

Краткая характеристика физико-химических методов анализа

Введение

- Изучение веществ - достаточно сложное и интересное дело. Ведь в чистом виде они в природе практически никогда не встречаются. Чаще всего это смеси сложного состава, в которых разделение компонентов требует определенных усилий, навыков и оборудования. Одним из таких методов изучения веществ является физико-химические методы.

Физико-химические методы анализа являются основным рабочим средством в современной аналитической химии. Все большее число возможных принципов анализа реализуется в инструментальных методах, появляются узкоспециализированные приборы, предназначенные для анализа конкретных продуктов, приборы для автоматического контроля химико-технологических процессов. Увеличивается число приборов, сочетающих несколько аналитических методов.



Краткая история физико – химического метода анализа

- Аналитическая химия существует с тех пор, как существует химия в современном её смысле, а многие применяемые в ней приёмы относятся к ещё более ранней эпохе, эпохе алхимии, одной из главных задач которой было именно определение состава различных природных веществ и изучение процессов их взаимных превращений. Но, по мере развития всей химии в целом, значительно совершенствовались и применяемые в ней методы работы, и, наряду со своим чисто служебным значением одного из вспомогательных отделов химии, аналитическая химия в настоящее время имеет значение совершенно самостоятельного отдела химического знания с очень серьёзными и важными задачами теоретического характера. Очень важное влияние на развитие аналитической химии имела современная физическая химия, обогатившая её рядом совершенно новых методов работы и теоретических оснований, к числу которых нужно отнести учение о растворах, теорию электролитической диссоциации, закон действующих масс.

- Первоначально исследования в области физико-химического анализа были сосредоточены на изучении зависимостей температур фазовых переходов от состава. Однако на рубеже XIX—XX веков Н. С. Курнаков показал, что любое физическое свойство системы является функцией состава, а для изучения фазового состояния можно использовать электропроводность, вязкость, поверхностное натяжение, теплоёмкость, коэффициент рефракции, упругость и другие физические свойства. В основе теории физико-химического анализа лежат сформулированные Н. С. Курнаковым принципы соответствия и непрерывности. Принцип непрерывности утверждает, что если в системе не образуются новые фазы или не исчезают существующие, то при непрерывном изменении параметров системы свойства отдельных фаз и свойства системы в целом изменяются непрерывно. Принцип соответствия утверждает, что каждому комплексу фаз соответствует определённый геометрический образ на диаграмме состав-свойство.



Общая характеристика физико – химического метода анализа

- Физико-химическими называют методы качественного и количественного анализа, основанные на измерении различных физических величин, изменение которых обусловлено химическими реакциями. Их вместе с физическими методами анализа называют инструментальными, т.к. они требуют применения приборов и измерительных устройств.
- Сущность физико-химического анализа, созданного на основе трудов Д.И.Менделеева, Я.Г. Ван-Гоффа, Н.С. Курнакова и других ученых, заключается в изучении соотношении между составом и свойствами химических равновесных систем.

В основе физико-химических методов количественного анализа лежит химическая реакция или физико-химический процесс.

- Задачей аналитической химии является определение содержания тех или иных веществ в исследуемой системе наиболее быстрыми, точными и рациональными методами. В зависимости от поставленных задач используется реакция, которая либо обнаруживает их присутствие, либо позволяет определить их количество в системе. В первом случае мы имеем дело с качественным, а во втором с количественным методом анализа.

Важнейшими физико-химическими методами анализа являются

- 1) спектральные и другие оптические методы;
- 2) хроматографические методы;
- 3) электрохимические методы.



- 
- Наиболее обширной является группа спектральных и других оптических методов анализа, включающая методы эмиссионной спектроскопии, абсорбционной спектроскопии, люминесценции, рефрактометрии и др.
 - Оптические методы используют связь между анализируемым веществом и его оптическими свойствами.
 - Физико-химические методы анализа основаны на взаимосвязи между составом системы и ее физическими и физико-химическими свойствами.
- 
- 
- 
- 

Физико-химические методы анализа имеют следующие достоинства

- 1) селективность: некоторые методы позволяют одновременно определять десятки компонентов, входящих в состав исследуемой системы;
- 2) экспрессность - высокая скорость выполнения анализа;
- 3) предел обнаружения ниже, чем у химических методов. Физико-химическими методами можно проводить анализ при содержании компонента 10^{-4} – 10^{-5} % масс, химическими методами – 10^{-1} – 10^{-2} % масс;
- 4) физико-химические методы дают возможность работать с ненарушенными образцами, поэтому они нашли широкое применение в биологии и медицине.



