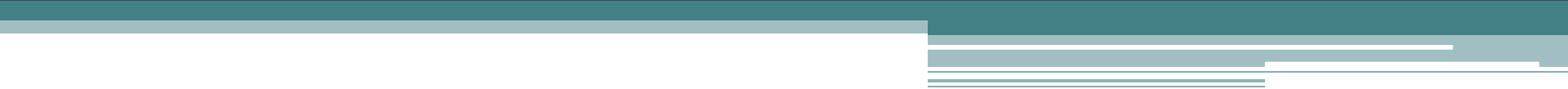


Инструментальные методы анализа

A series of horizontal lines in teal and light blue colors, with varying lengths and slight offsets, creating a modern, layered effect across the middle of the slide.

Общая характеристика инструментальных методов анализа

- *Инструментальные методы анализа* основаны на использовании зависимости между измеряемыми физическими свойствами веществ и их качественным и количественным составом. Поскольку физические свойства веществ измеряются с помощью различных приборов — «инструментов», то эти методы анализа называют также инструментальными методами.

Классификация инструментальных методов анализа

- Оптические методы основаны на измерении оптических свойств веществ.
- Хроматографические методы основаны на использовании способности различных веществ к избирательной сорбции.
- Электрохимические методы основаны на измерении электрохимических свойств систем.
- Радиометрические методы основаны на измерении радиоактивных свойств веществ.
- Термические методы основаны, на измерении тепловых эффектов соответствующих процессов.
- Масс-спектрометрические методы основаны на изучении ионизированных фрагментов («осколков») веществ.
- Применяются также и другие методы анализа (ультразвуковые, магнитохимические, пикнометрические и др.).

Достоинства инструментальных методов анализа

- Низкий предел обнаружения ($1—10^{-9}$ мкг) и малая предельная концентрация (до $\sim 10^{-12}$ г/мл) определяемого вещества.
- Высокая чувствительность, формально определяемая величиной тангенса угла наклона соответствующей градуировочной кривой, отражающей графически зависимость измеряемого физического параметра.
- Высокая селективность (избирательность) методов. Часто можно определять составные компоненты непосредственно в анализируемых смесях, без их разделения и без выделения отдельных компонентов.
- Малая продолжительность проведения анализов, возможность их автоматизации и компьютеризации.

Недостатки инструментальных методов анализа

- Иногда воспроизводимость результатов оказывается хуже, чем при использовании классических химических методов количественного анализа — таких, как гравиметрия и титриметрия.
- Погрешности определений с использованием физических и физико-химических методов анализа часто составляют около $\pm 5\%$ (а в ряде случаев — до $\pm 20\%$), в то время как в классическом химическом анализе (гравиметрия, титриметрия) они обычно не превышают $\pm(0,1—0,5)\%$.
- Сложность применяемой аппаратуры, ее высокая стоимость.

Оптические методы анализа

- Оптические методы анализа основаны на измерении оптических свойств вещества (испускание, поглощение, рассеяние, отражение, преломление, поляризация света), проявляющихся при взаимодействии электромагнитного излучения с веществом.

Классификация оптических методов анализа

1. По изучаемым объектам (атомный и молекулярный спектральный анализ).
2. По характеру взаимодействия электромагнитного излучения с веществом.
3. По области исполняемого электромагнитного спектра.
4. По природе энергетических переходов.

Классификация по характеру взаимодействия электромагнитного излучения с веществом.

- **Атомно-абсорбционный анализ.** В основе метода лежит измерение поглощения монохроматического излучения атомами определяемого вещества в газовой фазе после атомизации вещества.
- **Эмиссионный спектральный анализ.** В основе метода лежит измерение интенсивности света, излучаемого веществом (чаще всего — атомами или ионами) при его энергетическом возбуждении, например, в плазме электрического разряда.
- **Пламенная фотометрия.** Основана на использовании газового пламени в качестве источника энергетического возбуждения излучения.

