

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

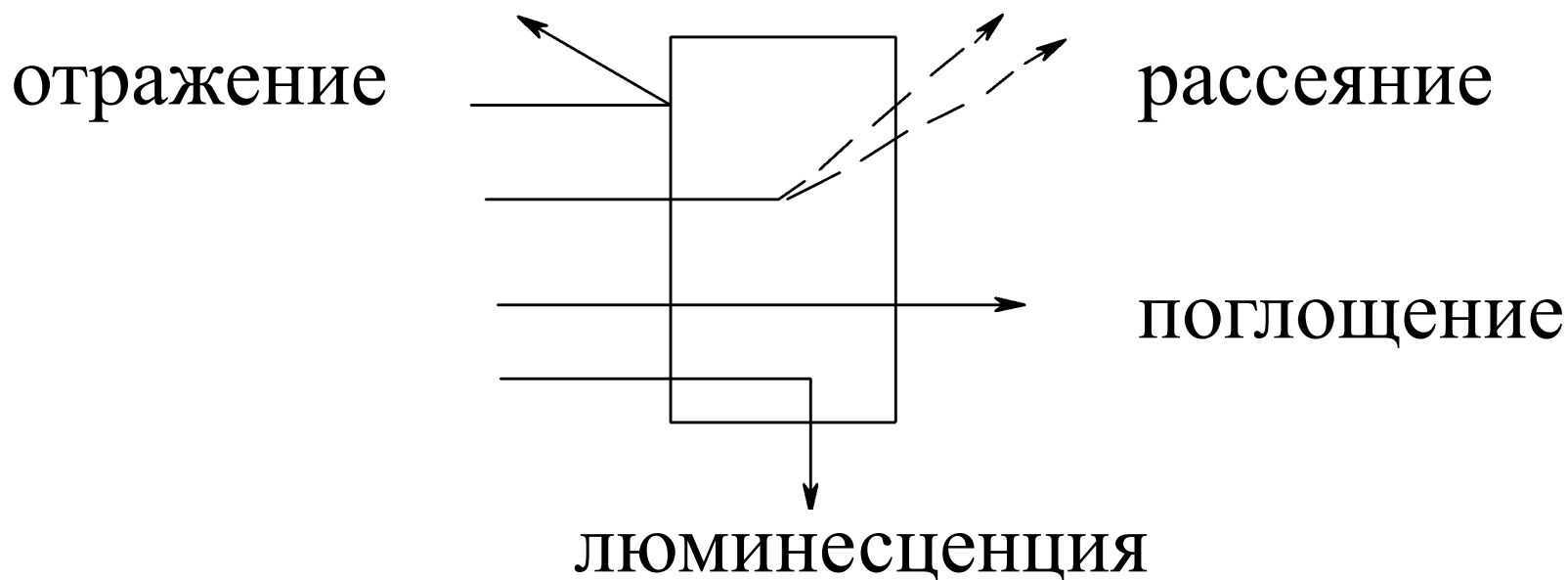
Спектроскопические (оптические)

Хроматографические

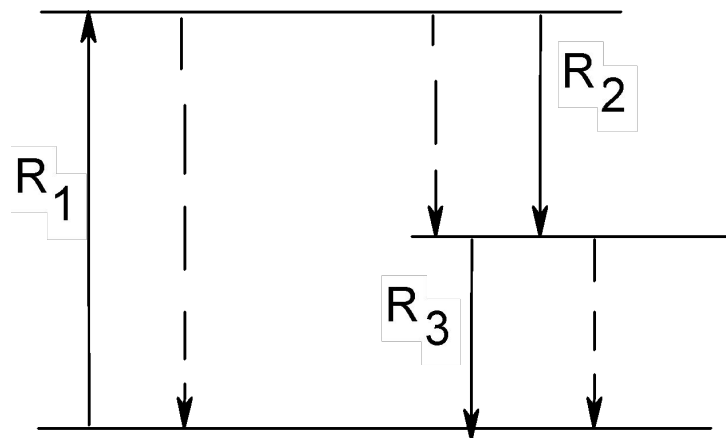
Электрохимические

Спектроскопические методы анализа –
физические методы, основанные на взаимо-
действии электромагнитного излучения с
веществом

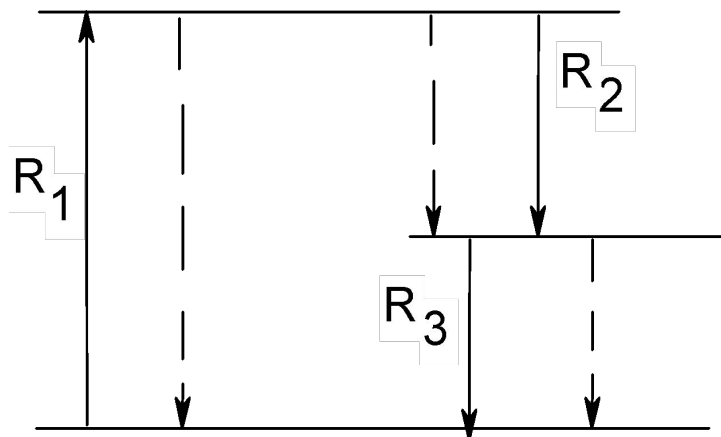
Это взаимодействие приводит к различным энергетическим переходам, которые регистрируются экспериментально в виде поглощения излучения, отражения и рассеяния электромагнитного излучения



Поглощение энергии происходит при возбуждении элементарной системы (ядра, атомы или молекулы) и переходе ее с более низкого энергетического уровня на более высокий (переход R_1)



При переходе из более высокого энергетического состояния в более низкое часть поглощенной энергии излучается в виде света



Если система была возбуждена светом, то излучение называют люминесценцией

Если рентгеновским излучение – рентгеновской флуоресценцией

Области энергий электромагнитного излучения,
соответствующие им методы анализа и
процессы, лежащие в их основе

Область (метод)	λ	Процесс
Радиочастотная (ЯМР, ЭПР)	$10^1 - 10^{-1}$ м	Изменение спинов ядер и электронов
Микроволновая	$10^{-1} - 10^{-3}$ м	Изменение вращательных состояний

Область (метод)	λ	Процесс
Оптическая УФ видимая инфракрасная	400 – 200 нм 750 – 400 нм $10^{-3} - 10^{-6}$ м	Изменение состояний валентных электронов Изменение колеба- тельных состояний
Рентгеновская	$10^{-8} - 10^{-10}$ м	Изменение состояний внутренних электронов
Гамма- излучения (ядерно- физические)	$10^{-10} - 10^{-13}$ м	Ядерные реакции

Спектроскопические методы подразделяют на
атомные и молекулярные

В атомной спектроскопии изучают узкие
линейчатые спектры

В молекулярной спектроскопии – широкие
слабоструктурированные спектры

Молекулярная абсорбционная спектроскопия в УФ- и видимой областях спектра называют спектрофотометрией

Спектрофотометрия основана на избирательном поглощении света молекулами или ионами анализируемого вещества в оптическом диапазоне длин волн:

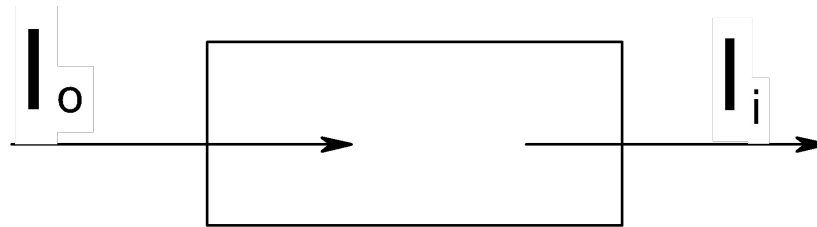
УФ область : 200 – 400 нм

Видимая область: 400 – 750 нм

Ближняя ИК область: 750 – 2500 нм

Единицами измерения поглощения служат
оптическая плотность A или
светопропускание T

Пусть мы имеем раствор, через который
проходит поток света:



I_0 – интенсивность падающего светового потока
 I_i – интенсивность светового потока,
прошедшего через раствор

Тогда $\frac{I_i}{I_o} = T$ измеряется в долях единицы
(изменяется от 0 до 1)

$\frac{I_i}{I_o} \cdot 100 = T$ измеряется в процентах
(изменяется от 0 до 100)

Оптическая плотность $A = \lg \frac{I_o}{I_i}$

Связь между A и T

$$T = \frac{I_i}{I_o} \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{T} = \frac{I_o}{I_i}$$

Прологарифмируем:

$$-\lg T = \lg \frac{I_o}{I_i} \quad \Rightarrow \quad -\lg T = A$$

Законы светопоглощения:

1. Закон Бугера-Ламберта: Оптическая плотность прямо пропорциональна толщине поглощающего слоя, т.е. $A = k \cdot l$

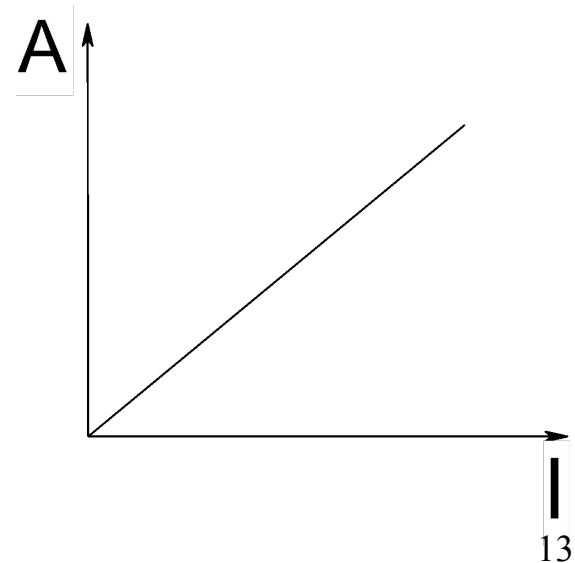
l – толщина поглощающего слоя

k – коэффициент пропорциональности

Зависимость

прямолинейная

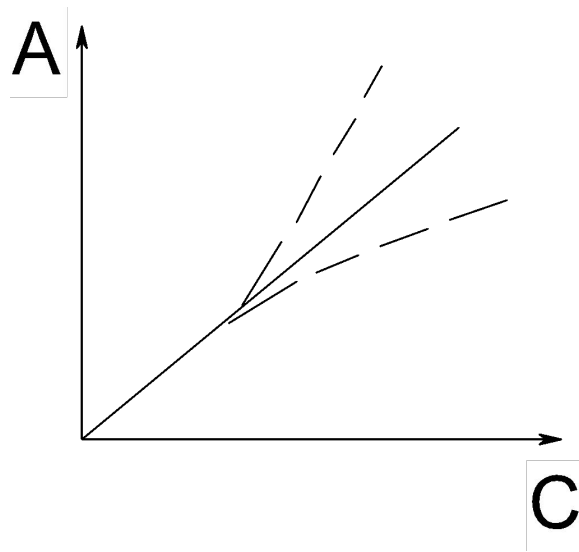
Закон соблюдается всегда



2. Закон Бера: Оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации поглощающего вещества

$$A = k \cdot C$$

Закон соблюдается не всегда



Причины отклонения от прямой зависимости:

- немонохроматичность излучения
- побочные реакции, протекающие в растворе (гидролиз, ассоциация, диссоциация и др.)

Объединенный закон светопоглощения

Закон Бугера-Ламберта-Бера

Оптическая плотность раствора прямо пропорциональна толщине поглощающего слоя и концентрации

$$I_i = I_o e^{-k l C} \quad A = \varepsilon l C$$

k – коэффициент поглощения

ε – коэффициент погашения $\varepsilon = 2,3 / k$

Физический смысл:

Удельный показатель погашения $E^{1\%}$ - оптическая плотность 1% раствора при толщине поглощающего слоя 1 см

Молярный показатель погашения ε - оптическая плотность одномолярного раствора при толщине поглощающего слоя 1 см

Связь между молярным и удельным показателями погашения

$$A = E^{1\%} \cdot 1 \cdot C_{\%}$$

$$A = \varepsilon \cdot 1 \cdot C$$

$$\varepsilon \cdot 1 \cdot C = E^{1\%} \cdot 1 \cdot C_{\%}$$

$$\varepsilon = E^{1\%} \cdot \frac{C_{\%}}{C} = E^{1\%} \cdot \frac{C_{\%} \cdot M}{C_{\%} \cdot 10} = E^{1\%} \cdot \frac{M}{10}$$

Молярный и удельный коэффициенты

погашения зависят от природы поглощающей среды, длины волны поглощаемого света, температуры

Закон аддитивности:

Если анализируемый раствор содержит несколько веществ, не взаимодействующих друг с другом, то при данной длине волны оптическая плотность раствора равна сумме оптических плотностей каждого компонента (при той же длине волны)

Для 1 вещества: $A_1 = k \cdot l \cdot C_1$

Для 2 вещества: $A_2 = k \cdot l \cdot C_2$

Для раствора 1 и 2 веществ:

$$A = A_1 + A_2 = k \cdot l \cdot C_1 + k \cdot l \cdot C_2$$

В общем виде:

$$A = \sum_{i=1}^n A_i = \sum_{i=1}^n k \cdot l \cdot C_i$$

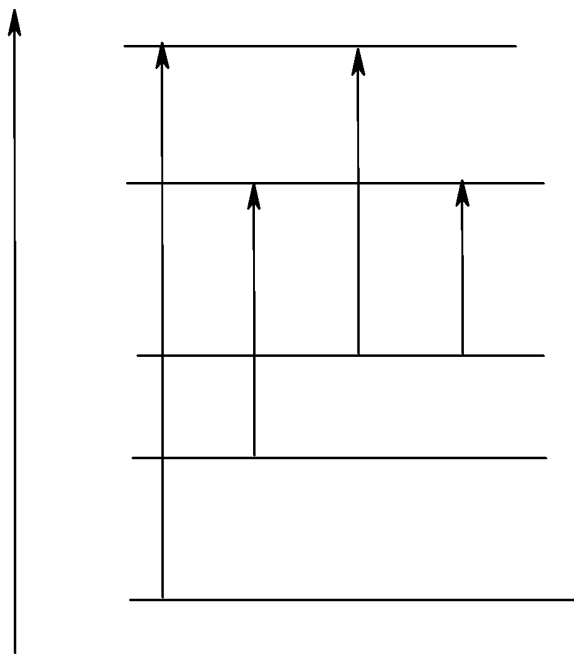
Спектры поглощения

Спектр поглощения – графическая зависимость оптической плотности A от длины волны светового потока λ