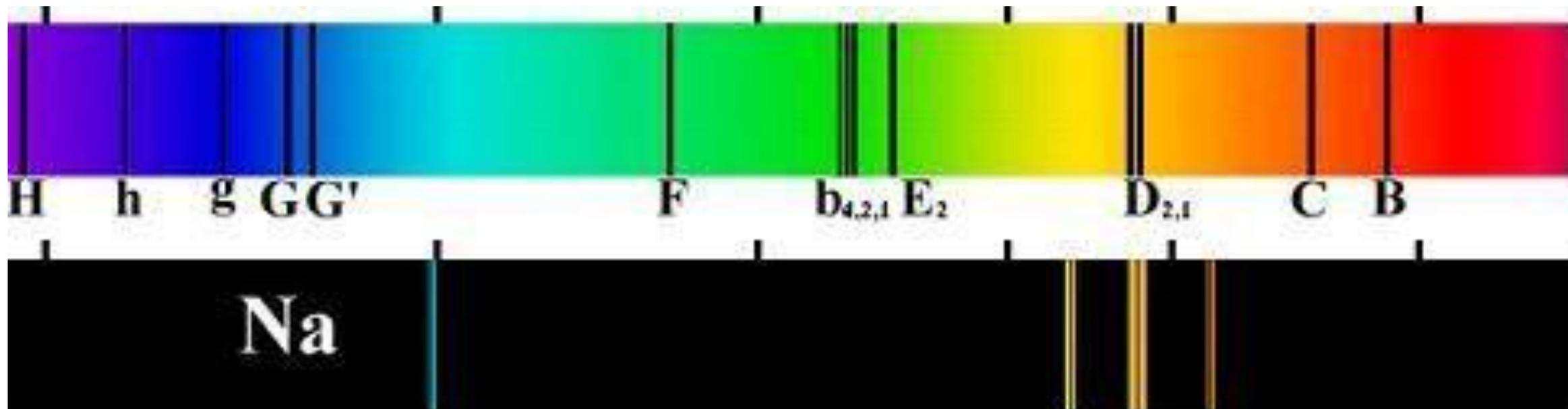
Классификация физико-химических методов анализа

- 1) Спектральные и оптические методы
- 2) Электрохимические методы
- 3) Хроматографические методы
- 4) Радиометрические методы
- 5) Масс-спектрометрические методы



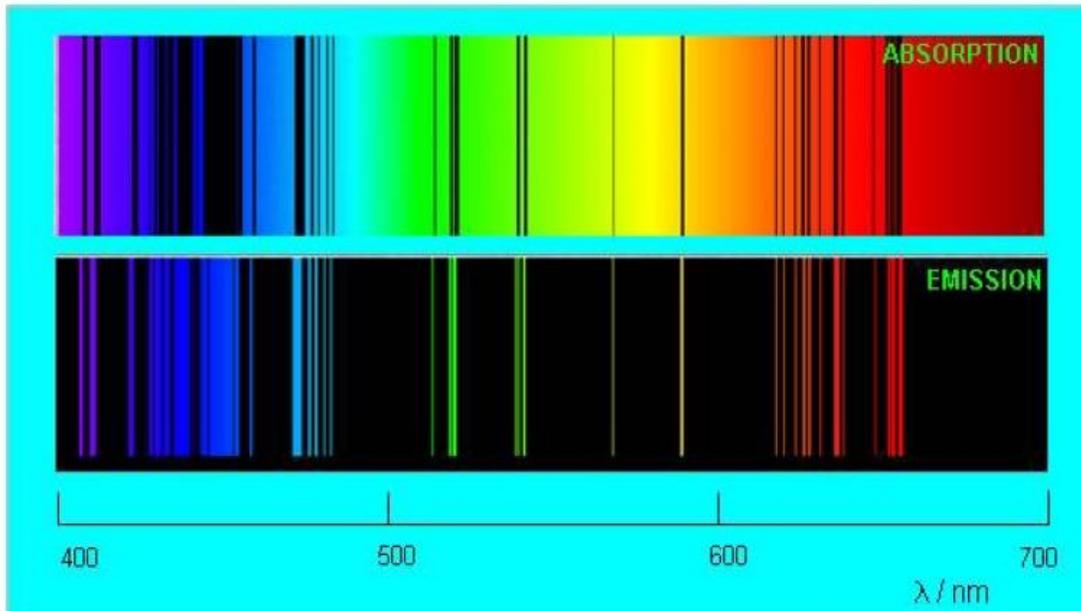
Спектральные и другие оптические методы анализа

- Спектральные методы анализа изучают спектры излучения, поглощения и рассеивания веществ.



Спектр Солнца и Натрия

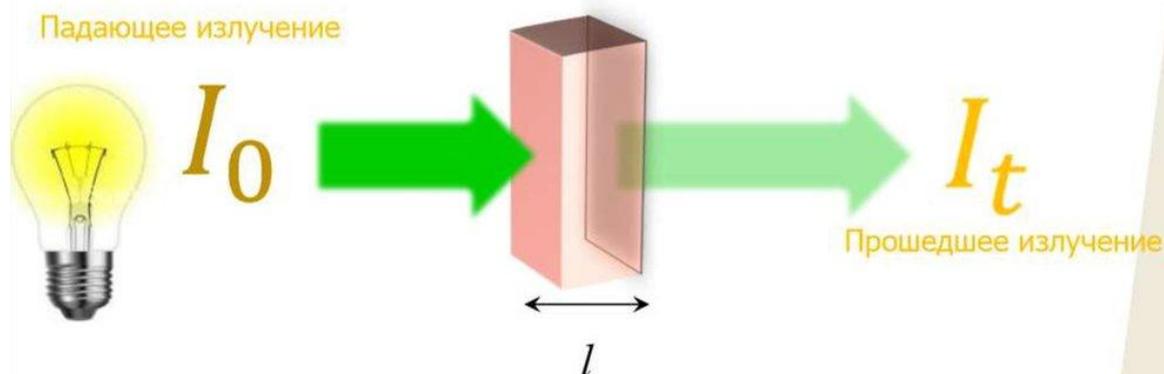
К этой группе относятся:



- **1. Эмиссионный спектральный анализ** — изучение эмиссионных спектров элементов вещества. Этим методом определяется элементный состав вещества
- **2. Абсорбционный спектральный анализ** — расшифровка спектров поглощения изучаемого вещества. Различают исследования в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра.