- **Молекулярный адсорбционный анализ**, в основе метода лежит измерение светопоглощения молекулами или ионами изучаемого вещества. Наиболее распространен.
- **Люминесцентный анализ**. В основе метода лежит измерение интенсивности излучения люминесценции, т.е. испускания излучения веществом под воздействием различных видов возбуждения.
- **Спектральный анализ** с использованием эффекта комбинационного рассеяния света (раман-эффекта). Основан на измерении интенсивности излучения при явлении комбинационного рассеяния света.
- **Нефелометрический анализ**. Основан на измерении рассеивания света частицами света дисперсной системы (среды).

- ***Турбидиметрический анализ.*** Основан на измерении ослабления интенсивности излучения при его прохождении через дисперсную среду.
- ***Рефрактометрический анализ.*** Основан на измерении показателей светопреломления веществ.
- ***Интерферометрический анализ.*** Основан на изучении явления интерференции света.
- ***Поляриметрический анализ.*** Основан на измерении величины оптического вращения — угла вращения плоскости поляризации света оптически активными веществами.

Классификация по области исполняемого электромагнитного спектра.

- **Спектроскопия (спектрофотометрия) в УВИ области спектра**, т.е. в ближней ультрафиолетовой (УФ) области — в интервале длин волн -200—400 нм и в видимой области — в интервале длин волн -400—760 нм.
- **Инфракрасная спектроскопия**, изучающая участок электромагнитного спектра в интервале 0,76—1000 мкм ($1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$).
- **Рентгеновская спектроскопия** (изучает рентгеновские спектры); микроволновая спектроскопия, изучающая электромагнитное излучение с длинами волн от 10^{-1} до 10 см.

Классификация по природе энергетических переходов.

- **Электронные спектры (в основном в УВИ области)** — возникают при изменении энергии электронных состояний частиц (атомов, ионов, радикалов, молекул, кристаллов).
- **Колебательные спектры.** Охватывают И К область и спектры комбинационного рассеяния света. Колебательные спектры возникают при изменении энергии колебательных состояний частиц (двух- и многоатомных ионов, радикалов, молекул, а также жидких и твердых фаз).
- **Вращательные спектры.** Охватывают дальнюю ИК и микроволновую область электромагнитного излучения. Возникают при изменении энергии вращательных состояний молекул, двух- и многоатомных ионов, радикалов.

Основной закон светопоглощения

Первый закон светопоглощения (закон Бугера - Ламберта) : каждый тонкий слой постоянной толщины внутри однородной среды поглощает одинаковую долю падающего на него светового потока. (доля светового потока, поглощенного однородной средой, прямо пропорциональна толщине поглощающего слоя):

$$\Delta I/I = k_1 \cdot l$$

где ΔI — поглощенная часть падающего светового потока I , l — толщина поглощающего слоя; k_1 — коэффициент пропорциональности.

Второй закон светопоглощения (закон Бугере-Беера) : доля светового потока, поглощенного данным тонким слоем внутри однородной среды, пропорциональна числу светопоглощающих частиц в единице объема, т.е. концентрации:

$$\Delta I/I = k_2 \cdot C$$

где **c** — концентрация, k_2 — коэффициент пропорциональности.

Объединенный основной закон светопоглощения Бугера—Ламберта—Беера—Бернара: интенсивность поглощения света растворами веществ пропорциональна их концентрации C и толщине поглощающего слоя l :

$$I = I_0 e^{kcl}$$

В логарифмической форме:

$$A = \epsilon Cl$$

I_0 — интенсивность монохроматического излучения (светового потока), падающего на данную светопоглощающую среду, I — интенсивность излучения (светового потока), прошедшего через эту среду, k — коэффициент (показатель) поглощения света (коэффициент светопоглощения), c — концентрация светопоглощающих частиц в данной среде, l — длина светопоглощающего слоя, e — основание натуральных логарифмов, $A = \lg(I_0/I)$ — оптическая (экстинкция, погашение) $\epsilon = k/2,3$ — коэффициент (показатель) погашения (поглощения).

