Лекция 28
Общая характеристика физико-химических (инструментальных) методов анализа

План

1. Классификация физических и физико-химических (инструментальных) методов анализа.
2. Общая характеристика инструментальных методов.
3. Значение инструментальных методов, их преимущества.

- Литература: Харитонов Ю.Я. Т.2, гл.8

1. Классификация физических и физико-химических (инструментальных) методов анализа.

Физико-химические или **инструментальные** методы анализа основаны на измерении с помощью приборов (инструментов) физических параметров анализируемой системы, которые возникают или изменяются в ходе выполнения аналитической реакции и функционально связаны с ее качественным и количественным составом.

Раздел 8.
Физические методы анализа

- Спектральные методы анализа
- Методы, основанные на взаимодействии вещества с магнитным полем
- Колебательная спектроскопия
- Рентгенофлуоресцентный метод
- Радиоактивационный метод

КЛАССИФИКАЦИЯ ФИЗИКО ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА

В основу классификации физико-химических методов анализа положена природа измеряемого физического параметра анализируемой системы, величина которого является функцией количества вещества. В соответствии с этим все физико-химические методы делятся на три большие группы:

- 1. Оптические методы, основанные на исследовании оптических свойств анализируемых систем:

Фотометрические методы

Рефрактометрический метод

Поляриметрический метод

Люминесцентный метод

Спектральный метод

- **2. Электрохимические методы, основанные на исследовании электрохимических свойств анализируемых систем:**

Электроанализ

Кондуктометрический метод

Потенциометрический метод

Полярографическне методы

3. Методы анализа, основанные на исследовании других свойств анализируемых систем:

Масс-спектрометрический метод

Термометрические методы

Радиохимический анализ

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР)

Анализ по теплопроводности.

Все эти параметры являются функцией концентрации вещества в анализируемом объекте.

- Из физико-химических методов разделения веществ следует отметить экстракцию, ионный обмен, хроматографию, диализ, электрофорез и другие.

2. Общая характеристика инструментальных методов.

- **Оптические и спектральные методы** анализа основаны на измерении параметров, характеризующих эффекты взаимодействия электромагнитного излучения с веществами: интенсивности излучения возбужденных атомов, поглощения монохроматического излучения, показателя преломления света, угла вращения плоскости поляризованного луча света и др.
- К ним относятся: эмиссионный спектральный анализ: фотометрические методы (колориметрия, спектрофотометрия, турбидиметрия, нефелометрия); эмиссионная пламенная фотометрия; атомно-абсорбционный и люминисцентный методы; рентгеноспектральный анализ; магнитная спектроскопия.

- **Эмиссионный спектральный анализ** — физический метод, основанный на изучении эмиссионных спектров паров анализируемого вещества (спектров испускания или излучения), возникающих под влиянием сильных источников возбуждений (электрической дуги, высоковольтной искры); этот метод дает возможность определять элементный состав вещества, т. е. судить о том, какие химические элементы входят в состав данного вещества.
- Пламенная спектрофотометрия, или фотометрия пламени, являющаяся разновидностью эмиссионного спектрального анализа, основана на изучении эмиссионных спектров элементов анализируемого вещества, возникающих под влиянием мягких источников возбуждения. В этом методе анализируемый раствор распыляют в пламени. При этом используют приборы – пламенные фотометры.

Этот метод используют для определения щелочных и щелочно-земельных металлов.

Атомно-абсорбционная спектроскопия или атомно-абсорбционная спектрофотометрия основана на способности свободных атомов металла в газах пламени поглощать световую энергию при характерных для каждого элемента длинах волн. Этим методом можно определять сурьму, висмут, селен, цинк, ртуть и некоторые другие элементы, не определяемые методом эмиссионной фотометрии пламени.

Абсорбционная спектроскопия основана на изучении спектров поглощения вещества, являющихся его индивидуальной характеристикой. Различают спектрофотометрический метод, основанный на определении спектра поглощения или измерении светопоглощения (как в УФ, так и в видимой и ИК областях спектра) при строго определенной длине волны (монохроматическое излучение), которая соответствует максимуму кривой поглощения данного исследуемого вещества, а также фотоколориметрический метод,

Турбидиметрия основана на измерении интенсивности света, поглощаемого неокрашенной суспензией твердого вещества. В турбидиметрии интенсивность света, поглощенного раствором или прошедшего через него, измеряют так же, как в фотоколориметрии окрашенных растворов.

Нефелометрия основана на измерении интенсивности света, отраженного или рассеянного окрашенной или неокрашенной суспензией твердого вещества (взвешенного в данной среде осадка).