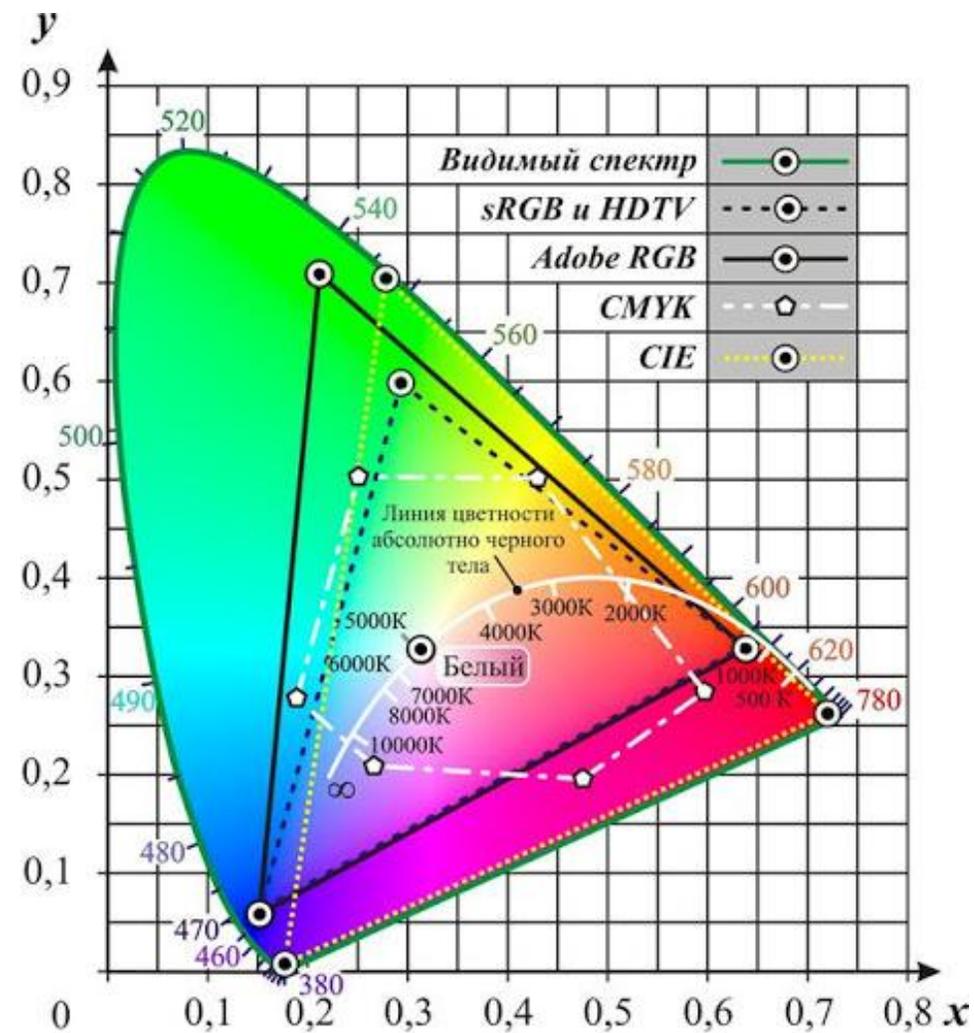
3. Спектрофотометрия — определение спектра поглощения или измерения светопоглощения при строго определенной длине волны, которая соответствует пику кривой поглощения данного определяемого вещества.

Закон Бера в спектрофотометрии



$$A \equiv \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon l c$$

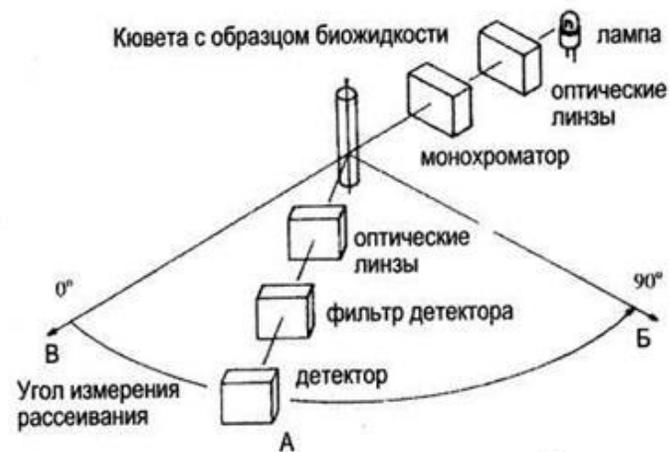
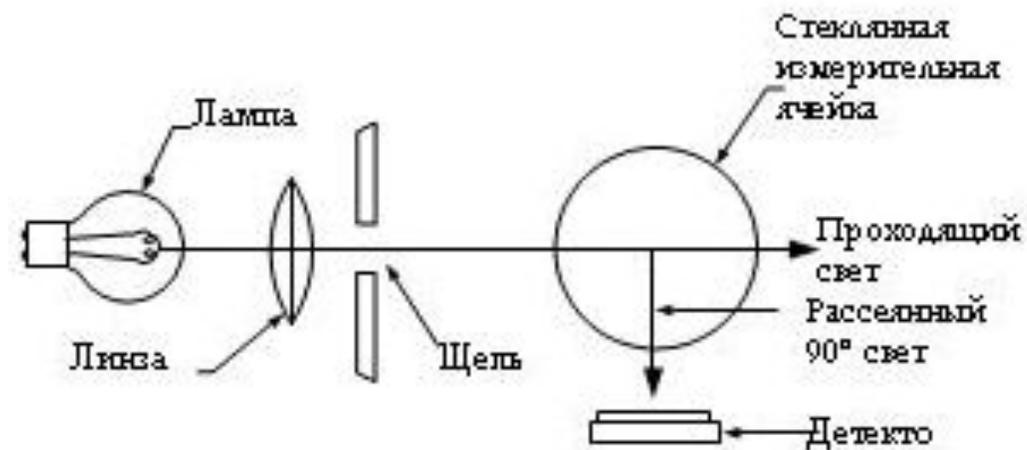
4. Колориметрия — сравнение интенсивностей окрасок исследуемого окрашенного раствора и стандартного окрашенного раствора известной концентрации.