Молярный коэффициент погашения (ϵ)

- Молярный коэффициент погашения (ϵ) измеряют в единицах $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
Численно молярный коэффициент погашения равен оптической плотности данного раствора при концентрации растворенного светопоглощающего вещества $c = 1 \text{ моль/л}$ и толщине поглощающего слоя $l = 1 \text{ см}$.

Светопропускание раствора (Т)

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100\%,$$

которое связано с оптической плотностью A следующим образом:

$$\frac{1}{T} = \frac{I_0}{I} \cdot \frac{1}{100\%}, \quad -\lg T = \lg \frac{I_0}{I} - 2 = A - 2,$$

поскольку оптическая плотность $A = \lg (I_0/I)$. Таким образом,

$$A = 2 - \lg T$$

или в долях от I_0 , когда $T' = I / I_0$:

$$A = -\lg T'.$$

В отличие от оптической плотности, светопропускание зависит от концентрации экспоненциально

$$T' = e^{-kcl},$$

Поэтому в измерениях и расчетах используется редко

Удельный коэффициент (показатель) погашения

Удельный коэффициент (показатель) погашения, который нередко не вполне точно называют также «удельным коэффициентом (показателем) поглощения».

Удельный коэффициент погашения численно равен оптической плотности раствора с концентрацией $W = 1$ г/100 мл при длине поглощающего слоя $l = 1$ см.

$$A = EWL$$

Удельный коэффициент (показатель) погашения связан с молярным коэффициент (показатель) погашения:

$$\epsilon = E \frac{cM}{10c} = E \frac{M}{10}$$

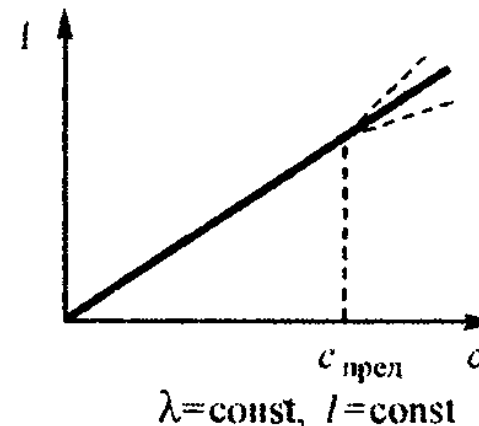
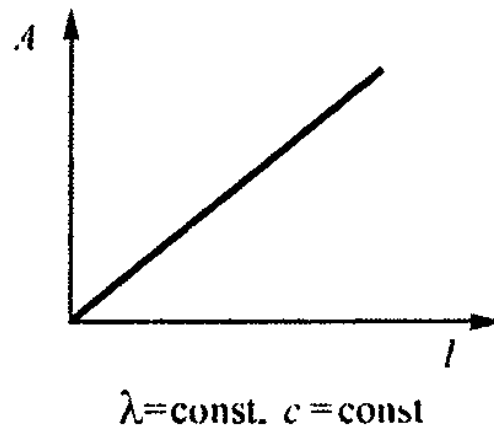
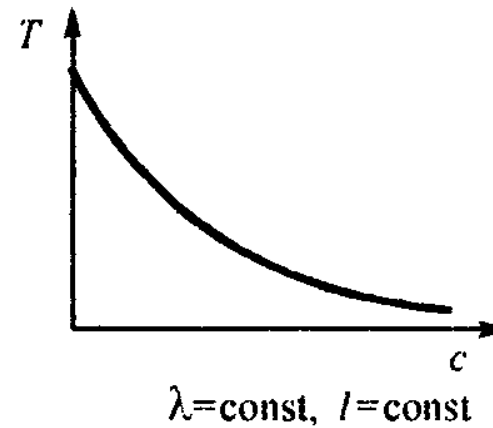
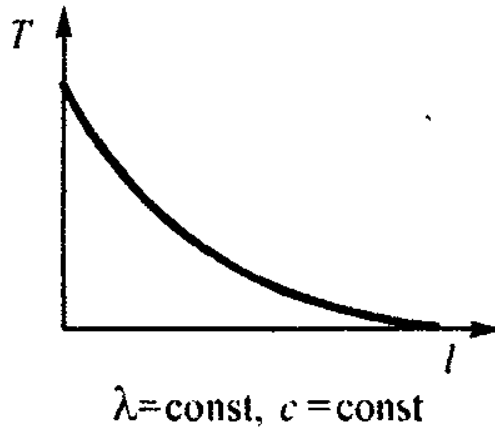
При постоянной длине волны падающего света для оптической плотности раствора, содержащего смесь нескольких светопоглощающих веществ, не взаимодействующих между собой, справедлив закон (или правило) аддитивности оптической плотности: оптическая плотность A смеси веществ, подчиняющихся основному закону светопоглощения и не вступающих в химические взаимодействия друг с другом, равна сумме оптических плотностей A_i компонентов (при $X = \text{const}$ и $l = \text{const}$):

