бумаги



# Ленточные ТЧЭ



Газоанализаторы  
«Сирена», ФКГ -3М

# Хемилюминесцентные ТЧЭ



**Датчик хемилюминесцентный предназначен для использования в составе хемилюминесцентных газоанализаторов Р-310, Н-320, Р-310А, ШН-310, С-310А, СВ-320, 3.02 П-А, 3.02 П-Р**  
**Определение озона, диоксида серы**

# Индикаторные полоски



Индикаторные тест-полоски для определения уровня глюкозы в крови  
© Сторк, Кемпелер / Виталес Лаб



# Индикаторные трубки



# Определение аммиака



Определение аммиака

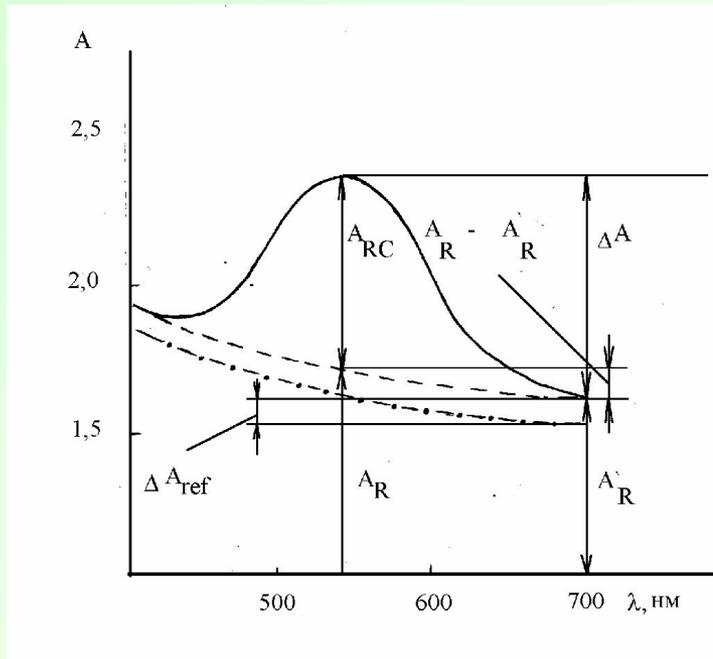


Определение хлористоводородной кислоты

# Твердофазная спектрофотометрия (ТФС)

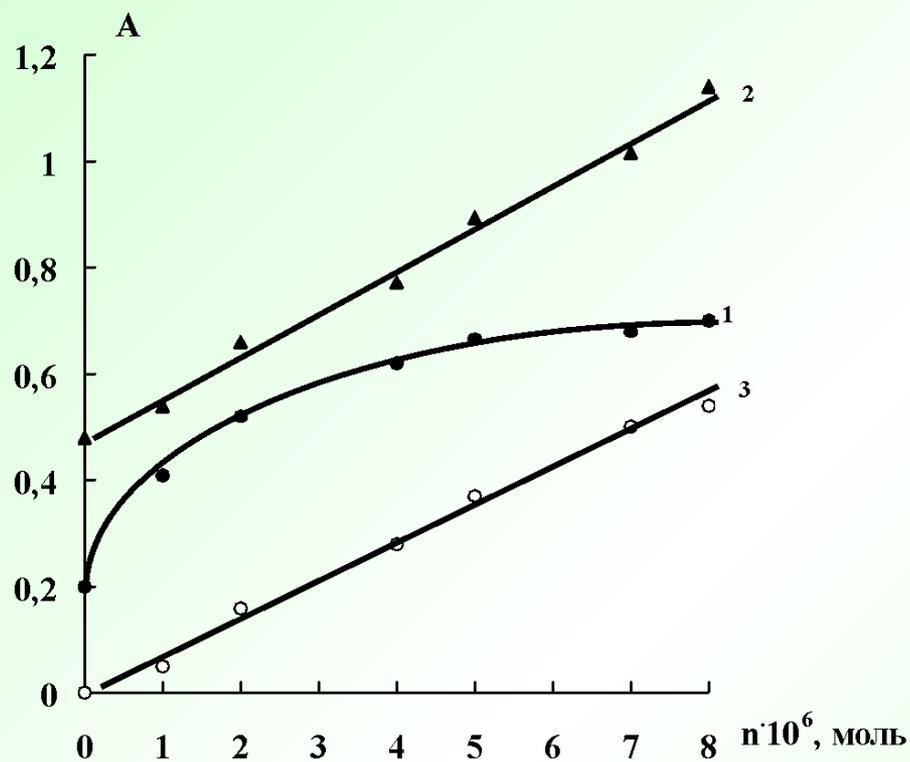
- $A = Lg(I_0/I) = -Lg T$
- $A = A_{RC} + A_{Sol} + A_{RL} + A_R$ , где  $A_{RC}$   
- светопоглощение комплекса в фазе сорбента;  $A_{sol}$  - светопоглощение раствора, находящегося между частицами сорбента;  $A_{RL}$  - светопоглощение свободного реагента в фазе сорбента;  $A_R$  - фон, обусловленный светорассеянием и поглощением сорбента.

