



Инструментальные методы анализа

Рефрактометрия.

Фотоколориметрия.

Спектрофотометрия.



Физические и физико-химические методы анализа основанные на использовании зависимости между физическими свойствами и веществ и их качественным и количественным составом, измеряемые с помощью различных приборов называют инструментальными методами анализа.

Классификация инструментальных методов анализа

Оптические методы анализа - основаны на измерении оптических свойств веществ.

Хроматографические методы анализа - основанные на способности различных веществ к избирательной сорбции.

Радиометрические методы анализа – основанные на измерении радиоактивных свойств веществ.

Термические методы анализа – основанные на измерении тепловых эффектов соответствующих процессов.

Масс-спектрометрические методы анализа – основаны на изучении ионизированных фрагментов веществ.

Достоинства инструментальных методов анализа.

1. Низкий предел обнаружения (малая предельная концентрация определяемого вещества)
2. Высокая чувствительность методов
3. Высокая избирательность методов
4. Возможность автоматизации и компьютеризации методов

Недостатки

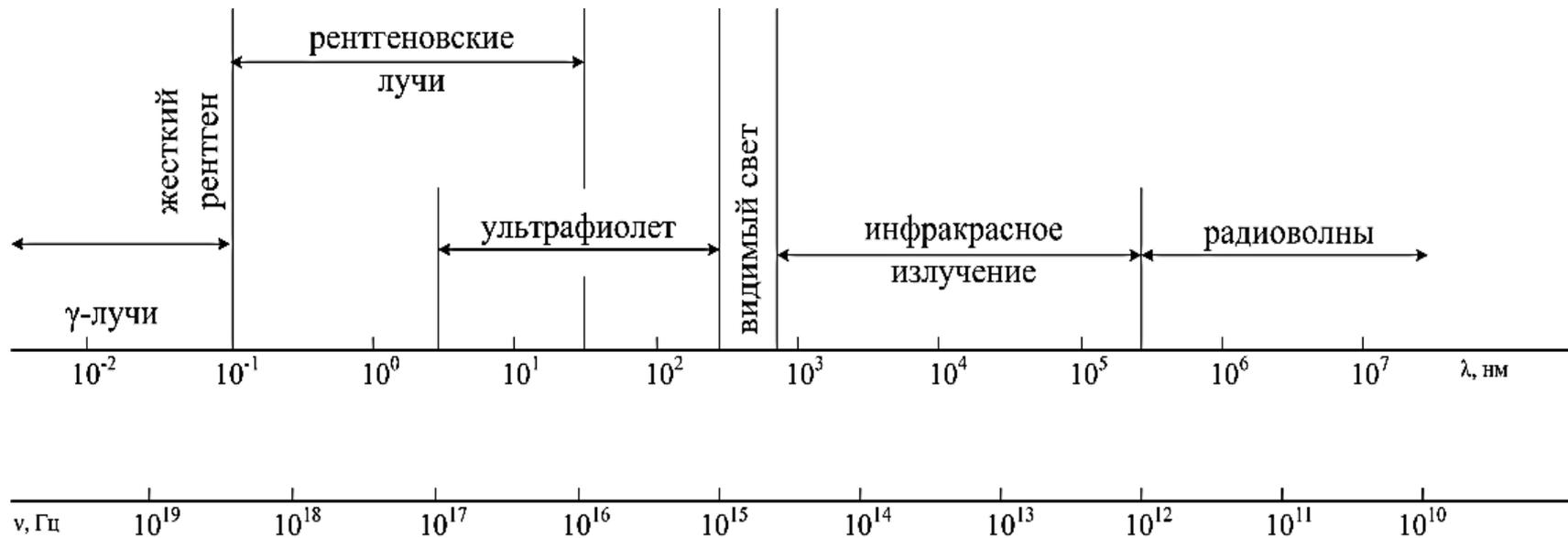
1. Высокая погрешность методов (от 5% до 20%)
2. Сложность применяемой аппаратуры и ее высокая стоимость

Оптические методы анализа

- методы анализа основанные на измерении оптических свойств вещества (испускание, поглощение, рассеяние, отражение, преломления, поляризации света).

