

**ОСНОВЫ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ
МЕТОДОВ АНАЛИЗА**

План:

- 1. Значение и сущность физико-химических методов анализа.**
- 2. Классификация методов.**
- 3. Фотометрические методы анализа. Закон Бугера – Ламберта – Бера**
- 4. Способы определения концентрации. Визуальные методы.**
- 5. Фотоколориметрические методы.**
- 6. Применение фотометрического анализа**

1. ЗНАЧЕНИЕ И СУЩНОСТЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА.

- В природных объектах могут присутствовать практически все элементы, их содержание колеблется в широких пределах: для макроэлементов - от десятых долей до нескольких процентов (Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, C) и десятки процентов (Si, O); для микро - и ультрамикроэлементов - от 10^{-8} до 10^{-3} % (Ba, Sr, B, Rb, Cu, V, Cr, Ni, Co, Li, Mo, Cs, Se); промежуточное положение занимают элементы с содержанием $10^{-3}/10^{-1}$ % (Ti, Mg, N, P, S, H). До начала XX в. анализ природных объектов проводили в основном химическими методами.
- Однако развитие хозяйства ставило новые задачи перед аналитической химией: а именно определение микроэлементов, увеличение числа анализов и их достоверности, повышение экспрессности определений, автоматизация анализа. Эти вопросы можно было решить только с привлечением физических и физико-химических методов, которые используют также при изучении физических свойств и при определении строения органических и неорганических компонентов природных объектов.

- **С помощью фотометрического анализа удастся определять в веществе содержание примесей порядка $10^{-5}\%$, с помощью спектрального анализа - 10^{-6} , а с помощью люминесцентного анализа - $10^{-7}\%$. Радиометрический (радиоактивационный) анализ дает возможность определять некоторые примеси даже порядка $10^{-9}\%$.**
- **Инструментальные методы анализа занимают все более важное место в системе агрохимической службы. Важную роль приобрели они и в контроле загрязненности окружающей среды (почвы, растений, природных вод) пестицидными остатками.**
- **Применение физико-химических методов анализа нашло свое отражение в биологических, эколого-гигиенических и агрохимических исследованиях, где также требуется определение более низкого содержания компонентов в биологических жидкостях и тканях, удобрениях и пестицидов, в воздушной и водной средах.**

2. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ.

Эффективные методы анализа и исследования природных объектов:

- **Оптические методы.**
- **Спектроскопические методы.**
- **Электрохимические методы.**
- **Хроматографические методы.**

Оптические методы анализа.

Эти методы основаны на измерении *оптических показателей* анализируемых веществ, на изучении взаимодействия электромагнитного излучения с атомами или молекулами вещества, сопровождающегося *излучением, поглощением или отражением лучистой энергии.*

Спектроскопические методы

Основаны на взаимодействии вещества с электромагнитным излучением.

- *эмиссионный спектральный анализ*, используемый для установления качественного состава природных объектов и ориентировочного количественного анализа;
- *эмиссионная фотометрия пламени*, применяемая, в основном, для определения щелочных и щелочноземельных элементов, высокочувствительная и простая в исполнении;
- *атомно-абсорбционная спектроскопия*, все чаще применяемая для определения микроэлементов;
- *методы люминесценции*, перспективные для определения микроэлементов и органических веществах;
- *рентгенофлуоресцентный анализ*, перспективный для определения микроэлементов (этот метод требует сложную и дорогую аппаратуру).

Способность поглощать свет молекулами и ионами в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра позволила создать

молекулярно-абсорбционный анализ
(колориметрию, фотоколориметрию, спектрофотометрию, ИК-спектроскопию).

Электрохимические методы

Основаны на электрохимических свойствах определяемых веществ.