## Учет фона $\Delta A_{ref}$



Спектр поглощения комплекса хрома (VI) с дифенилкарбазидом в фазе ионита Дауэкс 50WX2 (-); поглощение модифицированного ионита (---); поглощение стандартного ионита (-.-.-) [14]

$$A^* = \Delta A - \Delta A_{ref} = A_{RC} + (A_R - A'_R) - (A_{R,ref} - A'_{R,ref})$$



Градуировочные графики для определения бромид-ионов методом ТСФ. Способы измерения A: 1 - при одной длине волны ( $\lambda=583$  нм); 2, 3 - при двух длинах волн ( $\lambda = 583$  нм и  $\lambda' = 700$  нм); 2 - без учета  $\Delta A_R$ ; 3 - с учетом  $\Delta A_R$

# Спектроскопия диффузного отражения

$$R = I / I_0 ,$$

где  $R$  - диффузное отражение;  $I_0$  - интенсивность падающего на образец света;  $I$  - интенсивность отраженного от образца света.

$$(1 - R_\infty)^2 / 2R_\infty = \beta / S ,$$

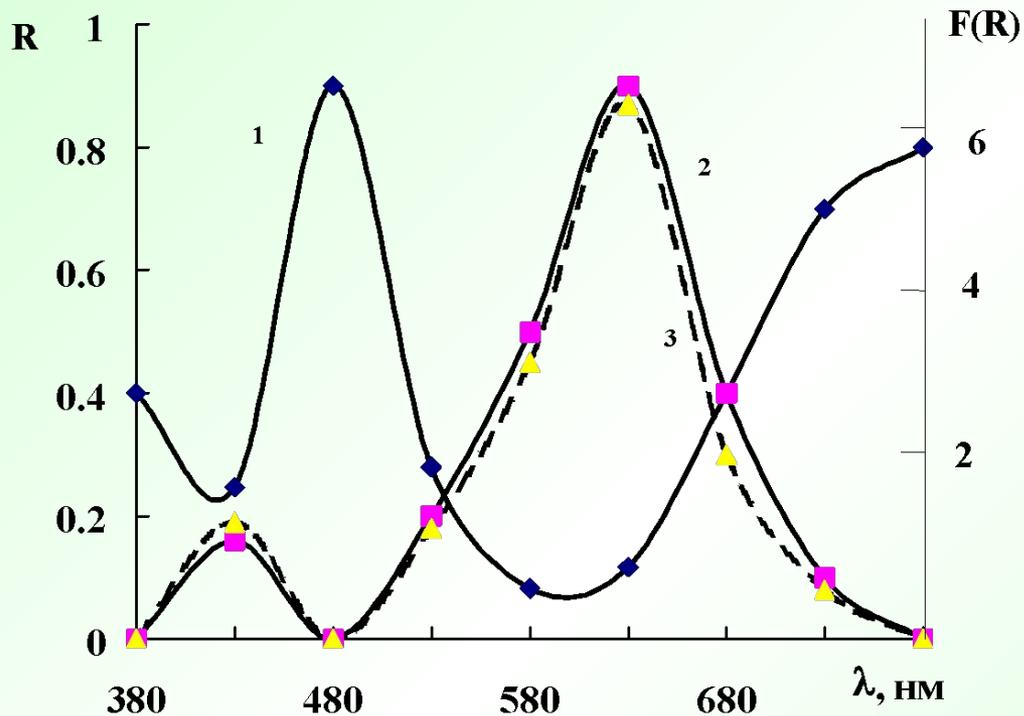
где  $R_\infty$  - абсолютное диффузное отражение;  $\beta$  - коэффициент поглощения;  $S$  - коэффициент рассеяния света.