В зависимости от того в какой области длин волн происходит поглощение, различают электронные, колебательные и вращательные спектры поглощения

Поглощение в УФ и видимой области спектра вызывает изменение состояний валентных электронов и переход их с более низкого энергетического уровня на более высокий

Энергетическое расположение электронных молекулярных орбиталей



σ^* -разрыхляющие

π^* -разрыхляющие

n-несвязывающие

π -связывающие

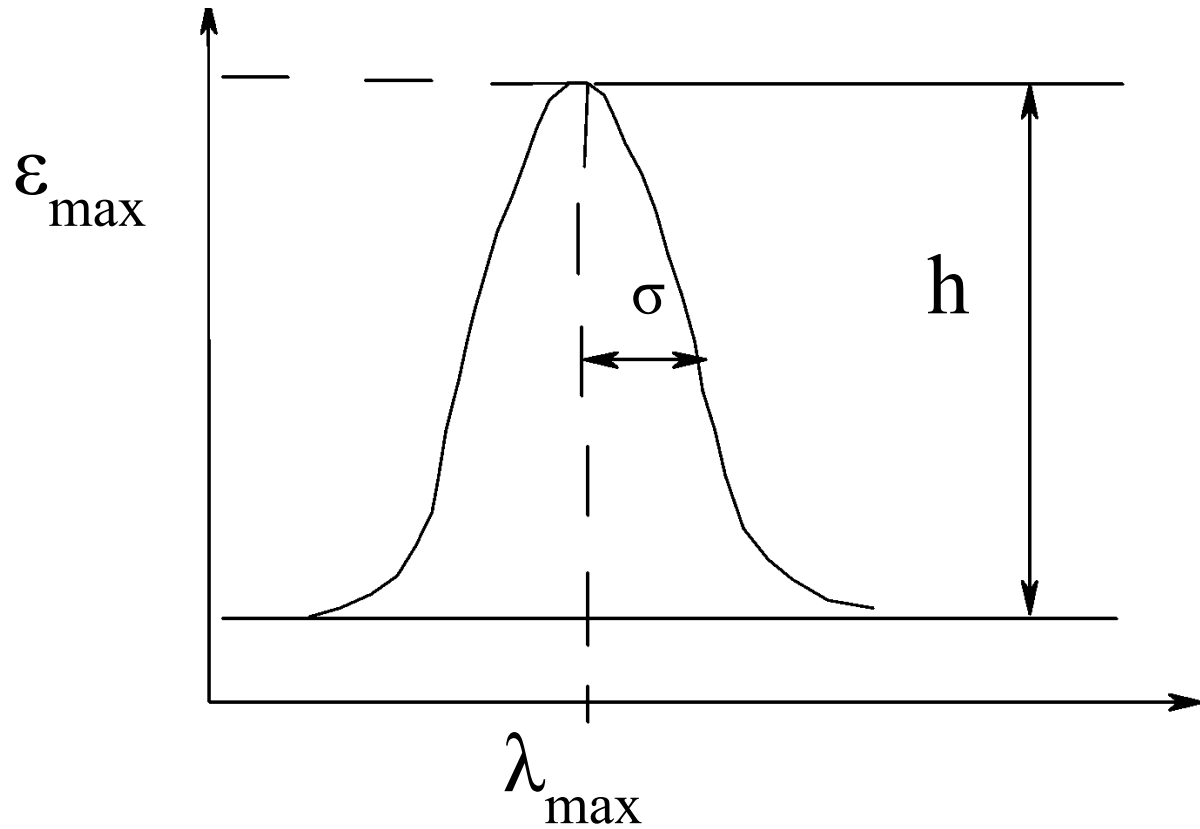
σ -связывающие

Каждому такому переходу соответствует полоса
в электронном спектре поглощения

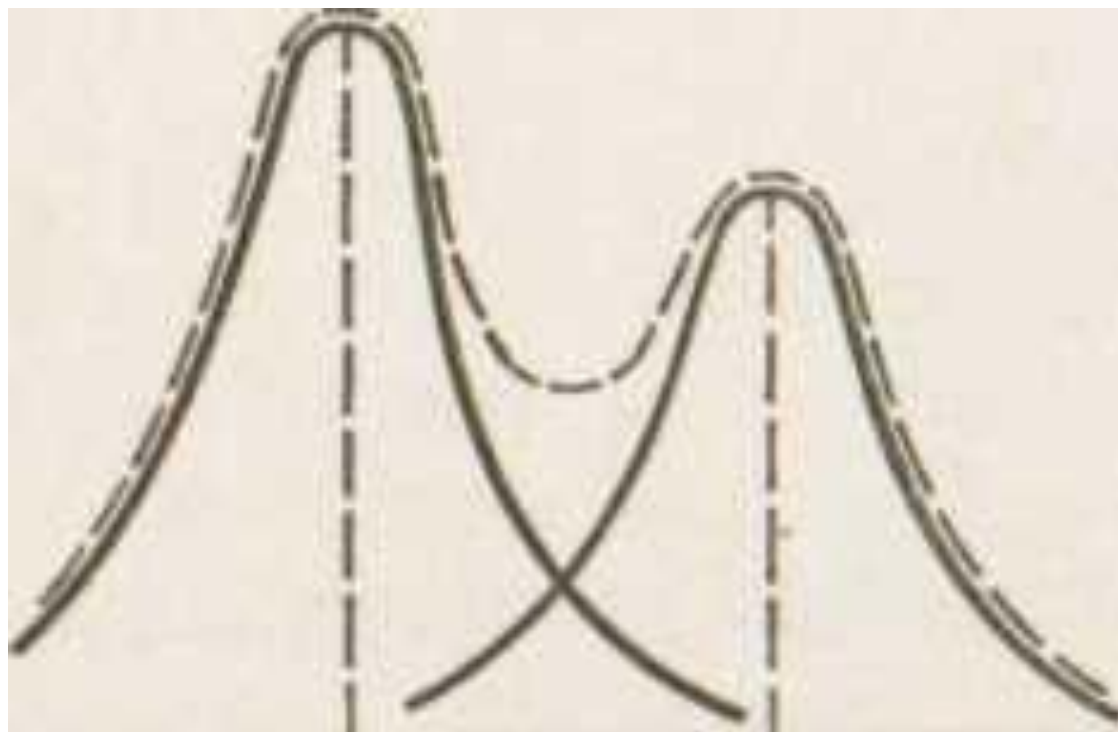
Поглощают соединения, содержащие хромофор-
ные группы:



Полоса поглощения в спектре



Электронный спектр поглощения



Если в молекуле имеется несколько хромофорных групп, то положение полос поглощения несколько смещается

На положение полос поглощения влияют ауксохромные группы: $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OCH}_3$

Батохромный сдвиг наблюдается при смещении полосы поглощения в длинноволновую область спектра (для одного и того же хромофора в спектрах разных соединений)

Гипсохромный сдвиг – в коротковолновую

Увеличение или уменьшение интенсивности полосы поглощения называют гиперхромным или гипохромным эффектом

Электронный спектр поглощения

характеризуется величинами:

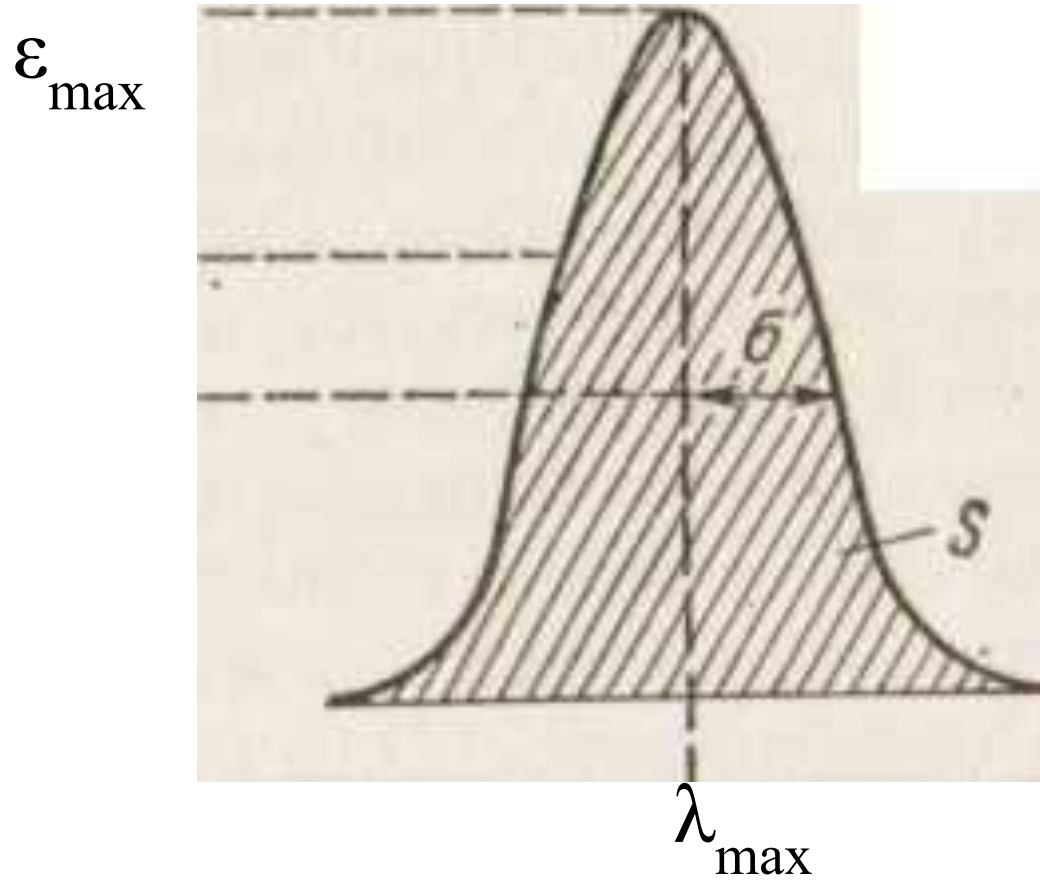
λ_{\max} — длина волны, соответствующая

максимуму поглощения

ε_{\max} — молярное поглощение, соответствующее

σ - полуширина полосы поглощ-я на высоте $\frac{1}{2} h$
(область длин волн, ограниченная $\frac{1}{2} \varepsilon_{\max}$)

Характеристики максимума поглощения в спектре



Качественный фотометрический анализ

Снимается спектр поглощения предполагаемого органического соединения, который может иметь в зависимости от природы, несколько полос поглощения

Полосы поглощения имеют ϵ_{\max} и λ_{\max}

Полученные значения ϵ_{\max} и λ_{\max} сравнивают с табличным значением предполагаемого органического соединения

Если значения совпадают, то с большой долей вероятности можно говорить об идентичности веществ

ГФ рекомендует проводить идентификацию по удельному коэффициенту поглощения

Для этого снимается спектр поглощения, рассчитывается

$$E^{1\%} = \frac{A}{l \cdot C}$$

и сравнивается с табличной величиной

Если они совпадают, то можно говорить об идентичности веществ

Количественный фотометрический анализ

Фотометрическому анализу подвергают вещества, обладающими хромофорными группами

Если вещества не имеют хромофорных групп, то проводят химическую реакцию

В результате получается окрашенный продукт, подвергающийся фотометрическому определению

Методы абсорбционного анализа:

Колориметрия

Фотоколориметрия

Спектрофотометрия

Колориметрия – метод, основанный на
визуальном сравнении окраски жидкостей

Используют стеклянные колориметрические
пробирки, стеклянные цилиндры с кранами,
колориметры, фотометры

Методы колориметрии:

1. Метод стандартных серий.

В одинаковых стеклянных колориметрических пробирках готовят серию из 10-12 стандартных растворов с различной известной, постепенно увеличивающейся концентрацией вещества

Если окраска анализируемого раствора совпадает с окраской одного из стандартных растворов (или близка к ней), то делают заключение о равенстве (или близости) концентраций вещества в анализируемом и стандартном растворе

Ошибка определений составляет 5-10 %

В фарманализе метод применяется при определении окраски жидкостей

2. Метод уравнивания окрасок.

1 способ: уравнивание окраски проводят за счет концентрации сравниваемых растворов

Окраска анализируемого раствора сравнивается с окраской раствора сравнения, к которому постепенно добавляется известное количество определяемого вещества

При достижении равенства окраски считается, что концентрации одинаковы

2 способ: уравнивание окраски проводят за счет изменения толщины поглощающего слоя (используя колориметр Дюбоска)

Требуется соблюдение закона Бугера-Ламберта-Бера

3 способ: уравнивание окраски проводят путем перекрывания части одного из световых потоков (с помощью фотометров)

В две одинаковые кюветы помещаются анализируемый раствор и раствор сравнения. Интенсивность светового потока, проходящего через кюветы, выравнивают, ослабляя световой поток, проходящий через раствор сравнения, диафрагмой, перекрывающей часть светового потока.

Предварительно градуируют фотометр по эталонным растворам.

Погрешность в определении составляет 5-10%.

3. Метод разбавления.

