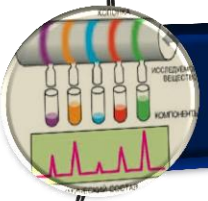
Физико-химические методы анализа

Физико-химические методы анализа

Физико-химические методы анализа

Электрохимические методы анализа

Оптические методы анализа



Хроматографические методы анализа

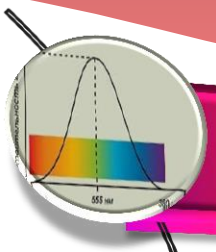
Термические методы анализа

Спектральные

Вид энергии возмущения	Измеряемое свойство	Название метода
Электро-магнитное излучение	Длина волны и интенсивность спектральной линии в инфракрасной, видимой и ультрафиолетов ой частях спектра	Оптические методы (ИК - спектро-скопия, атомно-эмиссионный анализ, атомно-абсорбционный анализ, фотометрия, люминис - центный анализ, турбидиметрия, нефелометрия)
	То же, в рентгеновской области спектра	Рентгеновская фотоэлектронная, оже-спектроскопия
	Времена релаксации и химический сдвиг	Спектроскопия ядерномагнитного (ЯМР) и электронного парамагнитного (ЭПР) резонанса

Оптические методы анализа

Оптические методы анализа



Фотометрические методы анализа

Люминесцентные методы анализа

ИК- спектроскопия

УФ-спектроскопия

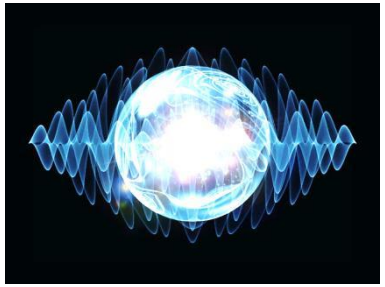
Что же такое спектральные методы анализа?

Методы основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом

Что такое электромагнитное излучение?

Это поток частиц!

- *Как и другие частицы, свет может рассеиваться*
- *Количество частиц можно посчитать*



Фотон - частица энергии
Энергия, которую несет фотон, пропорциональна его частоте:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

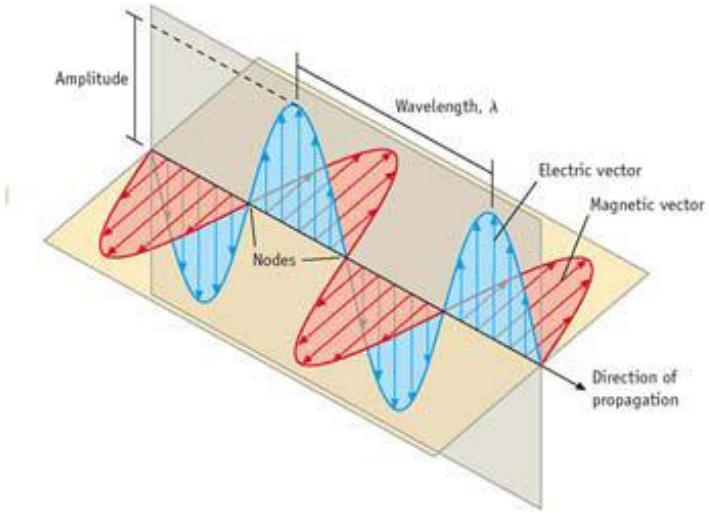
Фотон - материальная, электрически нейтральная частица, квант электромагнитного поля (переносчик электромагнитного взаимодействия).

Остановить фотон нельзя: он либо движется со скоростью, равной скорости света, либо не существует

Что такое электромагнитное излучение?

Это волна!

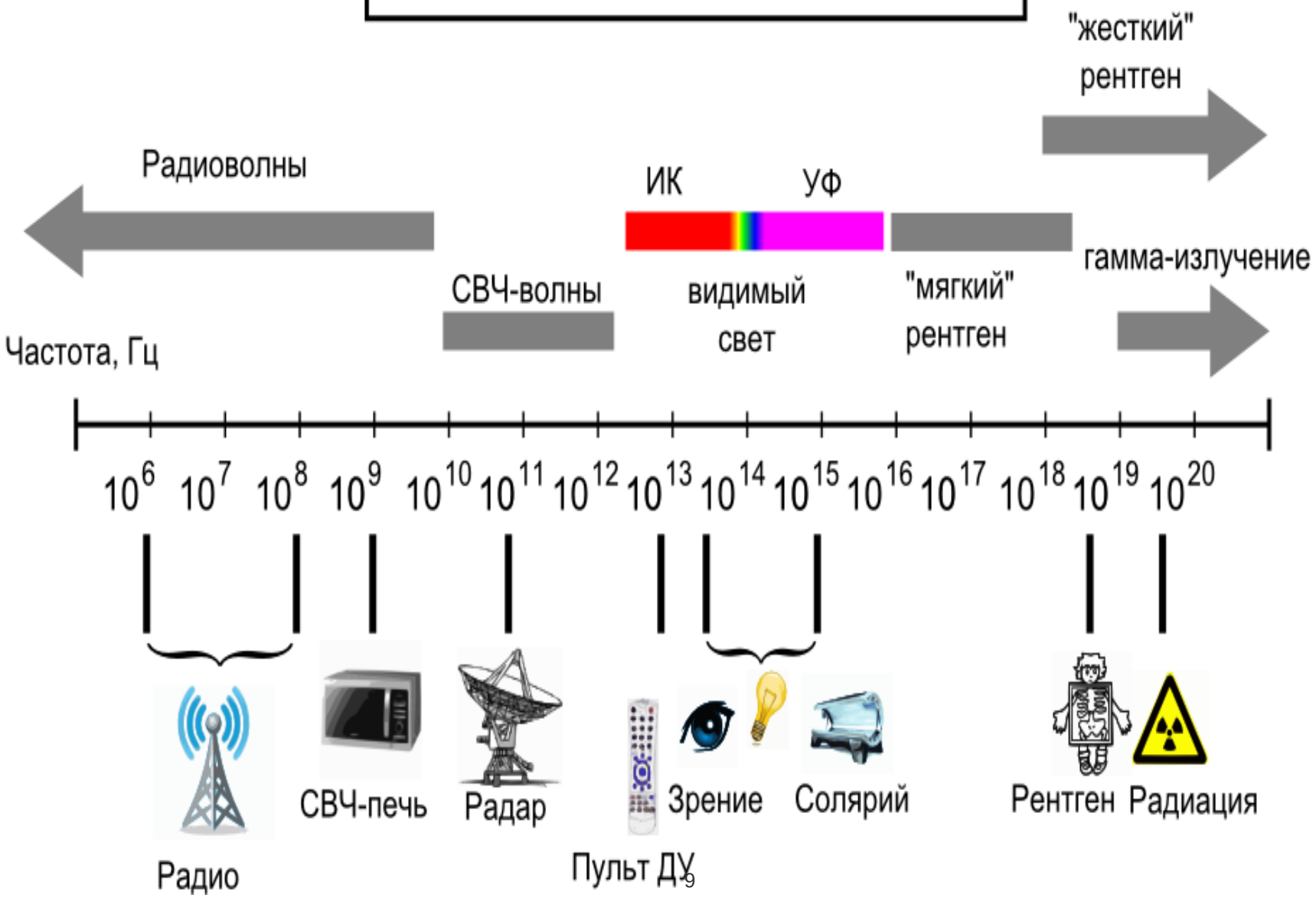
Распространяющееся в пространстве осцилляции электрического и магнитного полей