К оптическим методам анализа также относятся:

1. Турбидиметрия — измерение количества света, поглощаемого неокрашенной суспензией

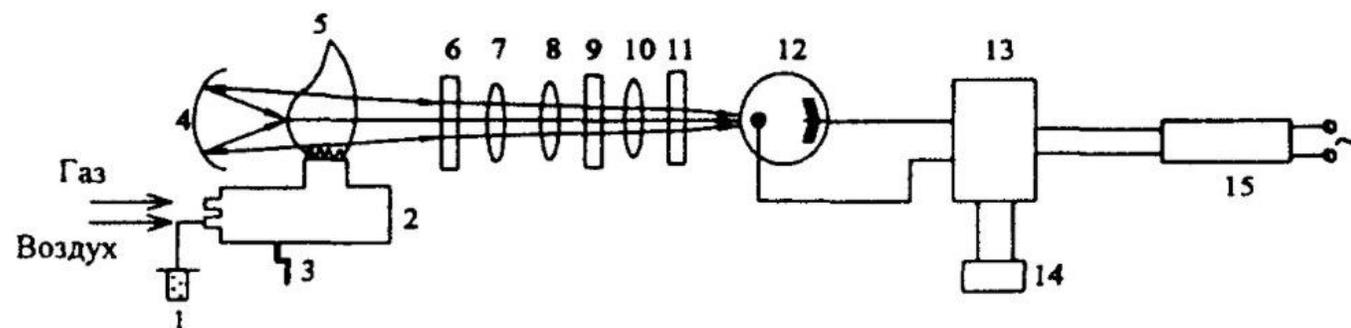
2. Нефелометрия — измерение степени рассеивания или отражения света окрашенными или неокрашенными взвешенными частицами в растворе



3. Люминесцентный, или флуоресцентный анализ, основанный на флуоресценции веществ, облученных ультрафиолетовым светом, и измерении интенсивности излучаемого ими видимого света



4. Фотометрия пламени —
распыление
анализируемого раствора в
пламени, выделение
характерной для данного
элемента световой волны и
измерение интенсивности
излучения.



Принципиальная схема пламенного фотометра:

1 — сосуд с анализируемым раствором; 2 — распылитель; 3 — слив; 4 — рефлектор; 5 — горелка; 6 — диафрагма; 7, 8 — конденсоры; 9 — интерференционный светофильтр; 10 — линза; 11 — защитное стекло; 12 — фотоэлемент; 13 — усилитель; 14 — микроамперметр; 15 — блок питания

Электрохимические методы анализа

- Электрохимические методы анализа - это совокупность методов качественного и количественного анализа, основанных на электрохимических явлениях, происходящих в исследуемой среде или на границе раздела фаз и связанных с изменением структуры, химического состава или концентрации анализируемого вещества

Классификация электрохимических методов анализа:

- Электрохимические методы анализа классифицируют две группы методов:
- **Методы без наложения внешнего (постороннего) потенциала.** К таким методам относятся *потенциометрические методы*; электродвижущая сила (ЭДС) и электродные потенциалы
- **Методы с наложением внешнего (постороннего) потенциала.** К таким методам относятся:
 - *кондуктометрический анализ* - основан на измерении электрической проводимости растворов как функции их концентрации;
 - *вольтамперометрический анализ* - основан на измерении тока, как функции приложенной известной разности потенциалов и концентрации раствора;
 - *кулонометрический анализ* - основан на измерении количества электричества, прошедшего через раствор, как функции его концентрации;
 - *электрогравиметрический анализ* - основан на измерении массы продукта электрохимической реакции

Хроматографические методы анализа

- **Хроматография** – метод, используемый для разделения компонентов одной пробы, в процессе которого происходит их распределение между двумя фазами – неподвижной и подвижной.
- В основе хроматографии – сорбционные процессы: сорбция (*адсорбция, абсорбция*) и десорбция. **Сорбция** – поглощение газов, паров или растворенных веществ твердыми или жидкими поглотителями (сорбентами).