Выравнивание интенсивности окраски анализируемого и стандартного растворов проводят путем разбавления растворителем первого или второго раствора

Не требуется выполнение основного закона светопоглощения

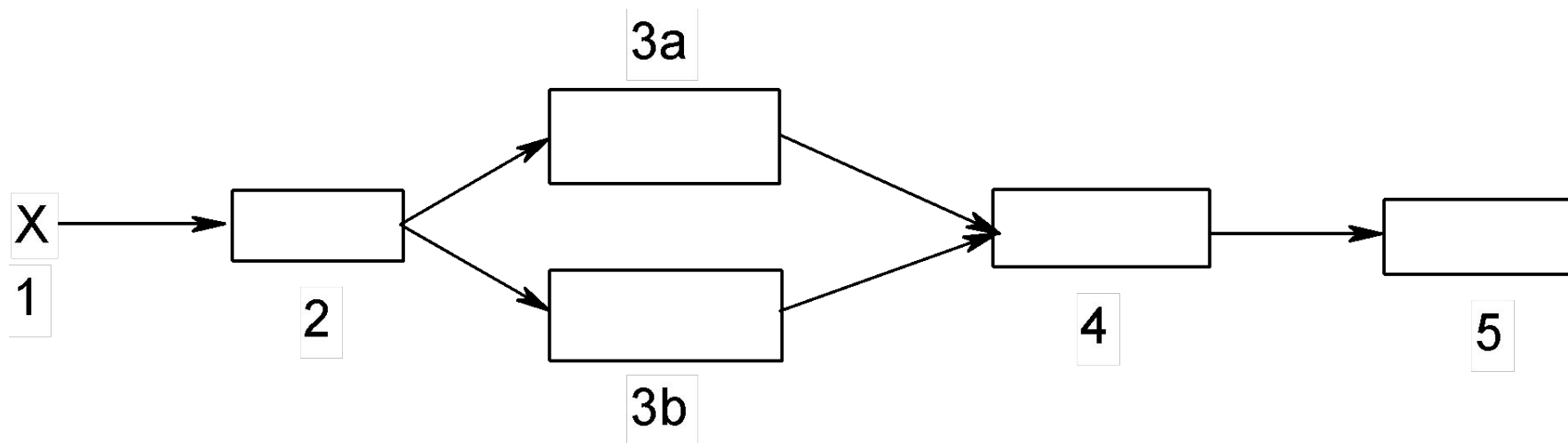
Погрешность в определении составляет 5-10%

Фотоколориметрия – основана на измерении интенсивности светового потока, прошедшего через анализируемый раствор

Измерения проводят, сравнивая светопоглощение анализируемого раствора и раствора сравнения

Измерения проводят при помощи фотоэлектроколориметров (ФЭК)

Принципиальная схема ФЭК



1 – Источник излучения (лампа накаливания)

2 – Монохроматор

3a, 3b – кюветы с анализируемым раствором и раствором сравнения

4 – приемник излучения (фотоэлемент)

5 – регистрирующее устройство

Чем больше светопоглощение анализируемого раствора (чем выше его оптическая плотность), тем меньше интенсивность светового потока, попадающего на фотоэлемент

Монохроматор – светофильтр, пропускающий излучение шириной 20-50 нм

Фотоколориметры снабжают несколькими светофильтрами, имеющими максимум светопропускания при различных длинах волн

Относительная ошибка метода составляет 3%

Недостатки:

1. Немонохроматичность излучения (снижается точность и воспроизводимость измерений)
2. Нельзя получить непрерывный спектр поглощения (измеряется оптическая плотность с несколькими светофильтрами)
3. Фотометрируются только окрашенные растворы (измеряется поглощение в видимой области спектра)

Спектрофотометрия – основана на измерении интенсивности светового потока, прошедшего через анализируемый раствор

Измерения проводят, сравнивая светопоглощение анализируемого раствора и раствора сравнения

Измерения проводят при помощи спектрофотометров (СПФ)

Принципиальная схема СПФ аналогична схеме ФЭК (монохроматор – призма или дифракционная решетка). Погрешность измерения 2%

Преимущества:

1. Монохроматичность излучения (измерения проводят при определенной длине волны)
2. Проводятся измерения в УФ-, видимой и ближней ИК области спектра (можно фотометрировать как окрашенные, так и бесцветные растворы)
3. Получают непрерывный спектр поглощения
4. Можно анализировать многокомпонентные системы без разделения входящих в их состав веществ

Условия фотометрического определения

1. *Выбор аналитической длины волны*

Это длина волны λ , при которой проводят фотометрические измерения

Для этого снимают спектр

поглощения раствора

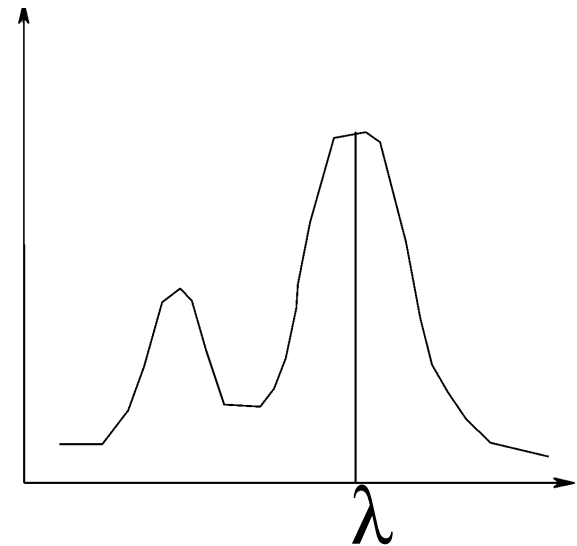
определяемого вещества

и выбирают длину волны,

соответствующую максимуму

самой интенсивной полосы

поглощения



2. Выбор концентрации измеряемого раствора и толщины поглощающего слоя

Фотометрические измерения целесообразно проводить в интервале изменения оптической плотности $A = 0,2 - 0,6$ (систематическая ошибка наименьшая)

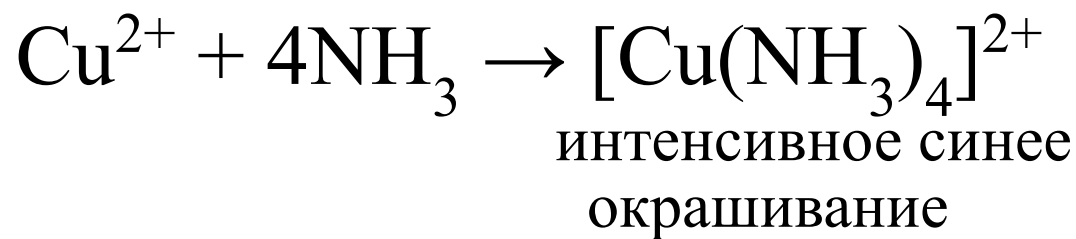
Минимальная систематическая ошибка получается при $A = 0,434$