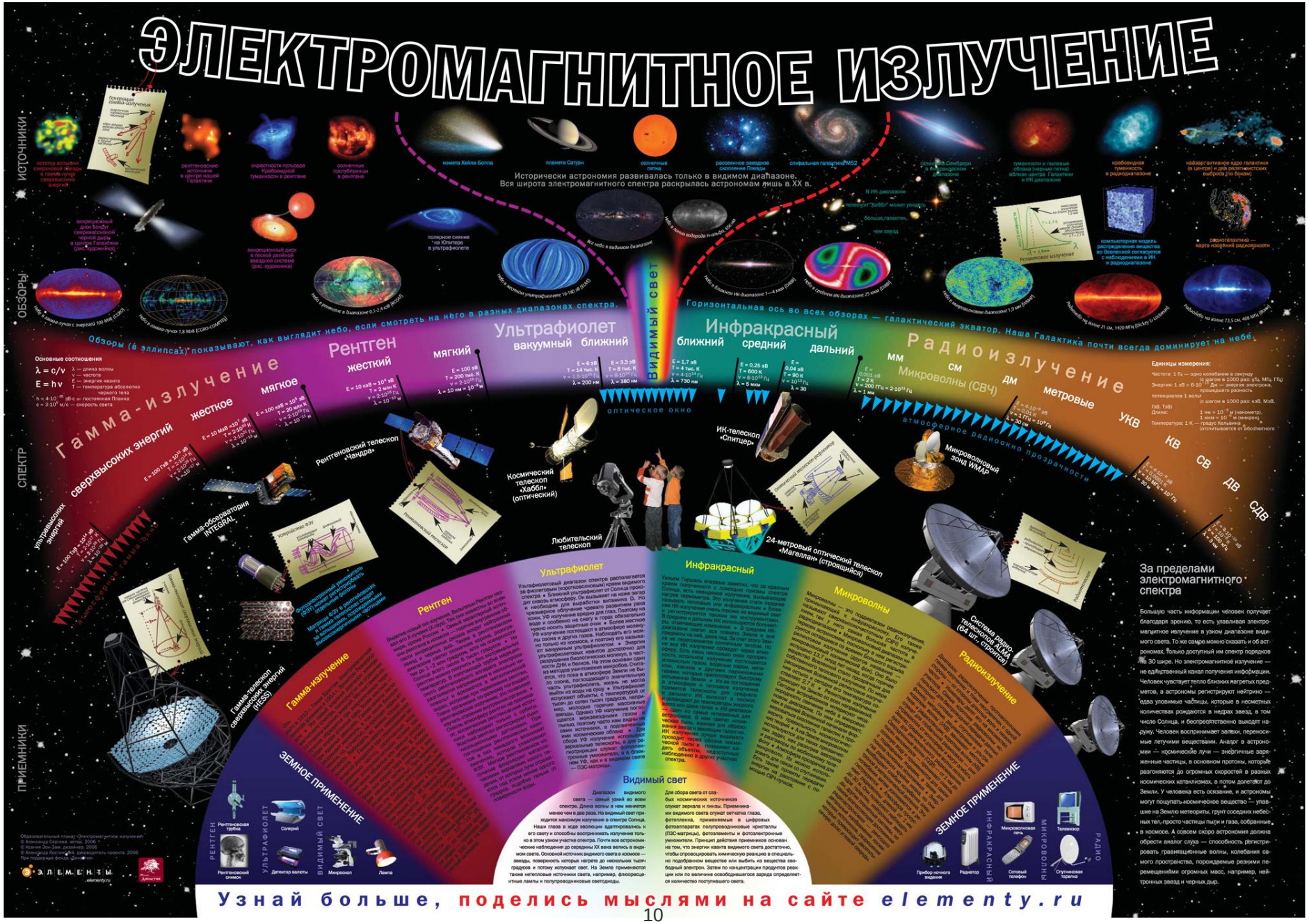


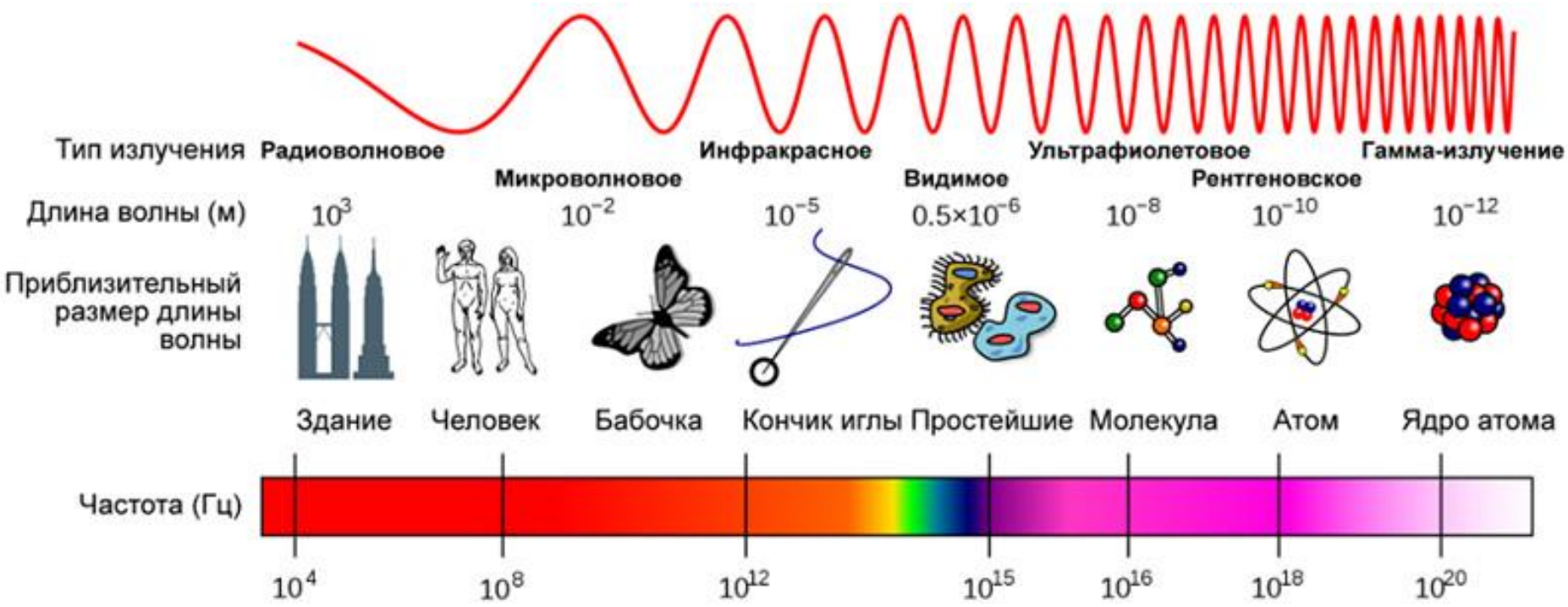
Характеристики

Амплитуда – высота электрического вектора волны
Длина волны , м
Волновое число, м$^{-1}$
Частота – количество осцилляций в секунду, Гц