Классификация хроматографических методов

1. По агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фаз

ПОДВИЖНАЯ ФАЗА	НЕПОДВИЖНАЯ ФАЗА	ВИД ХРОМАТОГРАФИИ
Г А З	Жидкость	Газо-жидкостная
	Твердое тело (адсорбент)	Газо-адсорбционная
Ж И Д К О С Т Ь	Жидкость	Жидкостно-жидкостная
	Твердое тело (адсорбент)	Жидкостно-адсорбционная
	Твердое тело (пористый сорбент - гель)	Жидкостно-гелевая (Эксклюзионная)
	Ионит	Ионообменная
	Сорбент с иммобилизированным аффиантом	Аффинная (биоспецифическая)
Ф Л Ю И Д	Жидкость	Сверхкритическая флюидная
	Твердое тело (адсорбент)	

Классификация хроматографических методов

2. По механизмам разделения

Виды хроматографии	Характер взаимодействия между сорбентом и сорбатом
Адсорбционная (молекулярная) хроматография	На различии сорбируемости на сорбенте различных компонентов разделяемой смеси
Хемосорбционная хроматография	За счет образования водородной связи, проявления химического сродства и др.
Распределительная хроматография	На разной растворимости компонентов смеси в неподвижной фазе
Ионообменная хроматография	На различии констант ионообменного равновесия между неподвижной фазой и компонентами разделяемой смеси
Лигандообменная хроматография	За счет образования координационных связей разделяемых органических молекул с катионами металлов в привитых на поверхности адсорбента группах (лигандах)
Ситовая (эксклюзионная) хроматография	По размеру молекул
Аффинная хроматография	За счет образования прочного комплекса только с одним из разделяемых компонентов с привитой специфической группой неподвижной фазы

Классификация хроматографических методов

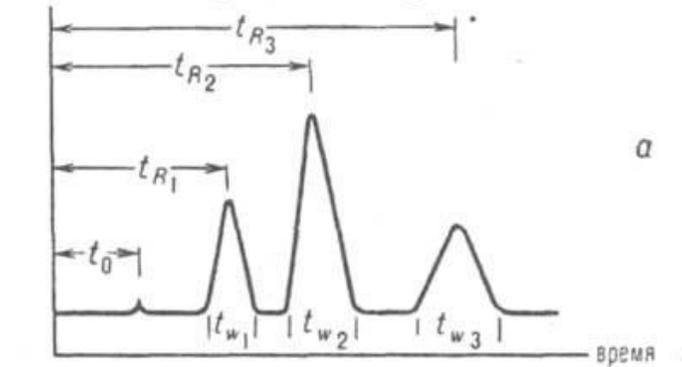
3. По применяемой технике анализа:

- 1) **Колоночная** хроматография – разделение веществ в специальных колонках (*все механизмы разделения*)

- 2) **Плоскостная** хроматография:
 - а) бумажная – разделение веществ на хроматографической бумаге (*распределительный и ионообменный механизмы*);
 - б) тонкослойная – разделение веществ в тонком слое сорбента (*все механизмы разделения*)

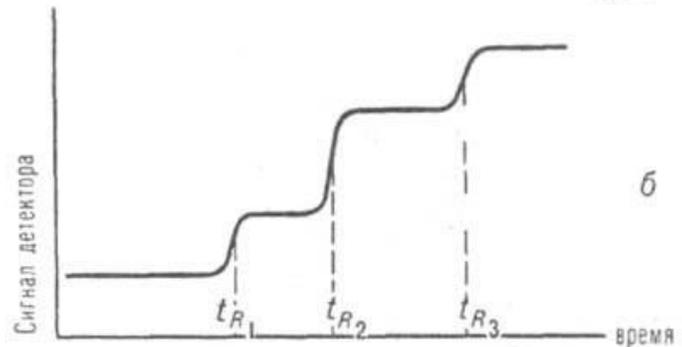
Классификация хроматографических методов

4. По способам перемещения фаз

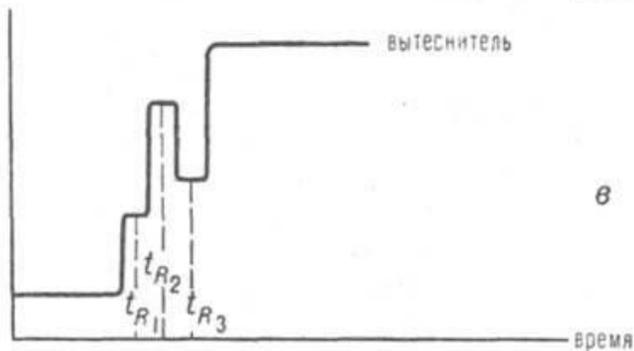


Проявительный

(элюентный)



Фронтальный



Вытеснительный

Качественный анализ в хроматографии

Качественной характеристикой определяемых веществ являются их времена удерживания (объемы удерживания) и другие характеристики удерживания. Для целей идентификации используют корреляционные зависимости параметров удерживания с физико-химическими свойствами соединений в гомологическом ряду (числом метиленовых групп, t кип).

Для идентификации компонентов исследуемых смесей в хроматографии используют относительное время удерживания t'_{Romn} или относительный удерживаемый объем V'_{Romn}

$$t'_{Romn} = \frac{t_{Ri} - t_{Ro}}{t_{Rcm} - t_{Ro}} = \frac{t'_{Ri}}{t'_{Rcm}}$$

$$V'_{Romn} = \frac{V_{Ri} - V_{Ro}}{V_{Rcm} - V_{Ro}} = \frac{V'_{Ri}}{V'_{Rcm}}$$

где t_{Ri} и t_{Rcm} – измеренные времена удерживания i -го компонента и компонента, принятого за стандарт.