Диапазоны оптической области электромагнитных излучений

- | | |
|-------------------------|--------------------------|
| 1. Крайний УФ диапазон | 1–10 нм |
| 2. Дальнее УФ излучение | 10–200 нм |
| 3. Ближнее УФ излучение | 200–400 нм |
| 4. Видимый свет | 400–780 нм |
| 5. Ближний ИК диапазон | 780– $2,5 \cdot 10^3$ нм |
| 6. Среднее ИК излучение | 2,5–50 мкм |
| 7. Дальнее ИК излучение | 50–1000 мкм |



Преимущества

- высокая чувствительность (10^{-5} - $10^{-7}\%$)
- достаточно хорошая точность (3-5 %)
- экспрессность – затраты времени несравнимо меньше, чем в других методах анализа
- многокомпонентность – возможно одновременное определение 20 и более элементов
- малое количество анализируемого образца (до сотых долей грамма вещества)
- универсальность – можно определять различные элементы в разнообразных объектах

Классификация спектральных методов анализа

1. По типу оптических явлений различают спектроскопию *испускания, поглощения и рассеяния*. Спектроскопию *испускания*, в свою очередь, подразделяют на *эмиссионную* и *люминесцентную*.

2. По диапазонам энергии электромагнитного излучения :

– *γ-спектроскопия*

– *рентгеновская спектроскопия*

– *оптическая спектроскопия* (в нее включают спектроскопию в УФ- (ультрафиолетовой) и видимой областях, а также ИК- спектроскопию),

– *радиоспектроскопию* (в нее включают микроволновую спектроскопию и собственно радиочастотную спектроскопию).

Классификация спектральных методов анализа

3. По изучаемым объектам :

– *ядерная*

– *атомная*

– *молекулярная*

К *ядерной спектроскопии* относится:

– α , β и γ -спектроскопия

К *атомной спектроскопии* относятся:

– методы *оптической* спектроскопии;

– методы *рентгеновской* спектроскопии

– электронная спектроскопия.

К *молекулярной спектроскопии* относятся:

– электронная молекулярная абсорбционная спектроскопия (в УФ и видимой областях спектра)

– ИК-спектроскопия

– люминесцентная спектроскопия

– спектроскопия комбинационного рассеяния (КР)

– микроволновая спектроскопия

Абсорбционная молекулярная спектроскопия

основана на энергетических переходах *валентных электронов*, сигналы от которых проявляются в видимой и УФ областях (лат. absorption, от absorbeo – поглощаю, поглощение во всем объеме).

Разделяют абсорбционную спектроскопию:

- **спектрофотометрическая** (поглощение монохроматического излучения)
- **фотометрическая** (поглощение полихроматического света)

Спектрофотометрия

Количественный анализ основан на спектрофотометрический

1. законах светопоглощения

2. законе аддитивности оптических плотностей.

Явления, возникающие при прохождении света через объекты

I_0 — интенсивность падающего светового потока;

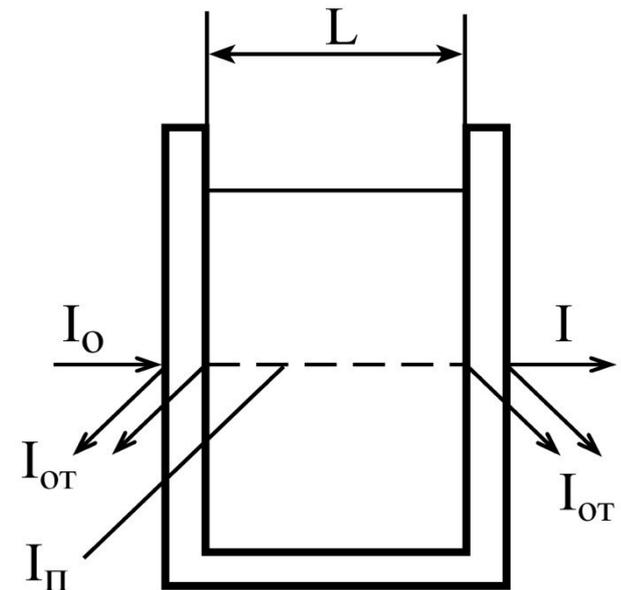
$I_{от}$ — интенсивность светового потока, отраженной от стенки кюветы;

$I_{п}$ — интенсивность светового потока, поглощенной окрашенным раствором;

I_p — интенсивность светового потока, рассеянного дисперсной средой;

I — интенсивность светового потока, прошедшего через слой исследуемого вещества.