Спектр электромагнитного излучения




ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ
ИСТОЧНИКИ
ОБЗОРЫ
СПЕКТР
ПРИЕМНИКИ
Исторически астрономия развивалась только в видимом диапазоне.
Вся широта электромагнитного спектра раскрылась астрономам лишь в XX в.
Обзоры (в эллипсах) показывают, как выглядит небо, если смотреть на него в разных диапазонах спектра.
Горизонтальная ось во всех обзорах — галактический экватор. Наша Галактика почти всегда доминирует на небе.
Основные соотношения
λ = c/ν
E = hν
Гамма-излучение
сверхвысоких энергий
жесткое
мягкое
Рентген
жесткий
мягкий
Ультрафиолет
вакуумный
ближний
Видимый свет
Инфракрасный
ближний
средний
дальний
Радиоизлучение
мм
см
дм
метровые
УКВ
КВ
СВ
ДВ
СДВ
Микроволны (СВЧ)
оптическое окно
атмосферное радиоокно прозрачности
Рентгеновский телескоп «Чандра»
Гамма-обсерватория INTEGRAL
Космический телескоп «Хаббл» (оптический)
Любительский телескоп
ИК-телескоп «Спитцер»
Микроволновый зонд WMAP
24-метровый оптический телескоп «Магеллан» (строящийся)
Система радиотелескопов ALMA (64 шт., строится)
Единицы измерения:
Частота: 1 Гц — одно колебание в секунду
(с шагом в 1000 раз: кГц, МГц, ГГц)
Энергия: 1 эВ = 6·10⁻¹⁹ Дж — энергия электрона, прошедшего разность потенциалов 1 вольт
(с шагом в 1000 раз: кэВ, МэВ, ГэВ, ТэВ)
Длина: 1 нм = 10⁻⁹ м (нанометр), 1 мкм = 10⁻⁶ м (микрон)
Температура: 1 К — 1 градус Кельвина (отсчитывается от абсолютного нуля)
За пределами электромагнитного спектра
Большую часть информации человек получает благодаря зрению, то есть улавливая электромагнитное излучение в узком диапазоне видимого света. То же самое можно сказать и об астрономах, только доступный им спектр порядков на 30 шире. Но электромагнитное излучение — не единственный канал получения информации. Человек чувствует тепло близких нагретых предметов, а астрономы регистрируют нейтрино — едва уловимые частицы, которые в несметных количествах рождаются в недрах звезд, в том числе Солнца, и беспрепятственно выходят наружу. Человек воспринимает запахи, переносимые летучими веществами. Аналог в астрономии — космические лучи — энергичные заряженные частицы, в основном протоны, которые разгоняются до огромных скоростей в разных космических катаклизмах, в потом долетают до Земли. У человека есть осязание, и астрономы могут пощупать космическое вещество — упавшие на Землю метеориты, грунт соседних небесных тел, просто частицы пыли и газа, собранные в космосе. А совсем скоро астрономия должна обрести аналог слуха — способность регистрировать гравитационные волны, колебания самого пространства, порождаемые резкими перемещениями огромных масс, например, нейтронных звезд и черных дыр.
Ультрафиолет
Рентген
Гамма-излучение
Инфракрасный
Микроволны
Радиоизлучение
Видимый свет
ЗЕМНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ
Образовательный плакат «Электромагнитное излучение»
© Александр Сергеев, автор, 2006
© Ксения Зон-Зак, дизайнер, 2006
© Александра Костенко, исполнитель проекта, 2006
При поддержке фонда «Династия»
ЭЛЕМЕНТЫ .elementy.ru
Узнай больше, поделись мыслями на сайте elementy.ru


Тип излучения
Радиоволновое
Микроволновое
Инфракрасное
Видимое
Ультрафиолетовое
Рентгеновское
Гамма-излучение
Длина волны (м)
10^{3}
10^{-2}
10^{-5}
0.5×10^{-6}
10^{-8}
10^{-10}
10^{-12}
Приблизительный размер длины волны
Здание
Человек
Бабочка
Кончик иглы
Простейшие
Молекула
Атом
Ядро атома
Частота (Гц)
10^{4}
10^{8}
10^{12}
10^{15}
10^{16}
10^{18}
10^{20}

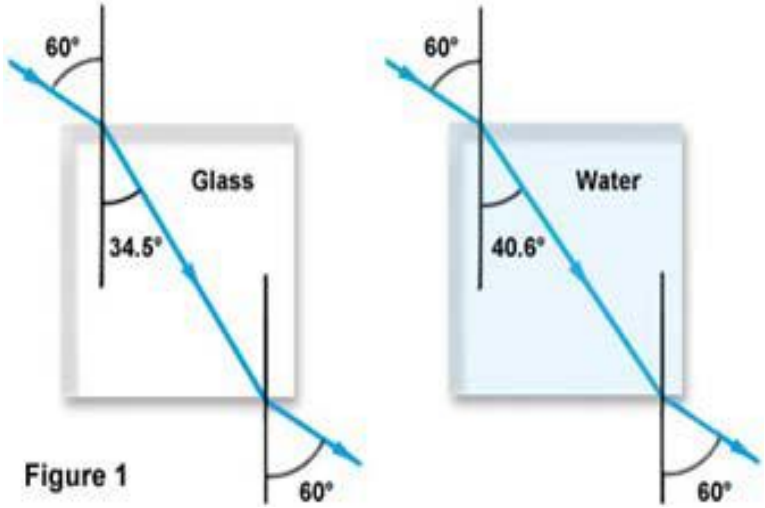
Каждой области энергий электромагнитного излучения соответствует определенный метод анализа