Если принять $A=0,434$, $l=1$, тогда

$$C = 0,434/\varepsilon$$

3. Выбор фотометрической реакции

Если анализируемое вещество не окрашено, или имеет слабую окраску, то проводят химическую реакцию, при которой анализируемое вещество переходит в интенсивно окрашенную форму:



Требования, предъявляемые к реакциям:

1. Фотометрическая реакция должна протекать до конца
2. Продукт реакции должен иметь постоянный состав и обладать значительным поглощением в данной области спектра

4. Выбор раствора сравнения

Если в анализируемом растворе поглощает только само анализируемое вещество, то в качестве раствора сравнения берут чистый растворитель

Если в растворе кроме анализируемого вещества содержатся другие компоненты, то раствор сравнения должен содержать все эти компоненты в тех же количествах, что и в анализируемом растворе, но без определяемого вещества

Методы определения концентрации вещества

1. По градуировочному графику

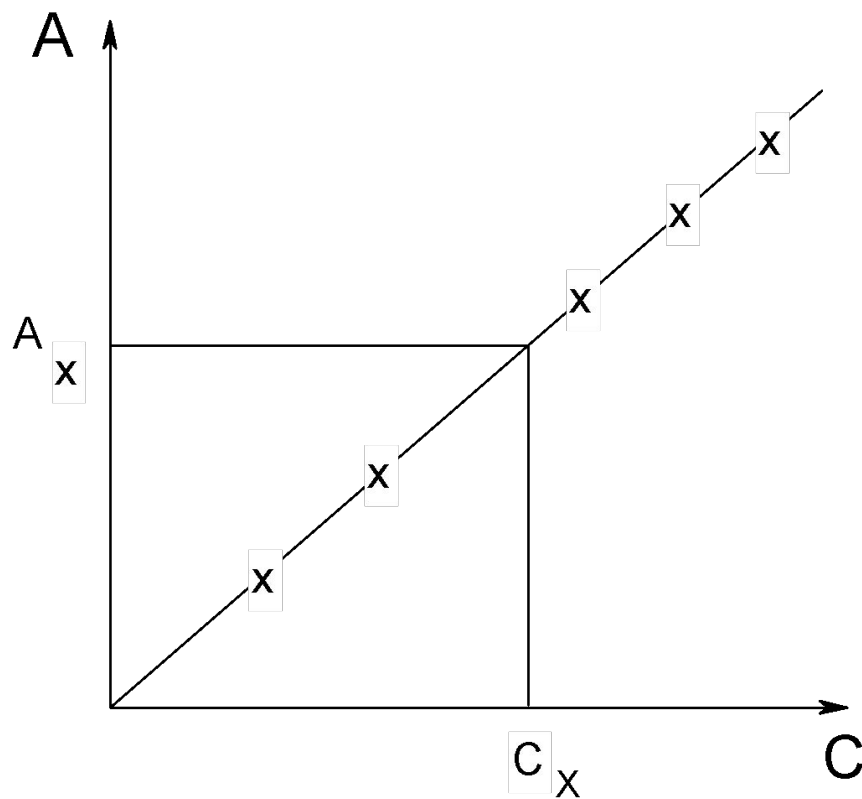
Измеряется оптическая плотность 5-6 эталонных растворов с различной точно известной концентрацией

Строится градуировочный график $A - C$

Измеряют оптическую плотность неизвестного раствора и по графику определяют его концентрацию

Соблюдение закона Бугера-Ламберта-Бера необязательно

Если закон Бугера-Ламберта-Бера не соблюдается, то при построении графической зависимости берут большее количество эталонных растворов, чтобы как можно точнее построить график



2. Метод одного стандарта (метод внешнего стандарта)

Измеряют оптическую плотность стандартного раствора с точно известной концентрацией

$$A_{\text{ст}} - C_{\text{ст}}$$

В тех же условиях измеряют оптическую плотность раствора с неизвестной концентрацией $A_x - C_x$

Составляют пропорцию:

$$\frac{A_{\text{ст}}}{A_x} = \frac{C_{\text{ст}}}{C_x}$$

Отсюда:

$$C_x = \frac{A_x \cdot C_{\text{ст}}}{A_{\text{ст}}}$$

Соблюдение закона Бугера-Ламберта-Бера обязательно

Концентрации анализируемого раствора и стандартного раствора должны быть близки

3. Метод добавок

Измеряют оптическую плотность раствора с неизвестной концентрацией $A_x - C_x$

В тех же условиях измеряют оптическую плотность раствора с неизвестной концентрацией, к которому добавили точно известное количество определяемого вещества $A_{x+a} - C_x + C_a$

Составляют пропорцию:

$$\frac{A_x}{A_{x+a}} = \frac{C_x}{C_x + C_a}$$

Отсюда

$$A_x (C_x + C_a) = C_x A_{x+a}$$

$$A_x C_x + A_x C_a = C_x A_{x+a}$$

$$C_x A_{x+a} - A_x C_x = A_x C_a$$

$$C_x (A_{x+a} - A_x) = A_x C_a$$

$$C_x = \frac{A_x C_a}{A_{x+a} - A_x}$$

Соблюдение закона Бугера-Ламберта-Бера обязательно

Добавка должна быть такой, чтобы разница

$A_{x+a} - A_x$ была не меньше 0,1

4. По молярному или удельному показателю погашения

Измеряют оптическую плотность анализируемого раствора в кювете с толщиной поглощающего слоя l

Исходя из основного закона светопоглощения рассчитывают концентрацию анализируемого раствора:

$$C_x = \frac{A_x}{\varepsilon \cdot l}$$

Численное значение ε должно быть известно

Если ε неизвестно, то его определяют

экспериментально, проводя фотометрические измерения оптической плотности эталонных растворов с точно известной концентрацией определяемого вещества при аналитической длине волны

Соблюдение закона Бугера-Ламберта-Бера

обязательно

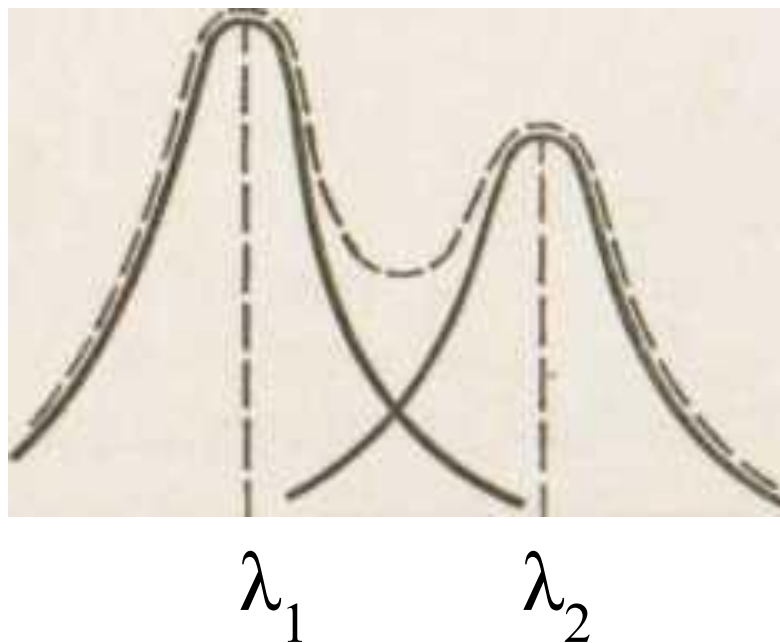
5. Определение концентрации нескольких веществ при их совместном присутствии