Абсорбционный спектральный анализ - основан на изучении спектров поглощения анализируемых веществ.

Каждое вещество поглощает (или отражает) определенное количество света. Величина поглощения (или отражения) определяется природой анализируемого вещества и его концентрацией в

Люминесцентный или флуоресцентный метод анализа основан на измерении интенсивности излучаемого веществами видимого света (флуоресценции) при облучении их ультрафиолетовыми лучами.

Люминесценцией называют свечение атомов, ионов, молекул и других более сложных частиц вещества, которое возникает в результате перехода в них электронов при возвращении из возбужденного в нормальное состояния. **Фотометрический метод анализа** – это анализ, основанный на измерении поглощения света молекулами анализируемого вещества и сложными ионами в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра при помощи фотоколориметров.

Колориметрия - метод абсорбционного анализа, основанный на измерении поглощения света окрашенными растворами. С помощью этого метода изучают содержание большинства микроэлементов в различных объектах.

Рефрактометрия - это метод анализа, основанный на изучении явления рефракции (преломления световых лучей при переходе через границу раздела двух прозрачных сред), и на зависимости величины светопреломления от состава этих сред.

Поляриметрия – это метод анализа, основанный на изучении вращения плоскости поляризации.

Электрохимические методы

- **Электрохимические методы анализа** основаны на измерении электрических параметров: силы тока, напряжения, равновесных электродных потенциалов, электрической проводимости, количества электричества, величины которых пропорциональны содержанию вещества в анализируемом объекте.

Электрохимические методы анализа основаны на электродных реакциях и на переносе электричества через анализируемые растворы.

Электрохимический процесс – это процесс, сопровождающийся одновременным протеканием химической реакции и изменением электрических свойств электрохимической системы.

Электрохимическая система включает в себя электрохимическую ячейку: сосуд с электропроводящим анализируемым раствором, в который погружены электроды.

В соответствии с рекомендациями ИЮПАК все электрохимические методы анализа подразделяются на две большие группы:

- - методы без протекания электрохимических реакций на электродах электрохимической ячейки (кондуктометрия с использованием токов низких 50-10000 Гц и высоких частот более 1 МГц);
- - методы с протеканием электрохимических реакций на электродах электрохимической ячейки. К ним относятся потенциометрия, кулонометрия, полярография и другие вольтамперометрические методы анализа.

- **Кондуктометрический метод анализа** основан на использовании зависимости электрической проводимости растворов электролитов от их концентрации.
- Кондуктометрия основана на измерении электрической проводимости раствора. Если в раствор вещества поместить два электрода и подать на электроды разность потенциалов, то через раствор потечет электрический ток. Как и каждый проводник электричества, растворы характеризуются сопротивлением R и обратной ему величиной – электрической проводимостью L:

$$R = \rho l / s \qquad L = 1 / R$$

- **Потенциометрия** основана на измерении разности электрических потенциалов, возникающих между разнородными электродами, опущенными в раствор с определяемым веществом. Электрический потенциал возникает на электродах при прохождении на них окислительно-восстановительной (электрохимической) реакции.

- **В кулонометрии** вещества определяют измерением количества электричества, затраченное на их количественное электрохимическое превращение. Кулометрический анализ проводят в электролитической ячейке, в которую помещают раствор определяемого вещества. При подаче на электроды ячейки соответствующего потенциала происходит электрохимическое восстановление или окисление вещества.

В соответствии с законом Фарадея по количеству электричества, израсходованного на электролитическое выделение элемента из раствора, можно определить количество выделенного элемента. При этом используется отношение

$$m=\frac{QM}{nF}$$

где m — масса выделившегося вещества, г; Q - количество электричества, А·с; n — число электронов, участвующих в реакции выделения вещества; F — постоянная Фарадея, равная $9{,}65 \cdot 10^4$ Кл/моль.

Количество электричества вычисляется по произведению силы тока (в амперах) и времени (в секундах).

Из 3 группы методов обычно выделяют:

Термические методы, основанные на измерении тепловых эффектов соответствующих процессов.

Название метода	Регистрируемый параметр	Измерительный прибор
Термогравиметрия	Изменение массы	Термовесы
Термический и дифференциальный термический анализ	Выделяемая или поглощаемая теплота	Аппаратура ДТА, дифференциальный сканирующий калориметр
Термометрическое титрование	Изменение температуры	Адиабатический калориметр
Энтальпиметрия	Выделяемая или поглощаемая теплота	Адиабатический калориметр
Дилатометрия	Измерение температуры	Дилатометры
Катарометрия	Изменение температуры	Катарометры

Радиометрические методы, основанные на измерении радиоактивных свойств вещества.