$$A = \sum_i A_i = l \sum_i \epsilon_i c_i,$$

Величину истинного коэффициента погашения получают при соблюдении следующих условий:

- световой поток, проходящий через раствор, должен быть строго монохроматическим;
- при данной длине волны λ при которой измеряется оптическая плотность, поглощают свет только частицы одного вида (одной природы);
- известна истинная концентрация светопоглощающих частиц.

- Графически изменение оптической плотности A и пропускания T раствора в зависимости от толщины поглощающего слоя l и концентрации представляет собой линейную зависимость только в небольшом интервале изменения концентраций растворов:



Кажущиеся отклонения от основного закона светопоглощения

- Кажущиеся отклонения от основного закона светопоглощения, могут быть, как положительные (кривая идет выше прямой линии), так и отрицательные (кривая идет ниже прямой линии).
- На величину предельной концентрации влияют кислотность среды, присутствие других веществ.
- Кажущиеся отклонения от основного закона светопоглощения могут быть обусловлены **физико-химическими** или **инструментальными причинами.**

Физико-химические причины

- При увеличении концентрации раствора после некоторой предельной концентрации становятся заметными процессы ассоциации, полимеризации, комплексообразования, в результате число светопоглощающих частиц уменьшается, что ведет к понижению оптической плотности раствора и появлению **отрицательных отклонений от прямой линии** на графике зависимости оптической плотности раствора от концентрации.
- **Положительные отклонения** связаны с тем, что новые частицы, возникающие вследствие различных взаимодействий при увеличении концентрации раствора, могут обладать большей светопоглощающей способностью при данной длине волны, что приводит к увеличению общего светопоглощения раствора и его оптической плотности.
- Иногда наблюдаются и более сложные отклонения от линейной зависимости оптической плотности раствора от его концентрации, например, в форме выпуклых или вогнутых кривых, что обусловлено спецификой химических взаимодействий в растворе с изменением концентрации растворенных веществ.
- Кажущиеся отклонения от основного закона светопоглощения могут наблюдаться и при уменьшении концентрации растворов за счет процессов диссоциации, гидролиза, сольватации (гидратации).

Инструментальные причины

Связаны преимущественно с недостаточно строгой монохроматичностью светового потока (приводящей обычно к отрицательным отклонениям), влиянием рассеянного света, нелинейностью работы приемников излучения (фотоэлементов, фотоумножителей) в спектральных приборах при очень малых и очень больших интенсивностях излучения, т.е. при очень больших (больше 1.5) и очень малых (меньше 0,1) оптических плотностях растворов, через которые проходит световой поток, попадающий затем в приемник излучения.

Понятие о происхождении электронных спектров

- При поглощении энергии электромагнитного излучения частицы вещества (атомы, ионы, молекулы) увеличивают свою энергию, т.е. переходят в более высоколежащее энергетическое состояние. Электронные, колебательные, вращательные энергетические состояния частиц вещества могут изменяться лишь дискретно, на строго определенную величину. Для каждой частицы существует индивидуальный набор энергетических состояний — энергетических уровней (термов), например, электронных уровней энергии.