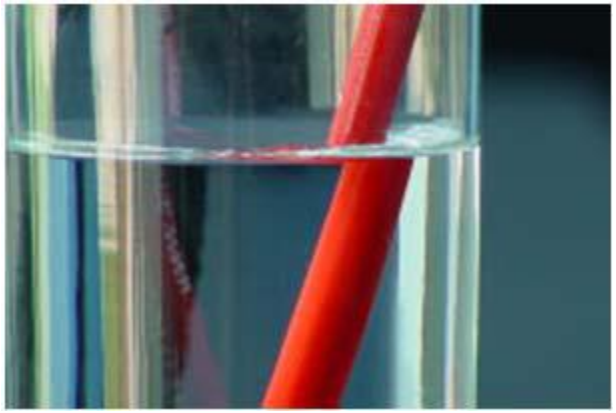
Область, метода	Характеристика энергии квантов		Процесс	Объект
	Длина волны(λ),м	Другие величины		
Радиочастотная (ЯМР, ЭПР)	10^{1}–10^{-1}	**ν:** 10МГц–1ГГц	Изменение спинов ядер и электронов	Молекула
Микроволновая	10^{-1}–10^{-3}	**ν**: 0.1-10 $см^{-1}$	Изменение вращательных состояний	Молекула (газы)
Оптическая, инфракрасная (ИК)	10^{-3}–10^{-6}	**ν**: 10-13000 $см^{-1}$	Изменение колебательных состояний	Молекула
Оптическая, видимая, УФ	10^{-6}–10^{-8}	Вадимая**: λ** =750-400 нм УФ: **λ.**=400-200 нм	Изменение состояний валентных электронов	Молекула, Атом
Рентгеновская	10^{-8}–10^{-10}	**E**: 0,1-100 кэВ	Изменение состояний внутренних электронов	Атом
Гамма-излучение (ядерно-физические)	10^{-10}–10^{-13}	**E**: 0,01-10 МэВ	Ядерные реакции	Атом

Виды взаимодействия излучения с веществом

Рефракция

изменение направления (преломление) световых лучей при изменении показателя преломления среды, через которую эти лучи проходят.

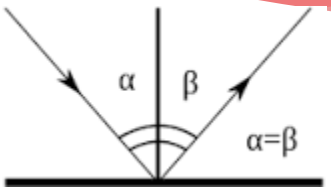


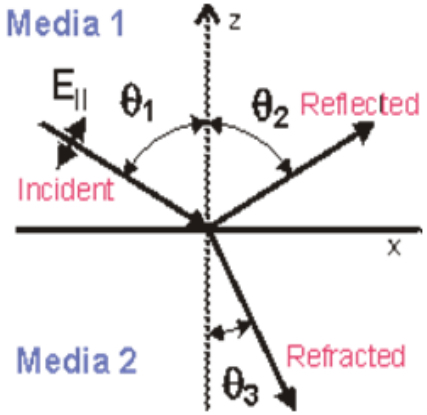


Виды взаимодействия излучения с веществом

Отражение

изменение направления света на границе двух сред, при котором свет возвращается в среду, из которой он пришёл

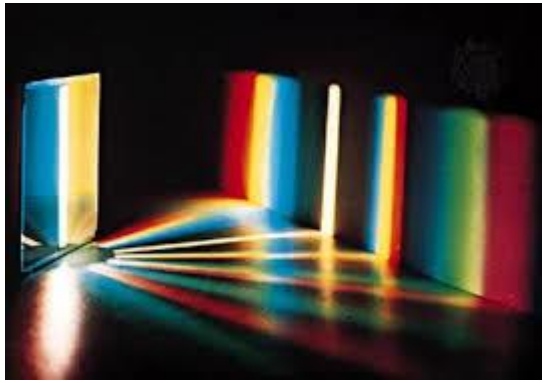


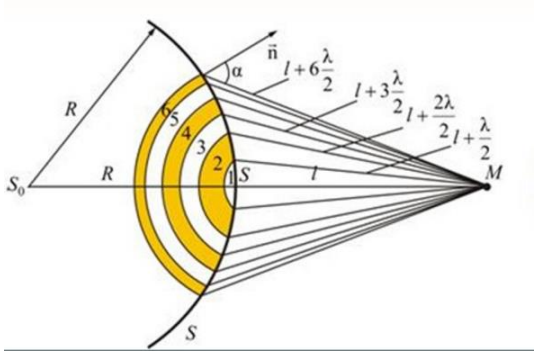


Виды взаимодействия излучения с веществом

Дифракция

Дифракцией называется совокупность явлений, наблюдаемых при распространении света в среде с резкими неоднородностями, размеры которых сравнимы
с длиной волны , и связанных с отклонениями от законов геометрической оптики.