В основе метода анализа многокомпонентных систем лежит закон аддитивности оптической плотности при соблюдении основного закона светопоглощения

Пусть система содержит два компонента, не вступающие в химическое взаимодействие друг с другом

В спектре поглощения будет наблюдаться две полосы поглощения при λ_1 и λ_2

Полосы частично накладываются друг на друга
и суммарное светопоглощение раствора при
обеих длинах волн складывается из
светопоглощения обоих компонентов



Если измерить оп. плотность раствора при двух длинах волн λ_1 и λ_2 , то согласно закону аддитивности можно написать:

$$A_1 = \varepsilon_1(\lambda_1) \cdot C_1 \cdot l + \varepsilon_2(\lambda_1) \cdot C_2 \cdot l$$

$$A_2 = \varepsilon_1(\lambda_2) \cdot C_1 \cdot l + \varepsilon_2(\lambda_2) \cdot C_2 \cdot l$$

Решая систему уравнений находят концентрации компонентов C_1 и C_2

Дифференциальный фотометрический анализ

Оптическую плотность анализируемого раствора измеряют по отношению к раствору сравнения (но с отличной от нуля оптической плотностью) *при одной и той же длине волны*

Наиболее часто используют вариант, когда измеряют оптическую плотность анализируемого раствора и раствора сравнения, содержащего несколько меньшее количество определяемого вещества

Измеряемая относительная оптической плотность A_x равна разности оптической плотности анализируемого раствора и оптической плотности раствора сравнения

Метод применяется в случаях, когда концентрация раствора большая и оптическая плотность имеет высокое значение

(при высоких значениях A увеличивается ошибка спектрофотометрических определений)

Понятие о производной спектрофотометрии

Измеряется разность светопоглощения, но при двух длинах волн λ_1 и λ_2 , разделенных небольшим интервалом $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$

Предел отношения разности оптических плотностей $\Delta A = A_2 - A_1$ при двух длинах волн λ_1 и λ_2 к $\Delta\lambda$ равен математической первой производной

$$\lim \frac{\Delta A}{\Delta\lambda} = \frac{d A}{d \lambda} = f(\lambda)$$

и представляет собой некоторую функцию от длины волны

Строя графическую зависимость в координатах: первая производная $dA/d\lambda$ (ось ординат) – длина волны (ось абсцисс), получают спектральные кривые (максимум соответствуют полосе поглощения, которая обычно проявляется в виде нечетких перегибов)

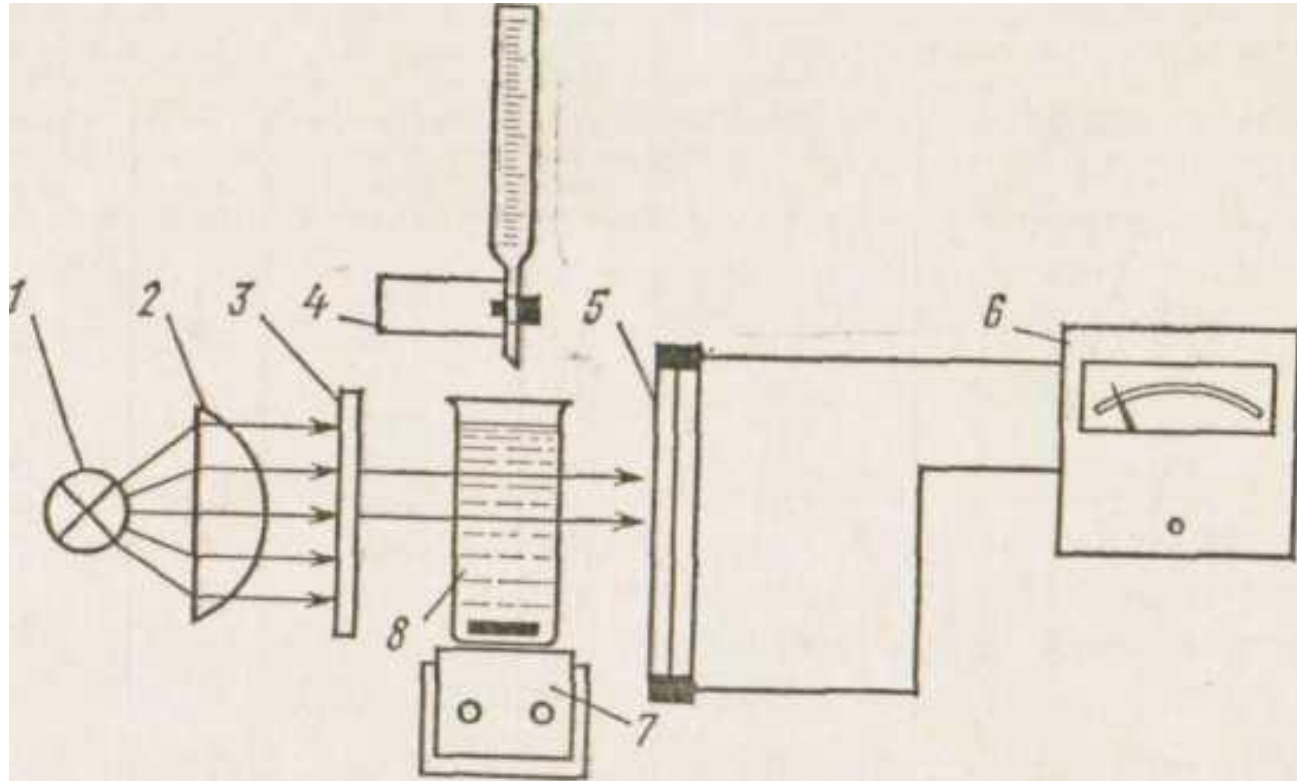
Полосы на спектральных кривых производных можно использовать как в качественном, так и в количественном анализе

Фотометрическое титрование

Метод основан на определении конца титрования по резкому изменению светопоглощения титруемого раствора в точке эквивалентности или вблизи её

Титрование проводят, последовательно измеряя светопоглощение титруемого раствора при прибавлении к нему титранта при аналитической длине волны, соответствующей максимуму поглощения титруемого вещества (либо титранта, либо продукта титриметрической реакции)