$I_0 = I_{от} + I_{п} + I$ — для раствора



ЗАКОН БУГЕРА – ЛАМБЕРТА – БЕРА

(закон светопоглощения)

1. Закон Бугера – Ламберта

Относительное количество поглощенного пропускающей средой излучения не зависит от интенсивности падающего излучения; 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)

$$I = I_0 e^{-al}$$

I – интенсивность светового потока, прошедшего через раствор;

I_0 – интенсивность подаваемого светового потока;

a – коэффициент поглощения среды;

l – толщина поглощающего слоя.

2. закон Бера

Поглощение потока электромагнитного излучения прямо пропорционально числу частиц поглощающего вещества, через которое проходит поток этого излучения.

$$a = kc$$

c – концентрация

k — коэффициент пропорциональности

3. Объединенный закон Бугера-Ламберта-Бера (основным законом светопоглощения)

Поглощение индивидуального вещества НЕ зависит от наличия других веществ, обладающих собственным поглощением, или индифферентных к электромагнитному излучению.

$$D_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} C l$$

D – оптическая плотность (поглощение)

ε_{λ} молярный коэффициент поглощения

Величина молярного коэффициента
светопоглощения ϵ_{λ} зависит:

- от природы растворенного вещества
- длины волны монохроматического света
- температуры
- природы растворителя

Закон Бугера–Ламберта–Бера

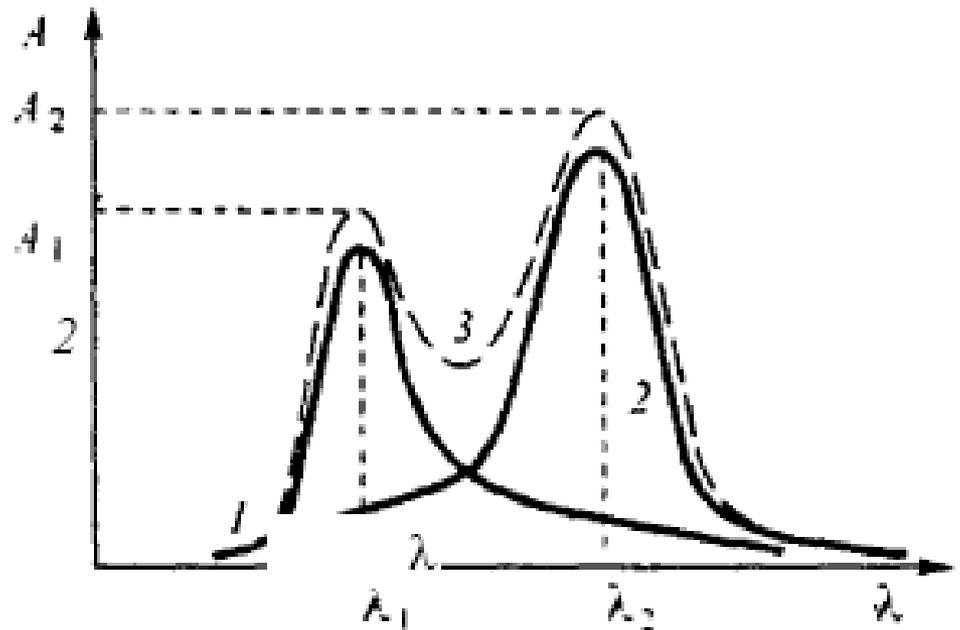
- справедлив лишь для разбавленных растворов при определенных условиях
- постоянство состава и неизменность поглощающих частиц в растворе
- монохроматичность проходящего через пробу лучистого потока
- постоянство температуры.