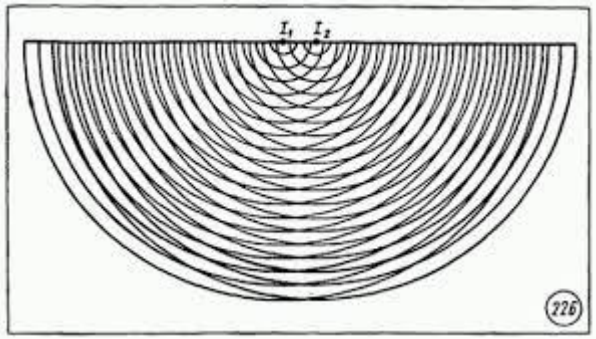


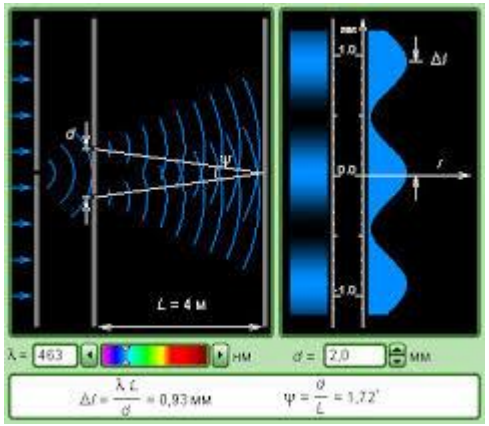


Виды взаимодействия излучения с веществом

Интерференция

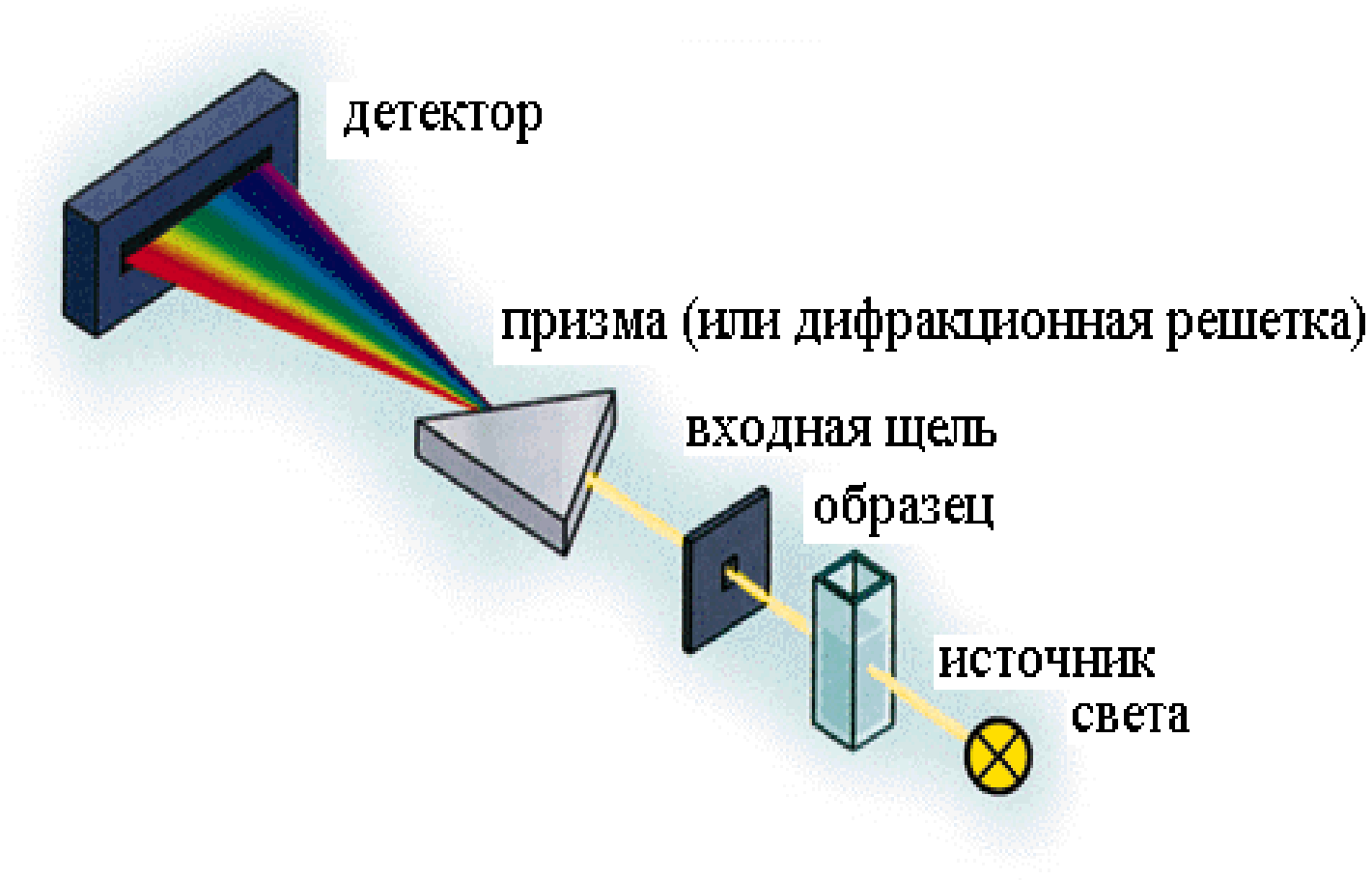
Интерференция (от лат. Inter - взаимно, ferio - ударяю) - взаимное усиление или ослабление
двух (или большего числа) волн при их наложении друг на друга при одновременном
распространении в пространстве.



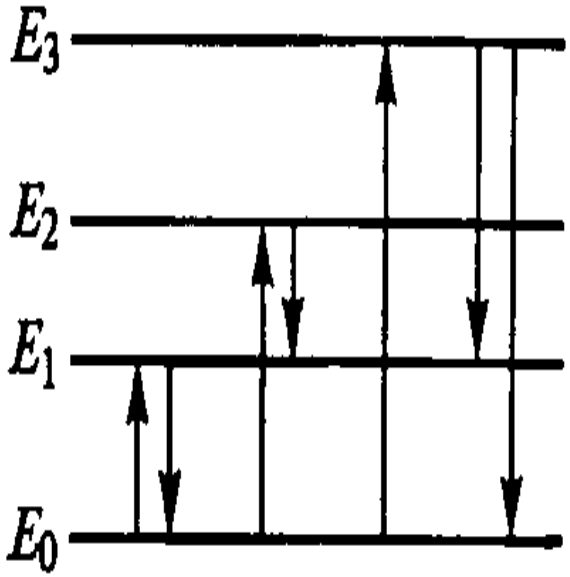


Интерференция - это одно из основных свойств волн любой природы: упругих, электромагнитных, в том числе и световых.

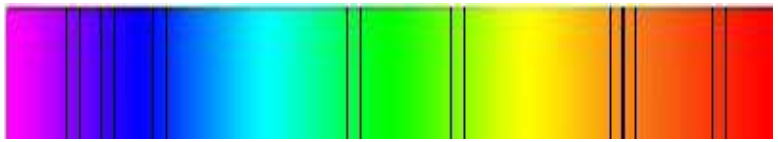
Образование спектров



Поглощение и испускание



Сплошной спектр



Линейчатый спектр поглощения

Линейчатый спектр испускания

Фотометрические методы анализа

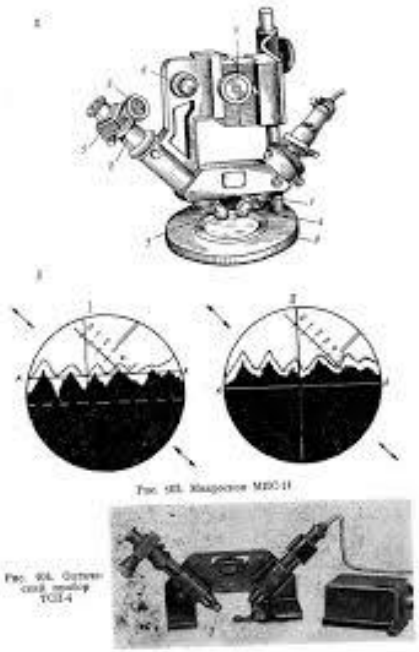
Фотометрические методы анализа

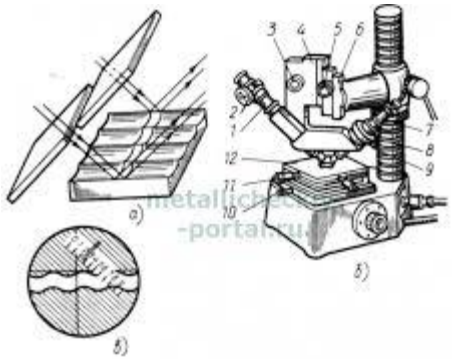
Спектрофотометрия

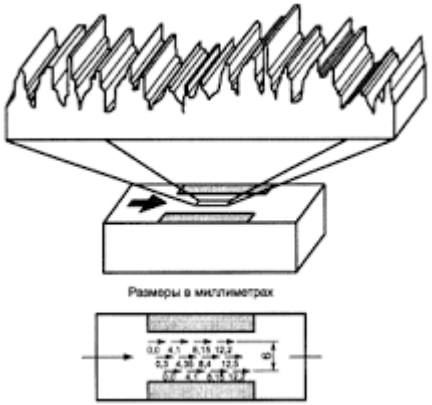
Фотоколориметрия

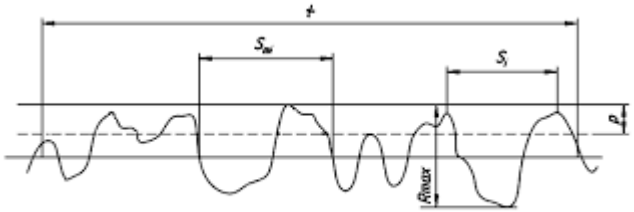
Спектральные приборы в науке и промышленности