- Самый низший энергетический уровень — терм с наименьшей энергией — называют основным. Все прочие энергетические уровни относятся к возбужденным. Энергетический переход с основного уровня на первый возбужденный называют основным переходом, все остальные переходы — составными, обертонами, комбинированными, гармониками.
- Возможны энергетические переходы лишь между некоторыми определенными уровнями, а не между любыми, что определяется правилами отбора, учитывающими строение светопоглощающей частицы.
- Электронные энергетические уровни молекул и многоатомных ионов имеют тонкую структуру — колебательные подуровни; поэтому одновременно с чисто электронными переходами осуществляются и колебательные переходы.

- Каждому электронному (электронно-колебательному) переходу с нижнего энергетического уровня на более высоко лежащий энергетический уровень отвечает полоса в электронном спектре поглощения.
- Интенсивность полосы поглощения зависит от вероятности перехода из одного электронного состояния в другое и от концентрации светопоглощающих частиц. Если вероятность энергетического перехода с нижнего уровня на верхний мала, то и интенсивность соответствующей полосы в спектре поглощения также будет мала даже при высокой концентрации светопоглощающих частиц. Чем больше вероятность перехода, тем выше величина коэффициента погашения, тем интенсивнее полоса поглощения.

- Возможны только такие переходы, которые разрешены правилами отбора (разрешенные переходы). Однако вследствие действия различных возмущающих факторов (межмолекулярные взаимодействия, влияние заместителей, растворителя и др.) довольно часто в спектрах поглощения наблюдаются и малоинтенсивные полосы переходов, теоретически запрещенных правилами отбора (полосы запрещенных переходов).
- Энергия разрешенных правилами отбора электронных переходов системы возрастает в последовательности.



- Структурные элементы хромофоров в основном И участвуют в поглощении кванта световой энергии, что приводит к появлению полос в сравнительно узком участке спектра поглощения соединений, содержащих данный хромофор, с близкими значениями коэффициента экстинкции, т.е. к возникновению характеристического светопоглощения хромофоров.
- Хромофоры, имеющиеся в одной и той же молекуле, влияют друг на друга, вследствие чего их характеристическое поглощение (положение максимума полосы в спектре, коэффициент погашения) несколько изменяется. На характеристическое поглощение хромофоров влияют и другие структурные элементы молекулы, сами не являющиеся хромофорами, —ауксохромные группы, или ауксохромы.

- Если при переходе от спектра одного соединения к спектру другого соединения, содержащего такой же хромофор, полоса поглощения смещается в длинноволновую область, то говорят о батохромном смещении (сдвиге).
- Смещение в спектре полосы в коротковолновую область называют гипсохромным смещением (сдвигом).
- Увеличение или уменьшение интенсивности полосы поглощения из-за влияния ауксохромов (а также других факторов) называют соответственно гиперхромным и гипохромным эффектом.

Возникновение спектров у комплексных соединений

- При комплексообразовании у ионов переходных элементов под влиянием поля лигандов снимается вырождение d-орбиталей и происходит их расщепление на несколько энергетически неравноценных подуровней. В итоге d-электроны в комплексе приобретают возможность, поглотив квант света, перейти с энергетически более низкого подуровня на более высокий. Эти переходы образуют малоинтенсивные полосы поглощения в видимой области.
- Лиганды, имеющие заполненные p-орбитали, могут передавать электроны на вакантные орбитали иона металла. Такие комплексы с переносом заряда образуют в спектре максимум поглощения с высокой интенсивностью.
- Лиганды, имеющие незанятые p-орбитали и высокую p-акцепторную способность, могут принимать на эти орбитали свободные d-электроны ионов металла. Комплексы с донорной (дативной, обратной координационной) связью имеют в спектре интенсивные полосы поглощения.

**Спасибо
за внимание**