ЗАКОН АДДИТИВНОСТИ

Если в растворе присутствует несколько окрашенных веществ, не взаимодействующих между собой, то каждое вещество поглощает свет независимо от других.

$$D = l \sum_i \epsilon_i c_i$$

Спектр поглощения двух веществ при их совместном присутствии .



Рефрактометрия

зависимость показателя преломления от концентрации.

Преломление (рефракция) – изменение направления прямолинейного распространения при переходе из одной среды в другую, при этом происходит взаимодействие света со средой.

Рефрактометрия – измерение преломления света, которое оценивается величиной показателя преломления.

Характеризуется:

- простотой выполнения
- точностью до 10–3 %



Интенсивность окраски растворов можно измерять различными методами.

Различают **субъективные** (или визуальные) методы колориметрии и **объективные** (или фотоколориметрические).

Визуальными называются такие методы, при которых оценку интенсивности окраски испытуемого раствора делают невооруженным глазом.

При **объективных** методах колориметрического определения для измерения интенсивности окраски испытуемого раствора вместо непосредственного наблюдения пользуются фотоэлементами.

Колориметрия

Метод основан на визуальном сравнении окраски растворов.

Предложен русским ученым В. М. Севергиным в 1795 г.

В колориметрическом методе используются химические реакции, сопровождающиеся изменением цвета анализируемого раствора.



Измеряя светопоглощение такого окрашенного раствора или сравнивая полученную окраску с окраской раствора известной концентрации, определяют содержание окрашенного вещества в испытуемом растворе.

К визуальным методам относятся:

- 1) метод стандартных серий**
- 2) метод дублирования
(колориметрическое титрование)**
- 3) метод уравнивания**

Метод стандартных серий.

При выполнении анализа методом стандартных серий интенсивность окраски анализируемого окрашенного раствора сравнивают с окрасками серии специально приготовленных стандартных растворов (при одинаковой толщине слоя).

Колориметрическое титрование (метод дублирования).

Этот метод основан на сравнении окраски анализируемого раствора с окраской другого раствора — контрольного (раствор, содержащий все компоненты исследуемого раствора, за исключением определяемого вещества).

Метод уравнивания.

Этот метод основан на уравнивании окрасок анализируемого раствора и раствора с известной концентрацией определяемого вещества — стандартного раствора.



Достоинства

- техника определения проста, нет необходимости в сложном дорогостоящем оборудовании;
- глаз наблюдателя может оценивать не только интенсивность, но и оттенки окраски растворов.

Недостатки

- необходимо готовить стандартный раствор или серии стандартных растворов;
- невозможно сравнивать интенсивность окраски раствора в присутствии других окрашенных веществ;
- при длительном сравнении интенсивности окраски глаз человека утомляется, и ошибка определения увеличивается;
- глаз человека не столь чувствителен к небольшим изменениям оптической плотности, как фотоэлектрические устройства, вследствие этого невозможно обнаружить разницу в концентрации примерно до пяти относительных процентов.

ФОТОЭЛЕКТРОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Фотоэлектроколориметрия применяется для измерения поглощения света или пропускания окрашенными растворами. Приборы, используемые для этой цели, называются *фотоэлектроколориметрами* (ФЭК).

Измерение световых потоков с помощью фотоэлектрических фотометров более точно и не зависит от особенностей глаза наблюдателя.



Фотоэлектрические методы измерения
интенсивности окраски связаны с
использованием **фотоэлементов**.

Фотоэлементы позволяют проводить
колориметрические определения не только
в видимой, но также в УФ- и ИК-областях
спектра.