* Определение механических свойств:
  1. Приборы для контроля шероховатости оптических поверхностей



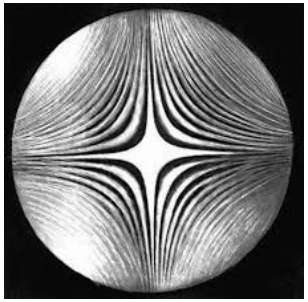


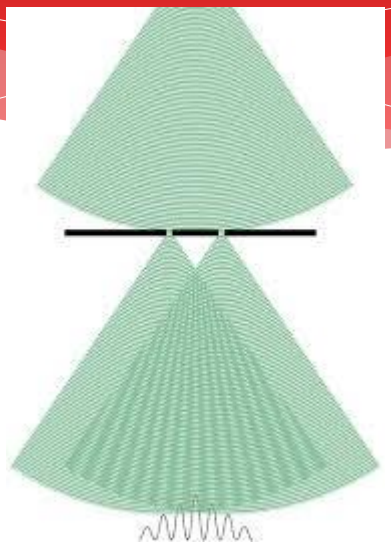




Спектральные приборы в науке и промышленности

* Исследовательские задачи:
  1. Интерференционные и интерференционно-поляризационные приборы





  2. Аэрокосмические комплексы для исследования Земли и планет Солнечной системы

Спектральные приборы в науке и промышленности

* Аналитические задачи:
  1. Спектральные приборы и комплексы для эмиссионного спектрального анализа

  2. Лазерные спектрометры
  3. Микроскопы
  4. Рентгено-спектральные приборы

Оптика

* **Оптика** (от *др.-греч. ὀπτική появление* или *взгляд*) — раздел физики, рассматривающий явления, связанные с распространением электромагнитных волн преимущественно видимого и близких к нему диапазонов (инфракрасное и ультрафиолетовое излучение).
  * Оптика описывает поведение и свойства света, объясняет связанные с этим явления. Под светом понимают не только видимый свет, но и примыкающие к нему широкие области спектра электромагнитного излучения.
* **Оптическая наука** — часть многих прикладных дисциплин, включая электротехнику, физику, медицину (в частности, офтальмологию). В этих, а также в междисциплинарных сферах широко применяются достижения прикладной оптики.
  * В соединении с точной механикой оптика является основой оптико-механической промышленности

Фотометрия

* **Фотометрия** (греч. photós — свет и греч. metréo — измеряю) — общая для всех разделов оптики дисциплина, на основании которой производятся количественные измерения энергетических характеристик поля излучения
  * Фотометрия как наука началась в 1760-х с работ Ламберта, сформулировавшего закон диффузного отражения света (закон Ламберта) и Бугера, сформулировавших закон поглощения света (закон Бугера — Ламберта — Бера).

Фотометрические методы анализа основаны на

* 1. **измерении поглощения энергии анализируемым веществом,**

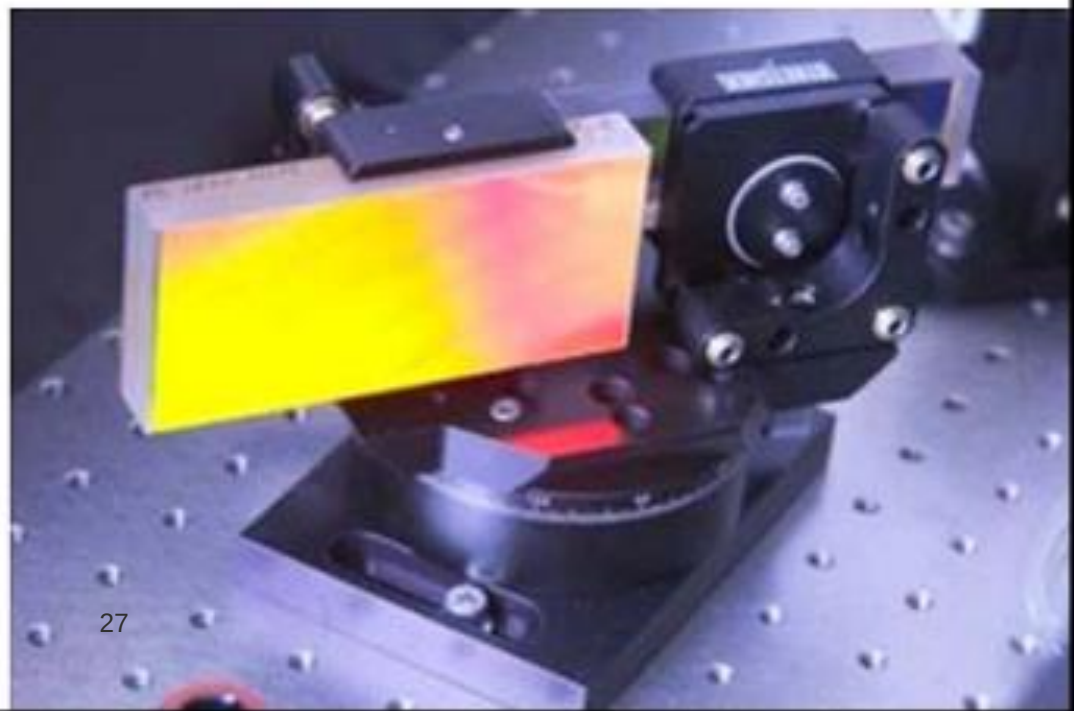
Абсорбционная спектроскопия **Турбидиметрия** **Нефелометрия**

* 2. **измерении вторичного излучения вещества,** образованного в результате поглощения первичной световой энергии.

Люминесценция

ОПТИЧЕСКИЕ (СПЕКТРАЛЬНЫЕ) МЕТОДЫ АНАЛИЗА:

ФОТОМЕТРИЯ



ФОТОМЕТРИЯ

Абсорбционная фотометрия - метод, основанный на измерении светопоглощения анализируемым объектом

Фотоколориметрия (видимая область, низкая монохроматичность)

Спектрофотометрия (УФ и видимая область, высокая монохроматичность)

Классификация фотометрии по типу падающей волны

Фотометрия

Спектрофотометрия
(монохроматический свет)

Фотоколориметрия
(полихроматический свет)

Фотоколориметрические методы обеспечивают точность (1- 3) % отн

Наиболее совершенные спектрофотометрические методы анализа, которые характеризуются более высокой точностью (0,1 - 0,5) % отн