Количественный анализ в хроматографии

1. **Метод абсолютной калибровки** предполагает построение градуировочного графика ($S_i - c_i$) по стандартным смесям.
2. **В методе внутренней нормализации** предполагается, что пики всех возможных компонентов смеси зафиксированы на хроматограмме, и сумма их площадей (S) равна 100%. Различия в чувствительности детектора к разным компонентам учитывается введением поправочных коэффициентов (K_i):

$$X(\%) = \frac{S_i K_i}{\sum_{i=1}^n (S_i K_i)} \cdot 100$$

$$S = k \cdot m \quad S = \frac{1}{2} h t_w = h t_{w1/2}$$

где n - число компонентов смеси,
 S - площадь хроматографического пика,
 K_i - поправочные коэффициенты для каждого i -компонента.

где h - высота пика, t_w - ширина пика у основания, $t_{w1/2}$ - полуширина пика,
 m - масса компонента в пробе, k - коэффициент пропорциональности

Количественный анализ в хроматографии

3. *Метод внутреннего стандарта:*

- 1) Хроматографирование эталонных смесей, включающих известные массы определяемого компонента и стандарта. Площадь пика пропорциональна массе вещества:

$$S_{cm} = k_2 \cdot m_{cm}$$

$$S_i = k_1 \cdot m_i$$

$$\frac{S_i}{S_{cm}} = \frac{k_1}{k_2} \cdot \frac{m_i}{m_{cm}} = K \frac{m_i}{m_{cm}}$$

$$K = \frac{k_1}{k_2}$$

- 2) Хроматографирование анализируемого раствора с добавкой известной массы стандарта и измерение площадей пиков

$$S_x$$

Поправочный коэффициент

- 3) а) строят градуировочный график $S_x/S_{cm} - m_x/m_{cm}$
б) с использованием найденного поправочного коэффициента K рассчитывают отношение масс и, зная массу стандарта, вычисляют определяемого вещества.

$$\frac{m_x}{m_{cm}} = \frac{1}{K} \cdot \frac{S_x}{S_{cm}}$$

Радиометрические методы анализа

- Радиометрические методы анализа - Методы, основанные на измерении радиационного спектра излучения исследуемого образца как по характеру излучения, так и по его интенсивности. Метод позволяет определять характер излучения, энергию и интенсивность излучения. У них также высокая чувствительность, которая значительно выше чувствительности химических, физических и физико-химических методов анализа. Выделяют 2 метода в радиометрии: прямой и активационный

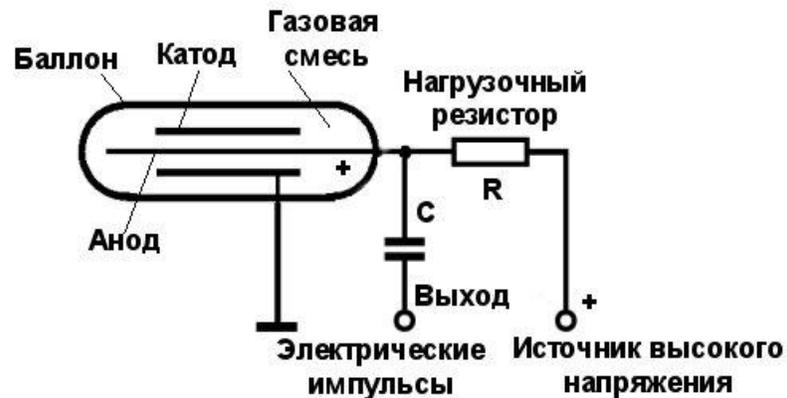
Выделяют 2 метода в радиометрии: прямой и активационный

- Прямой метод. Если природный образец содержит в своем составе примесь радиоактивного вещества, то концентрацию этой примеси определяют, непосредственно измеряя интенсивность радиоактивного излучения.
- Активационный метод заключается в облучении вещества, при обычных условиях не имеющего радиоактивного излучения, путем воздействия на образец мощным источником радиоактивного излучения. Для этого исследуемый образец помещают в реактор, представляющий собой свинцовый контейнер с ампулой, заполненной радиоактивным веществом, Например Sr90 (источник γ -излучения). В некоторых случаях в качестве источника с небольшой энергией β -излучения используют изотоп Гидрогена – тритий. Вызванная в результате облучения в исследуемом образце, радиохимическая реакция исследуется, т.е. измеряется характер излучения и его интенсивность.

Виды излучения

- α -частицы – это дважды ионизированные ионы Гелия He^{2+} ; β^- – поток электронов;
- β^+ – поток позитронов;
- γ – электромагнитные колебания с длиной волны меньше рентгеновского;
- p – поток протонов, ионизированные атомы Гидрогена;
- n – поток нейтронов, частиц с массой = 1 и зарядом 0 (количество нейтронов определяют: $n = A - z$); мезоны ...
- Излучение можно характеризовать по величине энергии в электрон-вольтах (эВ). эВ – это такая энергия, которой обладает частица, имеющая элементарный заряд в поле напряженностью $1\text{В}/\text{см}^2$. Чем больше энергия частицы, тем больше ее проникающая способность в материал.