Фотоколориметры в зависимости от числа
используемых при измерениях
фотоэлементов делятся:

однолучевые (одноплечие) — приборы с
одним фотоэлементом

двухлучевые (двуплечие) — с двумя
фотоэлементами)



- 1 – Рукоятка установки светофильтра (около рукоятки маркировка по длине волны).
- 2 – Ручка перемещения кювет в кюветном отделении.
- 3 – Ручка включения чувствительности фотоприемников (обозначена цифрами 1, 2 и 3 черного цвета при работе в диапазоне волн от 315 до 540 нм и красного цвета – в диапазоне от 590 до 980 нм)
- 4 – Микроамперметр (по верхней шкале измеряют коэффициент светопропускания (от 0 до 100%), а по нижней – оптическую плотность раствора (от 0 до 1,5))
- 5 – Ручка «грубой» настройки микроамперметра.
- 6 – Установка «точной» настройки микроамперметра.
- 7 – Крышка кюветного отделения.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ В ФОТОЭЛЕКТРОКОЛОРИМЕТРИИ

Для определения концентрации анализируемых веществ в фотоэлектроколориметрии применяют:

- **метод сравнения оптических плотностей стандартного и исследуемого окрашенных растворов**
- **метод градуировочного графика**
- **метод добавок**

Метод сравнения оптических плотностей

Для определения готовят эталонный раствор определяемого вещества известной концентрации, которая приближается к концентрации исследуемого раствора. Определяют оптическую плотность этого раствора при определенной длине волны. Затем определяют оптическую плотность исследуемого раствора при той же длине волны и при той же толщине слоя.

Сравнивая значения оптических плотностей исследуемого и эталонного растворов, находят неизвестную концентрацию определяемого вещества.

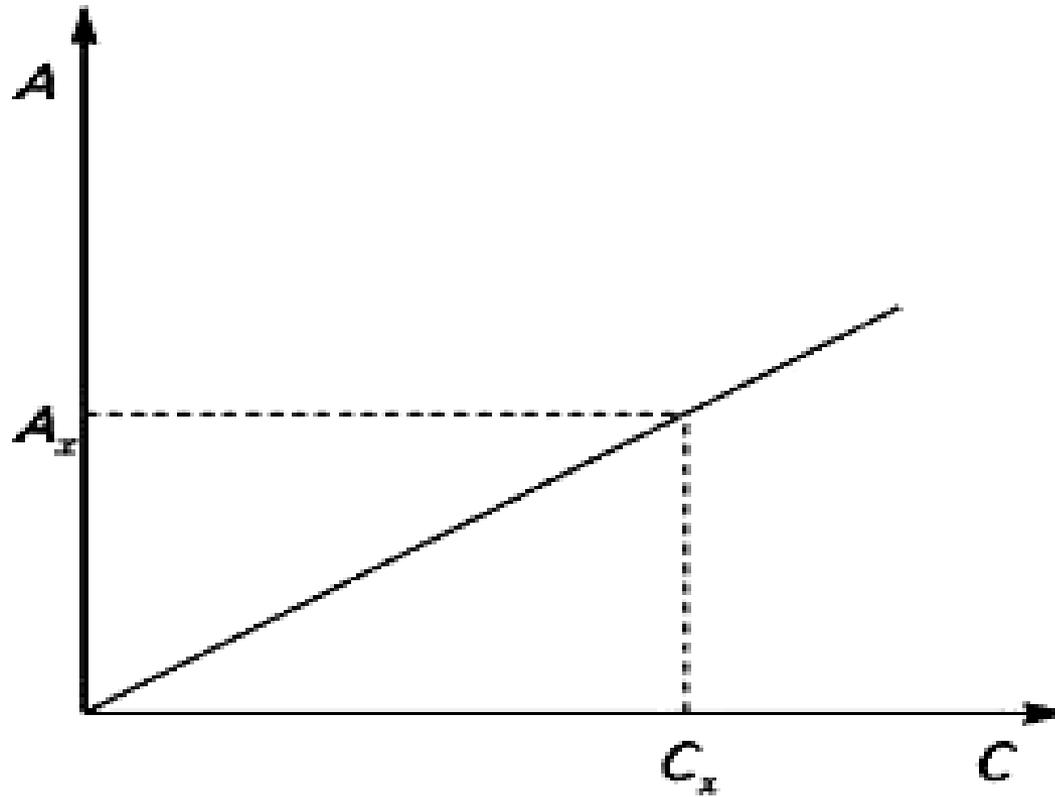
Метод градуировочного графика

Для определения концентрации вещества этим методом готовят серию из 5—8 стандартных растворов различной концентрации.