Схема фотометрического титратора

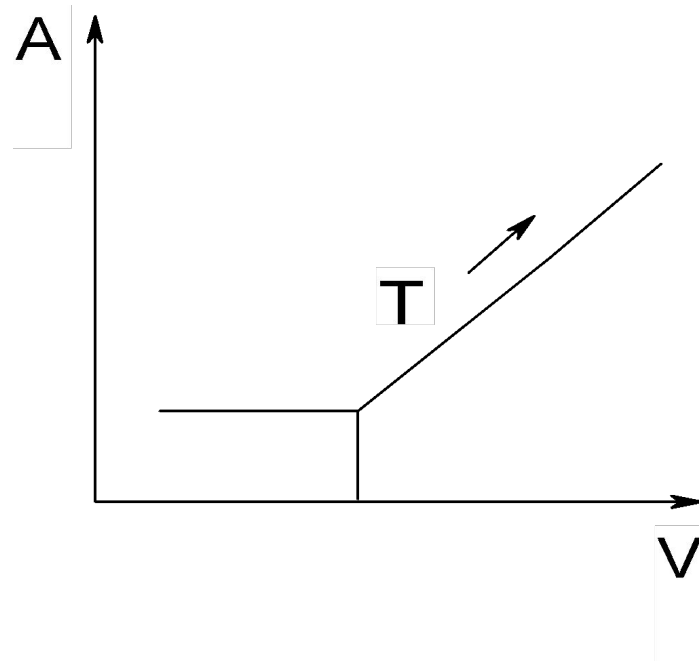


Далее строят кривую титрования в координатах

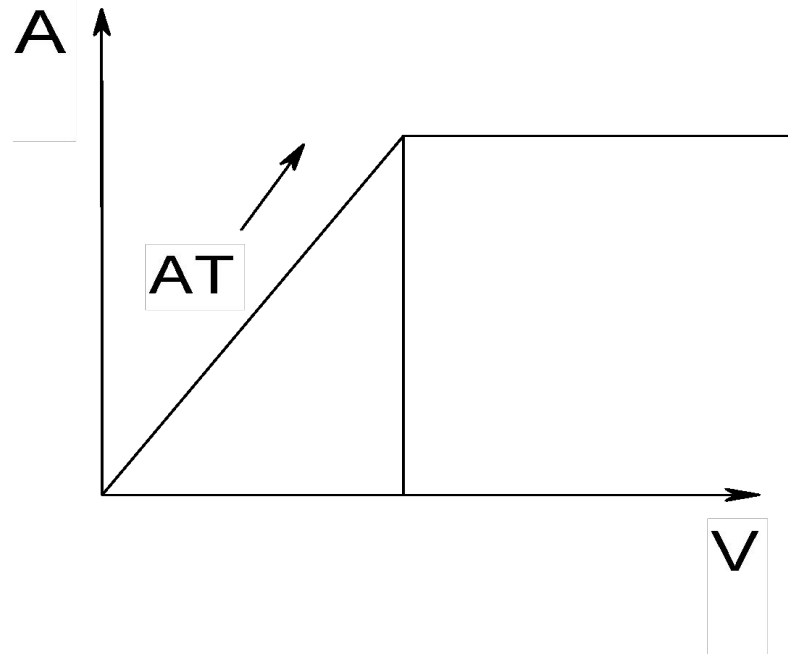
$$A - V_t$$

Экстраполяцией линейных участков кривой титрования находят объем титранта, соответствующий точке эквивалентности

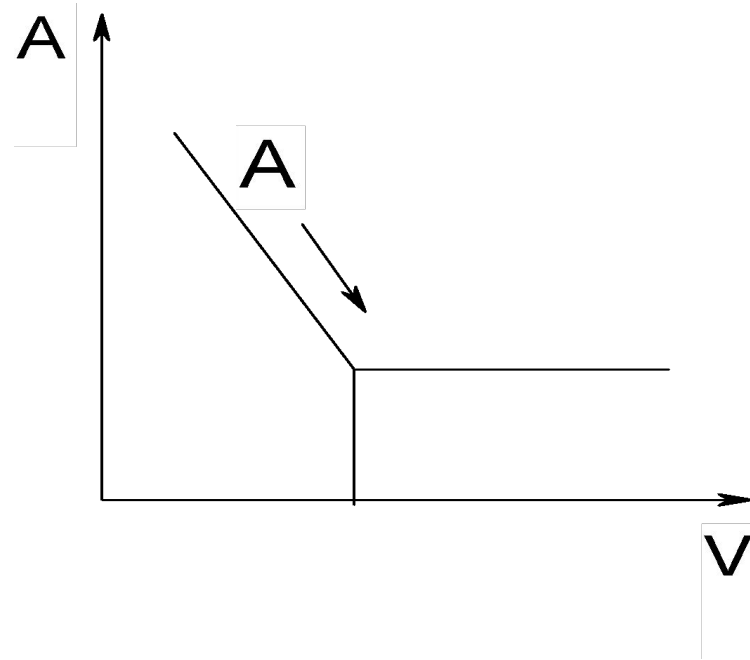
Кривые спектрофотометрического титрования



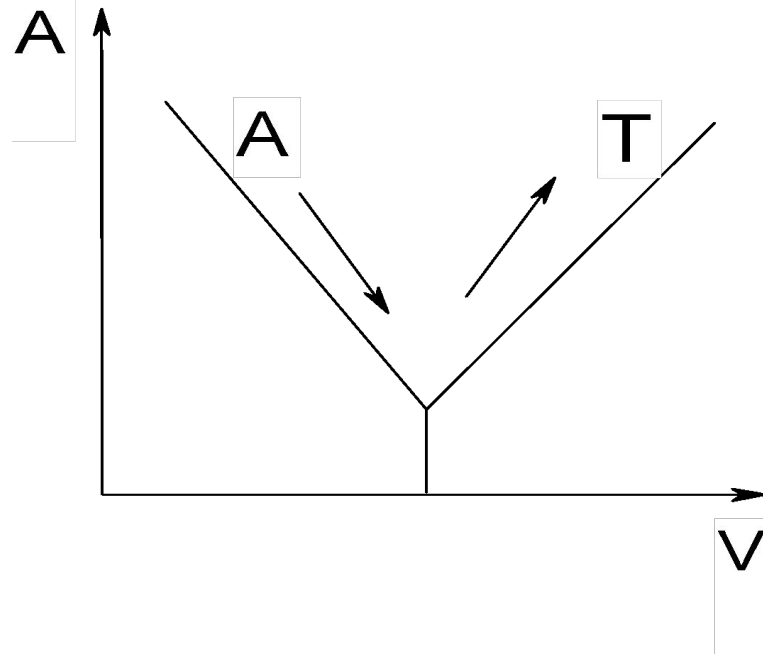
Определяемое вещество A и конечный продукт AT не поглощают излучение



Излучение поглощает конечный продукт AT , а определяемое вещество A и титрант T не поглощают



Определяемое вещество A поглощает излучение, конечный продукт AT и титрант T не поглощают



Определяемое вещество A и титрант T
поглощают излучение, конечный продукт AT
не поглощает его

По сравнению с прямой фотометрией, метод фотометрического титрования имеет более высокую точность, т.к. в процессе титрования определяется не абсолютное значение оптической плотности, а её изменение