Интенсивность излучения – это число радиоактивных распадов в единицу времени. За единицу интенсивности принято 1 кюри – это составляет $3,7 \cdot 10^{10}$ распадов в секунду. Такую радиоактивность имеет 1 г Радия. В аналитической практике пользуются объектами, излучение которых не превышает сотни микрокюри. В качестве приборов для измерения радиоактивности применяют счетчики Гейгера-Мюллера

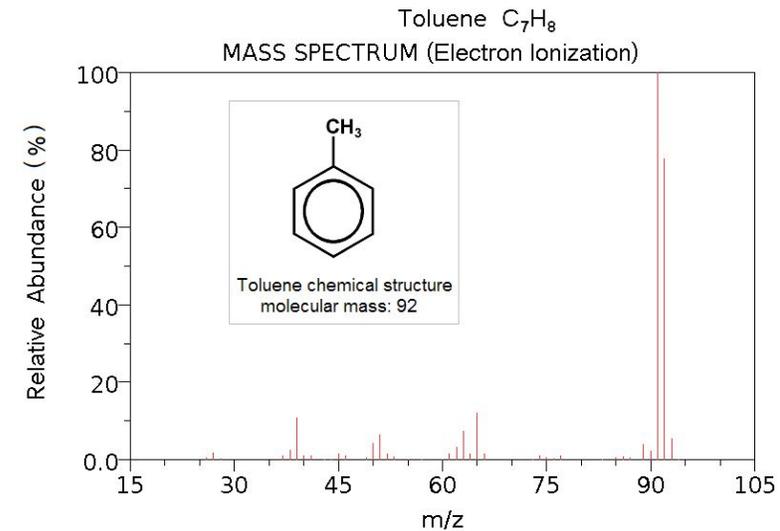


Масс- спектрометрический метод анализа

- Масс-спектрометрия - метод исследования и идентификации вещества, позволяющий определять концентрацию различных компонентов в нём (изотопный, элементный или химический состав).
- Масс-спектр — зависимость интенсивности ионного тока (количества вещества) от отношения массы к заряду (природы вещества).
- Основой для измерения служит ионизация компонентов, позволяющая физически различать компоненты на основе характеризующего их отношения массы к заряду и, измеряя интенсивность ионного тока, производить отдельный подсчёт доли каждого из компонент
- В силу того, что химический состав позволяет судить о свойствах и происхождении вещества, масс-спектрометрия имеет большое значение в науке, промышленности и медицине

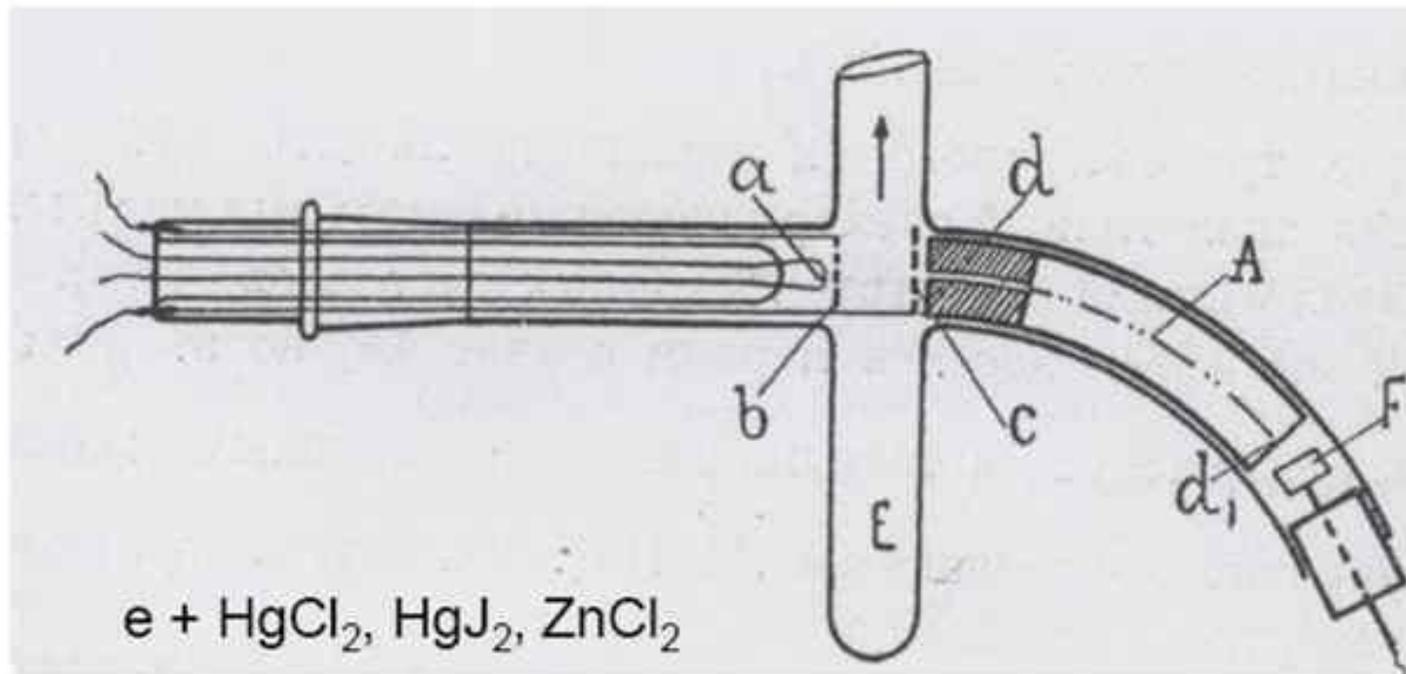
Масс-спектральный анализ сводится, в основном, к следующим операциям:

1. Превращение атомов вещества в положительные ионы.
2. Создание ионного пучка или групп ионов в статическом или импульсном электростатическом полях.
3. Пространственное или временное разделение потока частиц в магнит-ном и электрическом полях.
4. Раздельное измерение и регистрация интенсивности каждого компонента потока.