С помощью фотоколориметра измеряют оптические плотности приготовленных эталонных растворов.

На основании полученных результатов строят кривую зависимости оптической плотности раствора от его концентрации.

Градуировочный график



Достоинства

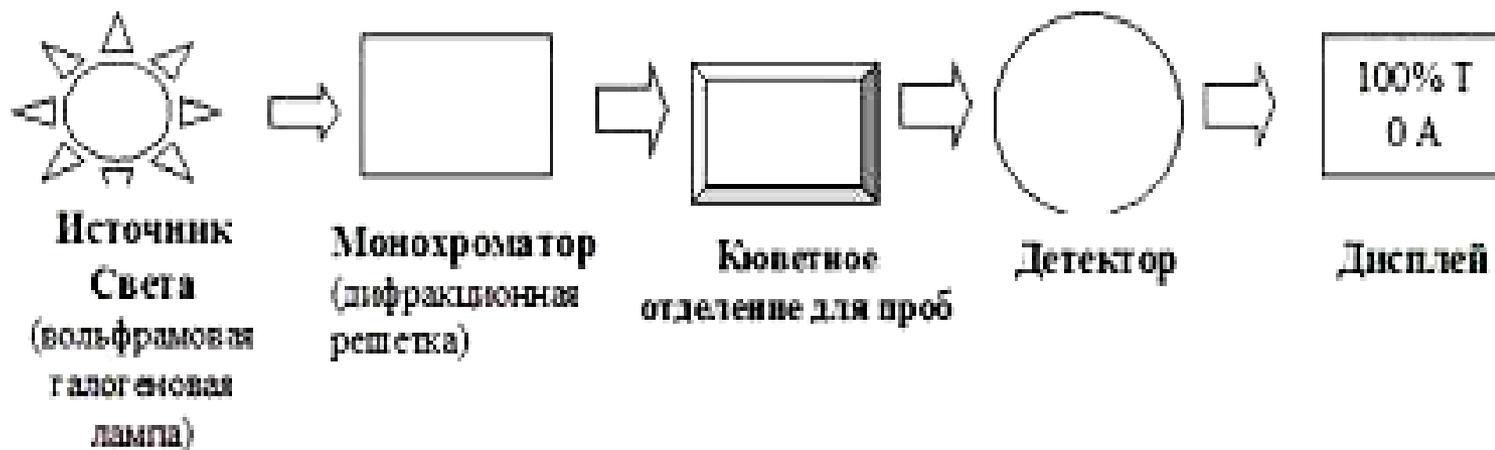
1. возможность использования относительно недорогой и общедоступной аппаратуры для проведения анализа с достаточно высокой точностью (относительная ошибка 1—3 %);
2. наличие различных фотометрических методик анализа практически всех элементов периодической системы;
3. широкий выбор фотометрических методик, позволяющих проводить определение вещества в интервале содержания 10^{-6} — 10^2 %.

Спектрофотометрический метод анализа

основан на спектрально-избирательном поглощении монохроматического потока световой энергии при прохождении его через исследуемый раствор.



Схема спектрофотометра



Сущность метода

Световой пучок от источника света попадает в монохроматор через входную щель и разлагается дифракционной решеткой или призмой в спектр.

В монохроматический поток излучения, поступающий из выходной щели в кюветное отделение, поочередно вводятся контрольный и исследуемый образцы. Излучение, прошедшее через кювету, попадает на фотоэлемент, который преобразовывает световую энергию в электрическую.

Электрический сигнал затем усиливается и регистрируется.

Достоинства

1. метод позволяет определять концентрации отдельных компонентов смесей окрашенных веществ, имеющих максимум поглощения при различных длинах волн
2. не требует сравнительных растворов.
3. более чувствителен и точен, чем фотоэлектроколориметрический метод.
4. анализа применим для измерения светопоглощения в различных областях видимого спектра, в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра
5. всегда использует монохроматический свет, который может быть получен при применении различных источников излучения (ртутная лампа, водородная лампа, лампа накаливания) и спектрального прибора, который выделяет ту или иную длину волны.