- **прямая потенциометрия (ионометрия)**, применяемая для определения содержания различных ионов (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , Br^- и др.), рН и окислительно-восстановительных потенциалов природных объектов основаны на разности потенциалов;
- **вольт-амперометрия**, используемая для определения микроэлементов и органических веществ, а также для изучения взаимодействия элементов с органическими веществами основана на зависимости величины тока от приложенного потенциала;
- **кондуктометрия**, применяемая для определения общего содержания солей в природных водах и водных вытяжках из почв основаны на измерении электрической проводимости;
- **кулонометрия**, применяемая для определения кислорода в водах и газах основана на количества электричества, прошедшего через раствор.

Хроматографические методы

Основаны на сорбционных процессах.

- *распределительная хроматография на бумаге и в тонком слое*, применяемая для разделения и идентификации микроколичеств органических и неорганических веществ;
- *ионообменная хроматография*, используемая для разделения органических и неорганических веществ;
- *газожидкостная хроматография*, наиболее перспективный метод анализа сложных смесей органических веществ.

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.

В основу фотометрических методов положено образование окрашенных соединений, интенсивность светопоглощения которых измеряется.

Фотометрические методы анализа *основаны на избирательном поглощении света* анализируемым веществом или его соединением с подходящим реагентом. Интенсивность поглощения можно измерять любым способом, независимо от характера окрашенного соединения. Точность метода зависит от способа измерения.

Различают колориметрический, фотоколориметрический и спектрофотометрический методы.

В *колориметрическом* методе окраску анализируемого раствора **визуально** сравнивают с окраской стандартного.

Однако визуально невозможно установить количественно, во сколько раз один раствор окрашен интенсивнее другого. В этом случае можно установить только одинаковую окраску анализируемого раствора **при сравнении его со стандартным.**

Фотоколориметрический метод позволяет
количественно определить интенсивность
поглощения света анализируемым
раствором

с помощью фотоэлектроколориметров

(иногда их называют просто
фотоколориметрами). Для этого готовят
серию стандартных растворов и
вычерчивают зависимость
светопоглощения определяемого вещества
от его концентрации. Эта зависимость
называется градуировочным графиком.

Более чувствительным и точным является
спектрофотометрический метод.

В используемых приборах -
спектрофотометрах - световой пучок,
проходящий через раствор, монохроматичен,
т.е. имеет одну длину волны.

Измерение поглощения света растворами на
спектрофотометрах проводят при длине
волны максимума поглощения.

Это дает возможность в одном растворе
анализировать вещества, максимумы
поглощения, которых расположены при
разных длинах волн.

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

Зависимость между интенсивностью окраски раствора и содержанием в нем окрашенного вещества описывается законом Бугера – Ламберта - Бера и выражается уравнением

$$I = I_0 10^{-\varepsilon Cl},$$

где I - интенсивность потока света, прошедшего через раствор; I_0 - интенсивность потока света, падающего на раствор; ε - коэффициент поглощения света - постоянная величина, зависящая от природы растворенного вещества (молярный коэффициент поглощения); C - молярная концентрация окрашенного вещества в растворе; l - толщина слоя светопоглощающего раствора, см.

Физический смысл

закона Бугера – Ламберта – Бера:

Растворы одного и того же окрашенного вещества при одинаковой его концентрации и толщине слоя, а также при прочих равных условиях поглощают одну и ту же долю падающего на них света.

(светопоглощение таких растворов одинаково).

Если прологарифмировать приведенное выше уравнение и изменить знаки на обратные, то оно принимает следующий вид:

$$\lg(I_0/I) = \varepsilon Cl.$$

Величина $\lg(I_0/I)$ является важнейшей характеристикой окрашенного раствора, ее называют *оптической плотностью раствора D (поглощением или экстинкцией, абсорбционностью)* :

$$D = \lg(I_0/I) = \varepsilon Cl.$$

Следовательно, *оптическая плотность раствора (абсорбционность) прямо пропорциональна концентрации окрашенного вещества и толщине слоя раствора.*

Это означает, что при одинаковой толщине слоя раствора и других равных условиях оптическая плотность тем больше, чем выше концентрация в растворе окрашенного вещества.