Масс-спектр
толуола

Этот метод проводится с помощью масс-спектрометра



Так выглядел первый в СССР масс-спектрометр

Потенциометрический метод

- Потенциометрический метод основан на изменении потенциала электрода в зависимости от физико-химических процессов, протекающих в растворе. Величина потенциала зависит от природы электрода, концентрации и природы раствора, в который опущен электрод, от характера химических реакций, температуры.

- Простейшая потенциометрическая ячейка содержит два электрода: потенциал одного из них прямо или косвенно зависит от концентрации определяемого вещества – это индикаторный электрод; второй электрод, называют электродом сравнения. Потенциометрический метод анализа используется для определения неорганических и органических соединений в различных объектах окружающей среды. Равновесный потенциал индикаторного электрода связан с активностью и концентрацией веществ, участвующих в электродном процессе, уравнением Нернста:

$$E = E^\circ + R T / (n F) \ln (a_{\text{ОКИС}} / a_{\text{ВОССТ}})$$

$$E = E^\circ + R T / (n F) \ln ([\text{ОКИСЛ}] \gamma_{\text{ОКИСЛ}} / ([\text{ВОССТ}] \gamma_{\text{ВОССТ}})),$$

- R - универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль · К); T - абсолютная температура; F- постоянная Фарадея (96500 Кл/моль); n - число электронов, принимающих участие в электродной реакции; $a_{\text{ОКИС}}$, $a_{\text{ВОССТ}}$ - активности соответственно окисленной и восстановленной форм редокс-системы; [ОКИСЛ] и [ВОССТ] - их молярные концентрации; $\gamma_{\text{ОКИС}}$, $\gamma_{\text{ВОССТ}}$ - коэффициенты активности; E° - стандартный потенциал редокс-системы.
- Подставляя $T = 298,15 \text{ К}$ и числовые значения констант в уравнение, получаем:

$$E = E^\circ + (0,059 / n) \lg (a_{\text{ОКИС}} / a_{\text{ВОССТ}})$$

$$E = E^\circ + (0,059 / n) \lg ([\text{ОКИСЛ}] \gamma_{\text{ОКИСЛ}} / ([\text{ВОССТ}] \gamma_{\text{ВОССТ}}))$$

Кулонометрический метод

- Кулонометрическим называют электрохимический метод анализа, основанный на измерении количества электричества, прошедшего через электролитическую ячейку при электрохимическом окислении или восстановлении вещества на рабочем электроде. В основе кулонометрических методов лежат законы электролиза Фарадея.
- Законы Фарадея формулируются следующим образом: количество электропревращенного (восстановленного или окисленного) в процессе электролиза вещества прямо пропорционально количеству прошедшего электричества; массы различных веществ, выделенных или растворенных при прохождении одного и того же количества электричества, пропорциональны их электрохимическим эквивалентам.
- Суть законов Фарадея заключается в том, что для выделения одного моля эквивалента любого вещества в процессе электролиза необходимо затратить одно и то же количество электричества, называемое числом Фарадея $F=96500$ Кл/моль.
- $m = (Q / F) \cdot M / n$, Где Q – количество электричества (Кл), необходимое для выделения на электроде m граммов вещества с молярной массой эквивалента, равной M / n (M – молярная масса вещества; n – число электронов, участвующих в электродной реакции).
- $Q = I \cdot t$, Где I – сила тока, А (ампер); t – время электролиза, с (секунда). Ясно, что применение этой формулы требует, чтобы электролиз протекал со 100%-ной эффективностью тока (или со 100%-ным выходом по току), что возможно только в отсутствие конкурирующих реакций.

Заключение

- Эффективность и качество продуктов производства в значительной степени определяется научно-обоснованным выбором физико-химических методов исследования. Правильно поставленный, с использованием современной аппаратуры, аналитический эксперимент представляет технологу, инженеру, исследователю достоверные и точные данные о химическом составе, структуре и кристаллохимических особенностях исходных веществ, позволяет установить природу и закономерности явлений и процессов с их участием, и, наконец, разработать на этой основе технологические режимы получения материалов и изделий высокого качества с заданными эксплуатационными характеристиками.



**Аналитическая химия
и физико-химические методы
анализа**

АНАЛИЗА -

основаны на зависимости физических свойств вещества от его природы, причем аналитический сигнал представляет собой величину физического свойства, функционально связанную с концентрацией или массой определяемого компонента.

В качестве аналитического сигнала используют интенсивность излучения, силу тока, электропроводность, разность потенциалов и др.

**Спектроскопические, электрохимические,
хроматографические**



Список использованной литературы

1. Аналитическая химия. Глубоков Ю.М. и др. Под ред. Ищенко А.А. 2017, 464с.
2. Аналитическая химия. Лабораторный практикум: Пособие для вузов. – Васильев В.П., Морозова Р.П., Кочергина Л.А.
3. Аналитическая химия. Лабораторный практикум: Пособие для вузов. – М.: Дрофа, 2004. – 416 с.М.: Дрофа, 2004. – 416 с.
4. Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач: Пособие для вузов. Васильев В.П., Кочергина Л.А., Орлова Т.Д. – М.: Дрофа, 2003. – 320 с
5. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа: Учебник для вузов / Под ред. О.М. Петрухина. – М.: Химия, 2009. – 496 с.
6. Основы аналитической химии. Вершинин В.И., Власова И.В., Никифорова И.А. ОмГУ; 2015, 592с.
7. Физико-химические методы анализа: тексты лекций по дисциплине «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» для студентов химико-технологических специальностей. Соколовский А.Е., Радион Е.В. – Минск: БГТУ, 2008. – 118 с.