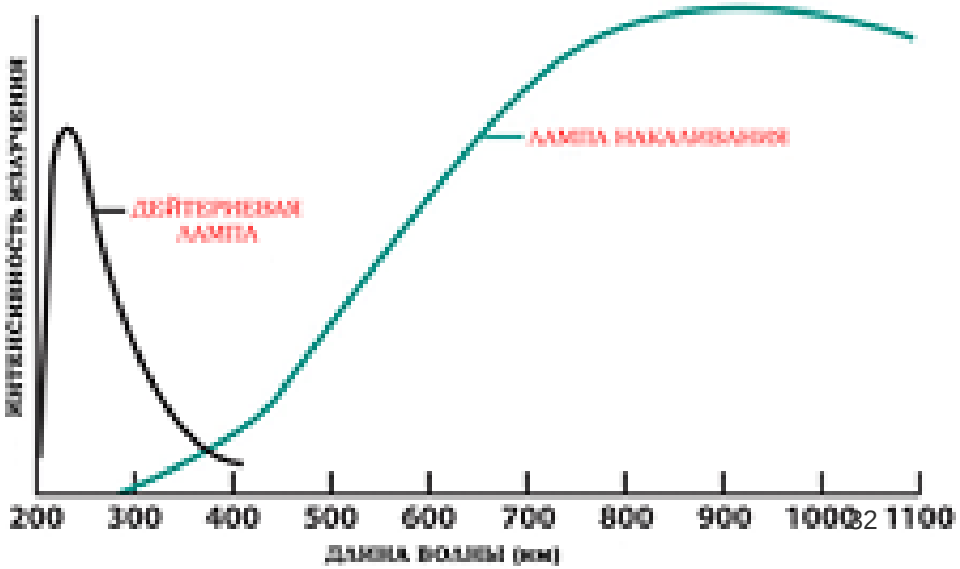
Приборы: Колориметры и спектрофотометры

Разрешающая способность
Спектральный диапазон
Стабильность источника излучения
Точность установки длины волны
Диапазон фотометрирования
Скорость съемки спектра
ЦЕНА

Приборы:
Фотоэлектронный калориметр

Устройство приборов: принципиальная схема

ОДНОЛУЧЕВАЯ СХЕМА



ДВУЛУЧЕВАЯ СХЕМА

Основные узлы приборов фотометрии

Источник излучения → Монохроматор (светофильтр) → Кювета с раствором

↓

Фотоэлемент

(преобразует энергию фотонов в электрическую)

↓

Регистратор электрического тока

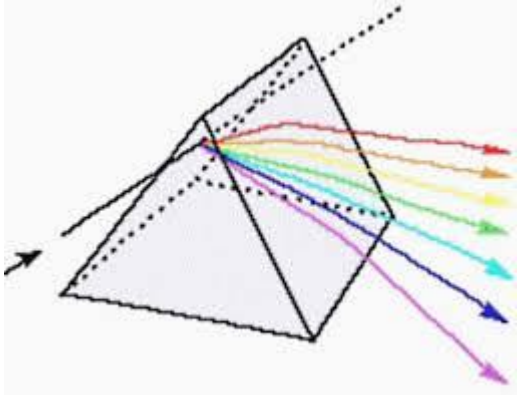
Монохроматор

Монохроматор (светофильтр)

* **Монохроматор** состоит из линз или зеркал для фокусировки излучения, **входной и выходной щелей для ограничения нежелательного излучения и контроля за спектральной чистотой излучения**, испускаемого монохроматором, и **диспергирующего элемента.**

Диспергирующим элементом может :

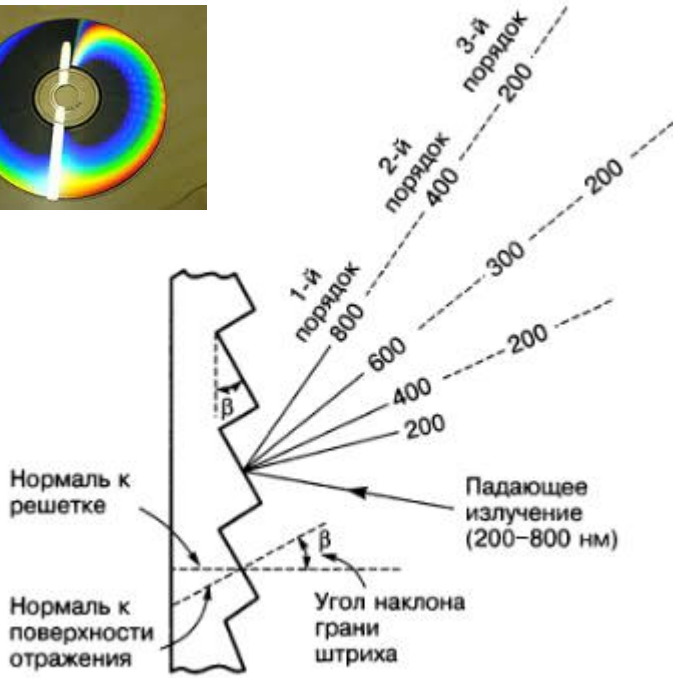
- призма ,
- дифракционная решетка



Монохроматор

Монохроматор (светофильтр)

- дифракционная решетка



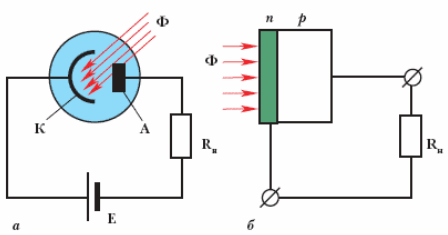
Дифракционная решетка состоит из большого числа параллельных штрихов (углублений), нанесенных на тщательно отполированную поверхность (например, из алюминия).
Штрихи служат центрами рассеяния для лучей, падающих на решетку.
Разрешающая способность решетки зависит от количества штрихов

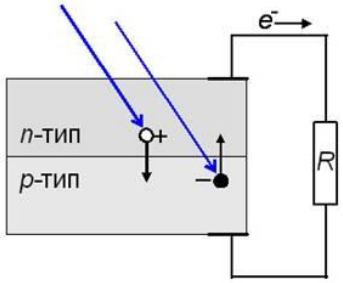
обычно разрешающая способность дифракционных решеток выше, чем призм.

Детектор

Фотоэлемент

(преобразует энергию фотонов в электрическую)

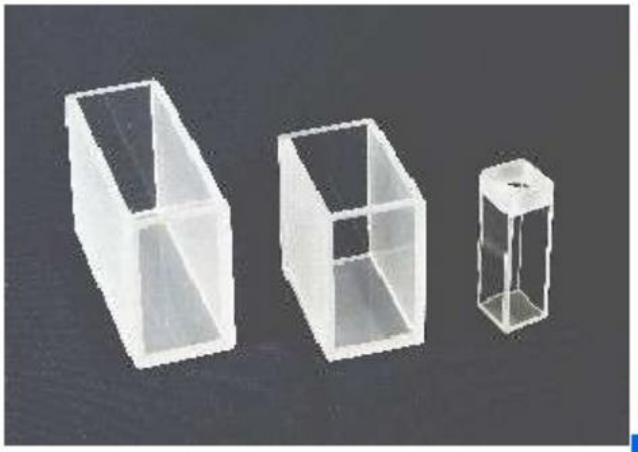




* Фотоэлемент состоит из излучающего катода и анода. Между ними подается высокое напряжение. Когда фотон попадает в окошко элемента и достигает катода, последний испускает электрон, который притягивается к аноду. В результате возникает электрический ток, который можно усилить и измерить.
* Отклик материала катода зависит от длины волны, поэтому для разных участков спектра необходимы разные фотоэлементы. Например, один может быть использован для голубого и УФ-излучения, а другой — для красного.