## Функция Гуревича-Кубелки-Мунка

$$F \equiv (1-R)^2 / 2R = \beta/S ,$$

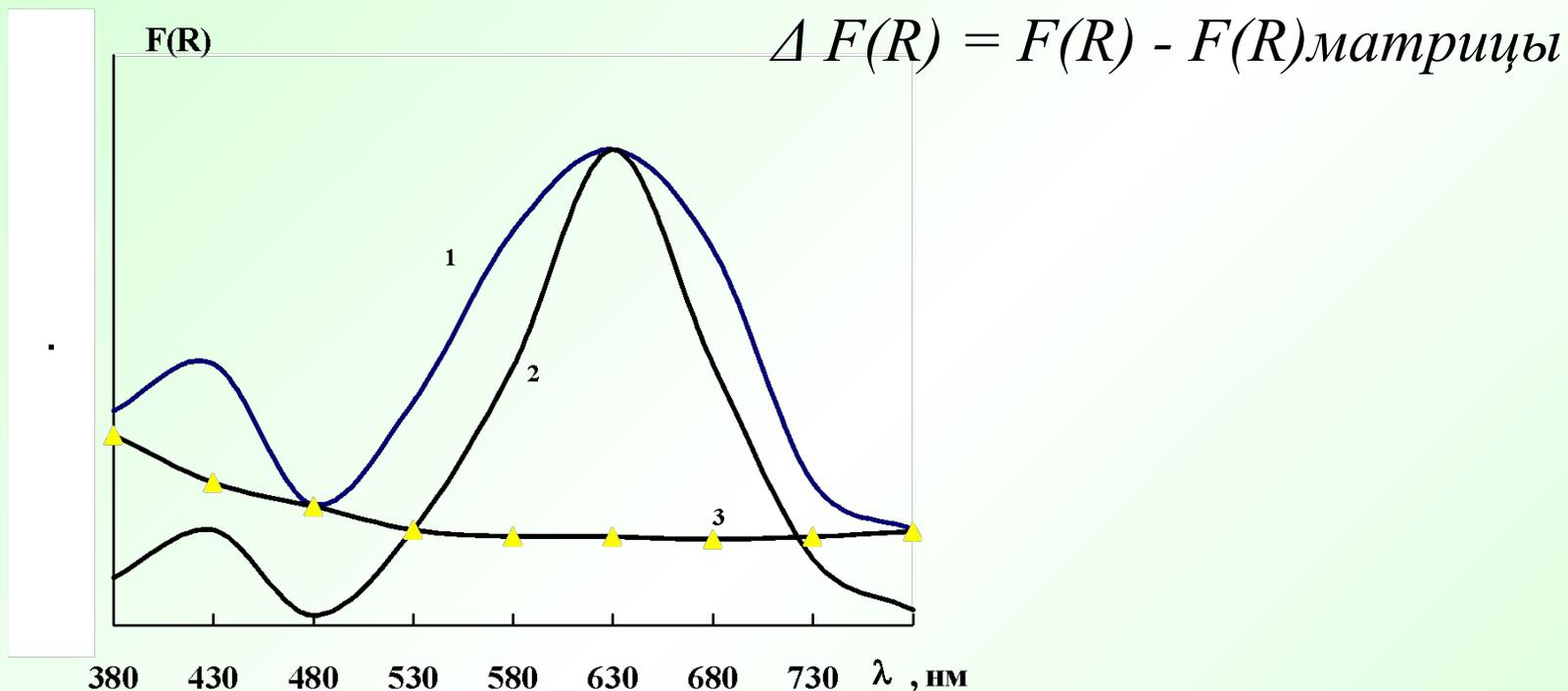
где  $F$  - функция Кубелки-Мунка.