Масс-спектрометрический метод анализа основаны на изучении ионизированных фрагментов веществ. Наиболее важное применение масс-спектрометрия получила для идентификации и установлении структуры органических соединений.

Кинетические методы основаны на использовании зависимости скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ, а в случае каталитических процессов и от концентрации катализатора. Аналитическим сигналом является скорость реакции.

Реакция, положенная в основу кинетического метода, называется индикаторной. Вещество, по изменению концентрации которого судят о скорости индикаторного процесса – индикаторным.

К биохимическим методам относят методы, основанные на использовании процессов, происходящих с участием биологических компонентов (ферментов, антител и т.п.). Аналитическим сигналом при этом являются либо начальная скорость процесса, либо конечная концентрация одного из продуктов реакции, определяемая любым инструментальным методом.

Ферментативные методы основаны на использовании реакций, катализируемых ферментами – биологическими катализаторами, отличающимися высокой активностью и избирательностью действия.

Иммунохимические методы анализа основаны на специфическом связывании определяемого соединения – антигена соответствующими антителами. Иммунохимическая реакция в растворе между антителами и антигенами – сложный процесс, протекающий в несколько стадий.

- **Хроматографические методы** - это методы разделения однородных многокомпонентных смесей на отдельные компоненты сорбционными методами в динамических условиях. В этих условиях 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.

3. Значение инструментальных методов, их преимущества.

- Сущность физико-химического анализа, созданного на основе трудов Д. И. Менделеева, Я. Г. Вант-Гоффа, Н. С. Курнакова и других ученых, заключается в изучении соотношений между составом и свойствами химических равновесных систем. Результаты подобных исследований выражаются в диаграммах «состав-свойство». Исследование этих диаграмм дает возможность обнаружить образование новых стойких и нестойких химических соединений между исследуемыми компонентами, изучить влияния отдельных компонентов на свойства всей системы. Частным случаем физико-химического анализа является использование различных свойств сложных систем для определения их состава.

В большинстве случаев зависимость свойства от состава очень сложна. Часто одно и то же свойство соответствует различным значениям состава, т. е. свойство оказывается многозначной функцией состава, что затрудняет использование его для аналитических целей. Поэтому для прямых физико-химических методов, когда состав определяется как функция свойства, используют только те участки полной диаграммы «состав-свойство», на которых состав однозначно определяет свойство.

В практику аналитической химии широко вошли и косвенные физико-химические методы, в которых то или другое свойство используется как индикатор для установления точки эквивалентности титрования.

Широкое распространение физико-химических методов анализа, в первую очередь, связано с тем, что эти методы обладают значительно большей чувствительностью по сравнению с химическими методами. Если обычными химическими методами можно определить концентрацию вещества порядка 10^{-5} моль/л, то для некоторых физико-химических методов определяемый минимум составляет 10^{-9} – 10^{-10} моль/л. В связи с тем, что в практике аналитической химии все большее место занимает определение следов веществ, это преимущество физико-химических методов становится особенно актуальным.

Другим преимуществом этих методов является их селективность. Спектральный, полярографический, масс-спектрометрический и другие методы позволяют одновременно качественно и количественно определять десятки компонентов, что значительно ускоряет проведение анализов, а это особенно важно в производственных условиях. Для анализов малых навесок и определения следовых количеств примесей эти методы оказываются незаменимыми.

Физико-химические методы в настоящее время широко используются для анализов полупроводниковых материалов, материалов атомной промышленности, фармацевтических препаратов, определения следовых количеств средств защиты растений, определения загрязненности воздуха, воды и в ряде других областей.

Достоинства инструментальных методов анализа:

1. Низкий предел обнаружения (1-10^{-9} мкг) и малая предельная концентрация (до ~10^{-12}) определяемого вещества.
2. Высокая чувствительность.
3. Высокая селективность метода (возможность определять составные компоненты непосредственно в смесях, без их разделения).
4. Экспрессность (быстрота) проведения анализа, возможность автоматизации и компьютеризации.

Недостатки инструментальных методов:

1. Иногда воспроизводимость результатов бывает хуже, чем в классических химических методах – гравиметрии и титриметрии.
2. Высокие погрешности (ошибки) - ±5%, а в некоторых случаях – до ±20% по сравнению с классическими методами, где они не превышают ±(0,1-0,5%).
3. Сложность применяемой аппаратуры, ее высокая стоимость.
4. Необходимость применения эталонов.