$$\beta = 2,3 \cdot \varepsilon \cdot C$$



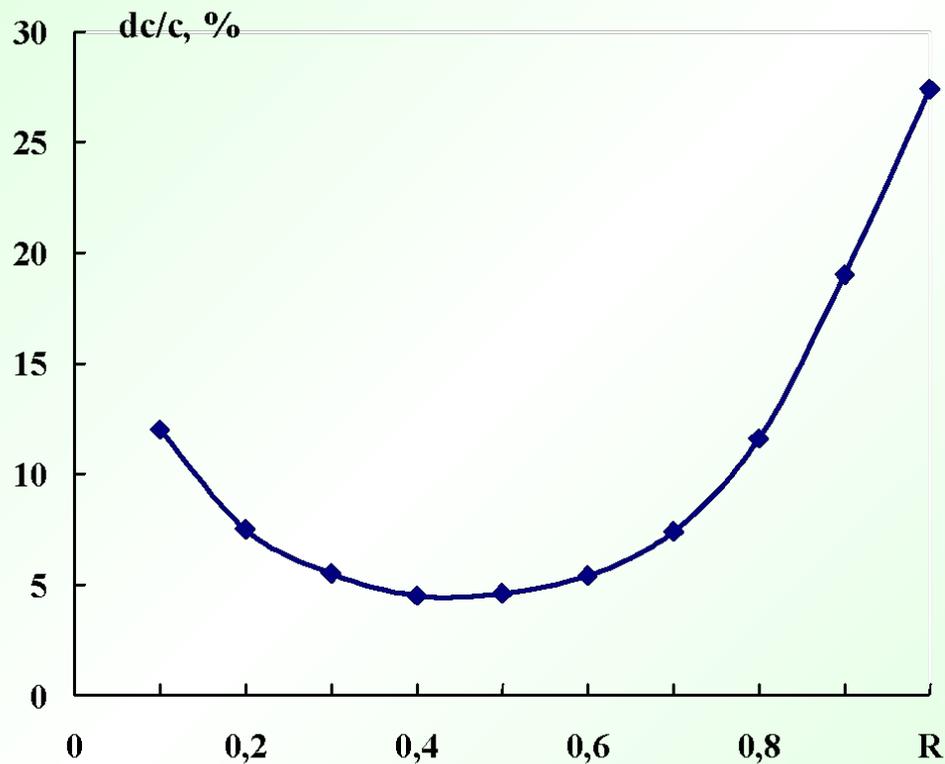
Спектры диффузного отражения малахитового зеленого, сорбированного на силикагеле L (1, 2), и спектр поглощения водного раствора красителя  $5 \cdot 10^{-7}$  M/г

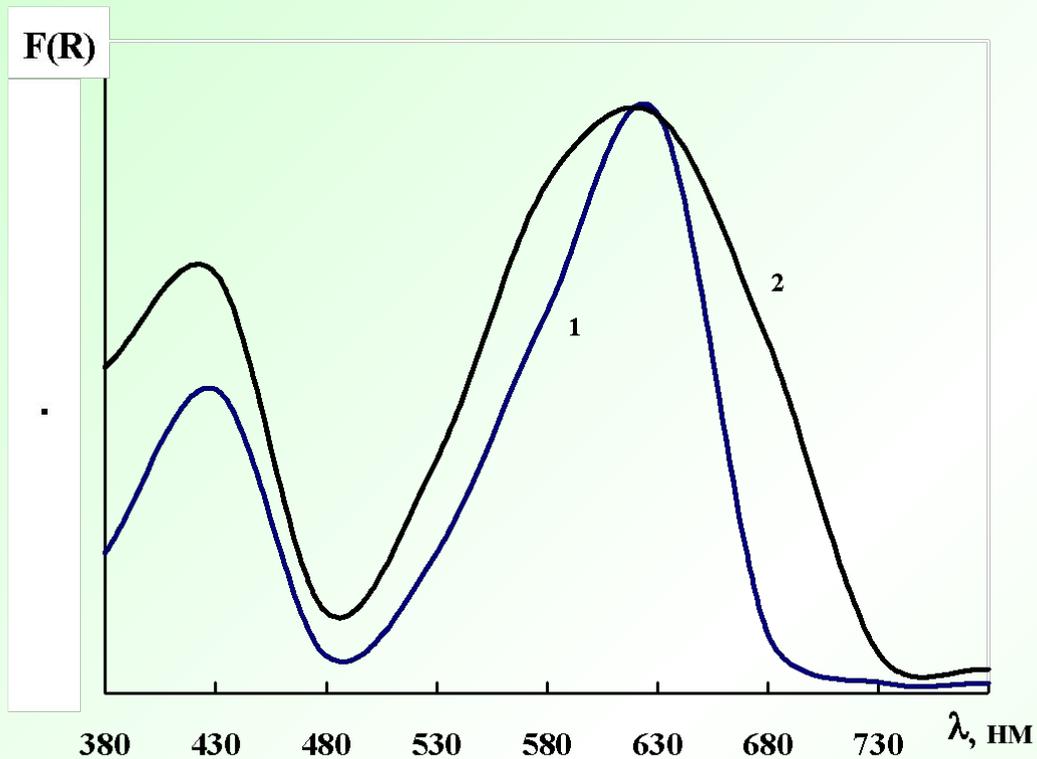
# Нормирование спектров $F(R)$



Нормированные спектры диффузного отражения малахитового зеленого, сорбированного на силикагеле L (1, 2), и силикагеля L (3). Содержание красителя:  $2,5 \cdot 10^{-8}$  М/г

# Значение $R$ и погрешность определения концентраций

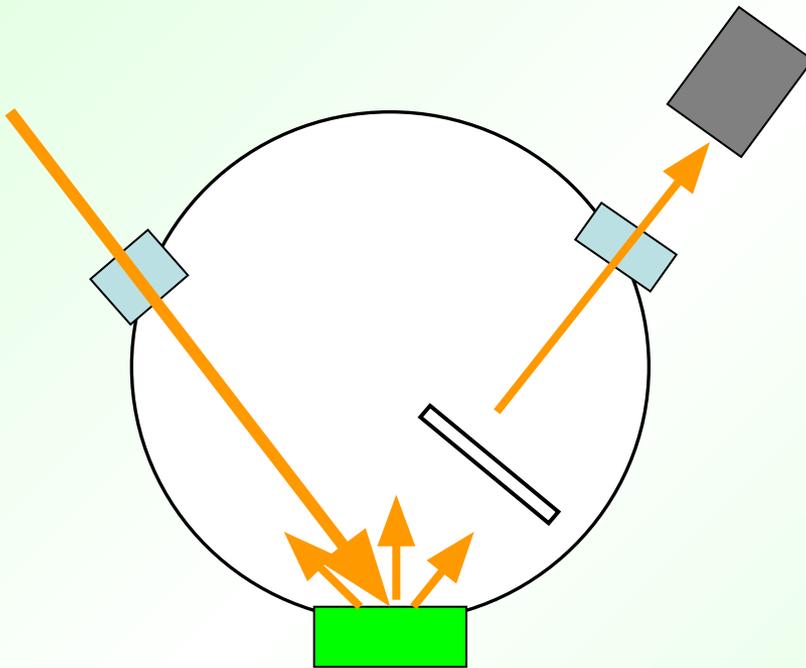




Нормированные спектры диффузного отражения малахитового зеленого, сорбированного на силикагеле L. Исходное содержание красителя, М/г: 1 -  $2,5 \cdot 10^{-6}$ ; 2 -  $2,1 \cdot 10^{-5}$ ; образцы разбавлены в 30 раз

# Измерение диффузного отражения

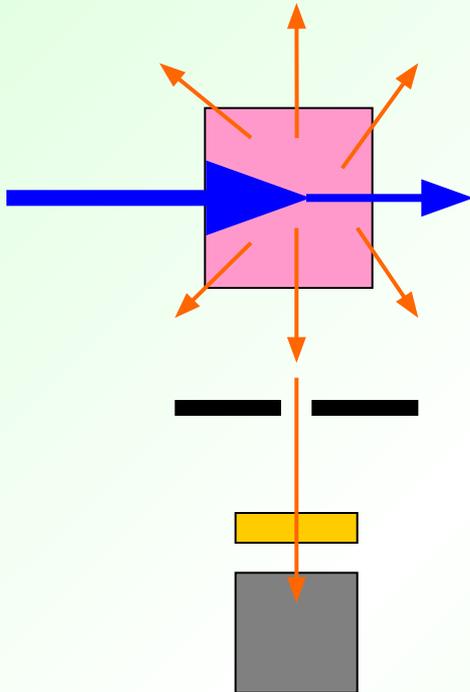
- Интегрирующая сфера



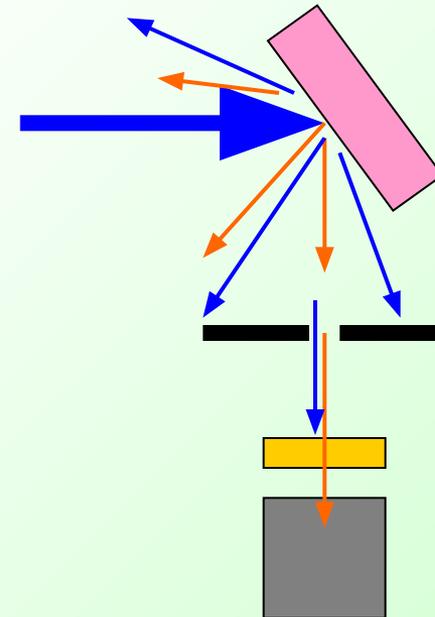
# Твердофазная люминесценция

## Фотолюминесценция

Растворов



Твердых образцов



# Методы твердофазной люминесценции

- Фотолюминесценция
  - Флуоресценция модифицированных сорбентов
  - Биолюминесценция
  - Фосфоресценция неорганических стекол
  - Низкотемпературная флуоресценция (органические стекла, эффект Шпольского)
- Хемолюминесценция