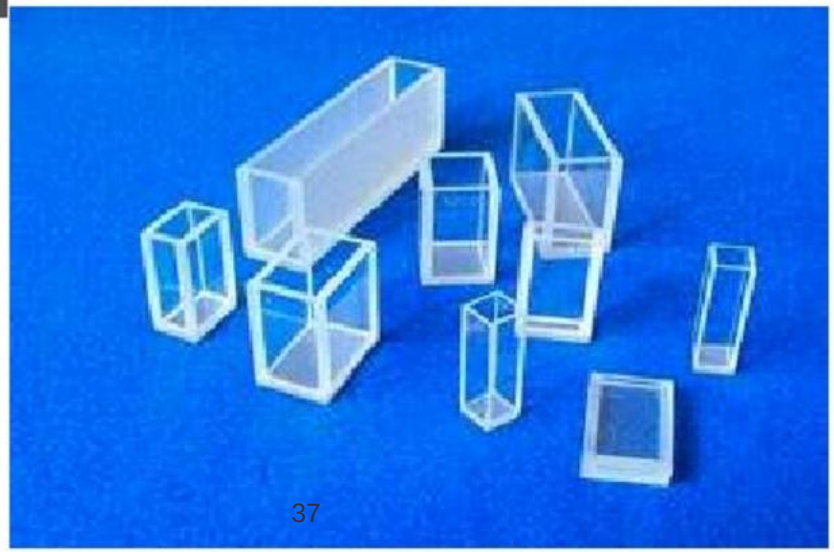
Кюветы для ФЭК

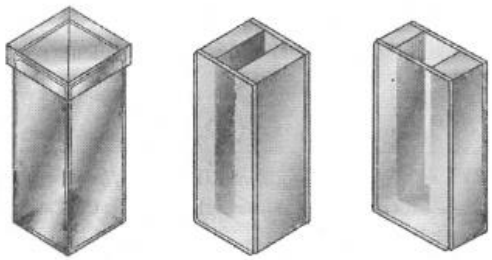
Анализируемый раствор помещается в **кювету**. Кювета представляет собой контейнер, сделанный из материала, хорошо пропускающего световые лучи.



Материал для кювет может быть разным в зависимости от области электромагнитного спектра, где происходит измерение.

Например, для видимой области спектра это стекло, для ультрафиолетовой – кварц.



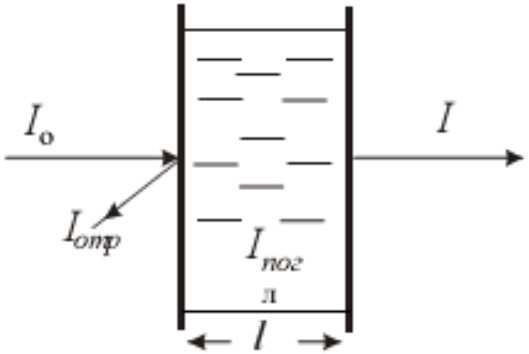


Область изучения	Материал для изготовления кюветы	Рекомендуемая длина оптического пути
УФ	кварц	0,1–1 см
Видимая область	стекло, кварц	0,1–1 см
ИК	кристаллы солей	
800–1100 нм (ближняя)		5–10 см
1100–3000 нм		0,1–2 см

Кювета для образца (образцом обычно является раствор), естественно, **должна быть прозрачна** в исследуемом диапазоне длин волн. Для изготовления кювет используют те же материалы, что и для оптических деталей.

Поглощение света растворами

Проходя через кювету с окрашенным раствором, интенсивность светового потока ослабевает за счет частичного отражения световых лучей от стенок кюветы и поглощения окрашенным раствором.



I_0 – интенсивность падающего светового потока;

$I_{отр.}$ – интенсивность светового потока, отражённого от границы раздела;

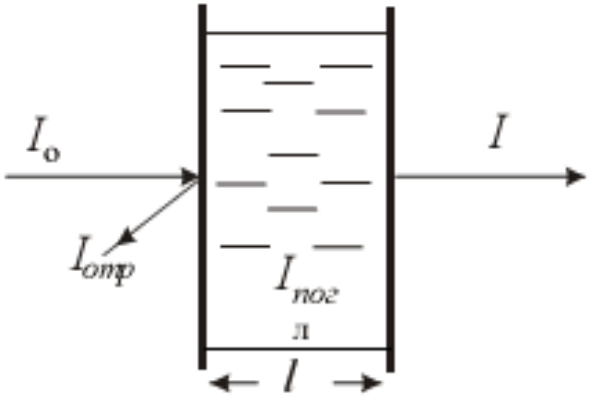
I – интенсивность светового потока, прошедшего через раствор.

$$I_0 = I + I_{отр} + I_{погл};$$

Поглощение света растворами

Связь между интенсивностями падающего светового потока и светового потока, прошедшего через слой раствора, устанавливается законом Бугера – Ламберта:

$$I = I_0 \cdot e^{-a \cdot \ell}$$



α – коэффициент поглощения;
l – толщина поглощающего слоя

Бер установил, что при постоянной толщине слоя поглощающего вещества коэффициент поглощения a пропорционален концентрации этого вещества, т.е.

$$a = \varepsilon \cdot c$$

$$a = \varepsilon \cdot c$$

где ε – молярный коэффициент светопоглощения, эта величина имеет размерность $л/(моль \cdot см)$;

c – концентрация поглощающего вещества.

Формулировкой закона Бера является выражение:

$$D = \lg \frac{J_0}{J} = k \cdot c,$$

где D – оптическая плотность раствора (которая равна нулю для абсолютно прозрачного раствора и равна бесконечности для абсолютно непрозрачного раствора, т.е. дословно этот термин означает «поглощение»).

Основной закон светопоглощения

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon c l}$$

При соблюдении основного закона светопоглощения оптическая плотность раствора прямо пропорциональна концентрации поглощающего вещества, толщине слоя раствора и молярному коэффициенту светопоглощения:

$$D = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

Оптическая плотность – мера непрозрачности вещества для световых лучей. Для абсолютно прозрачного раствора D=0, для абсолютно непрозрачного $D \to \infty$

- Закон справедлив **только для монохроматического источника излучения** (для одной и постоянной длины волны).

- Линейная зависимость наблюдается **только в определенном интервале концентраций**.

- Для каждого вещества имеется ПДК, выше которой начинается отклонение от этого закона.

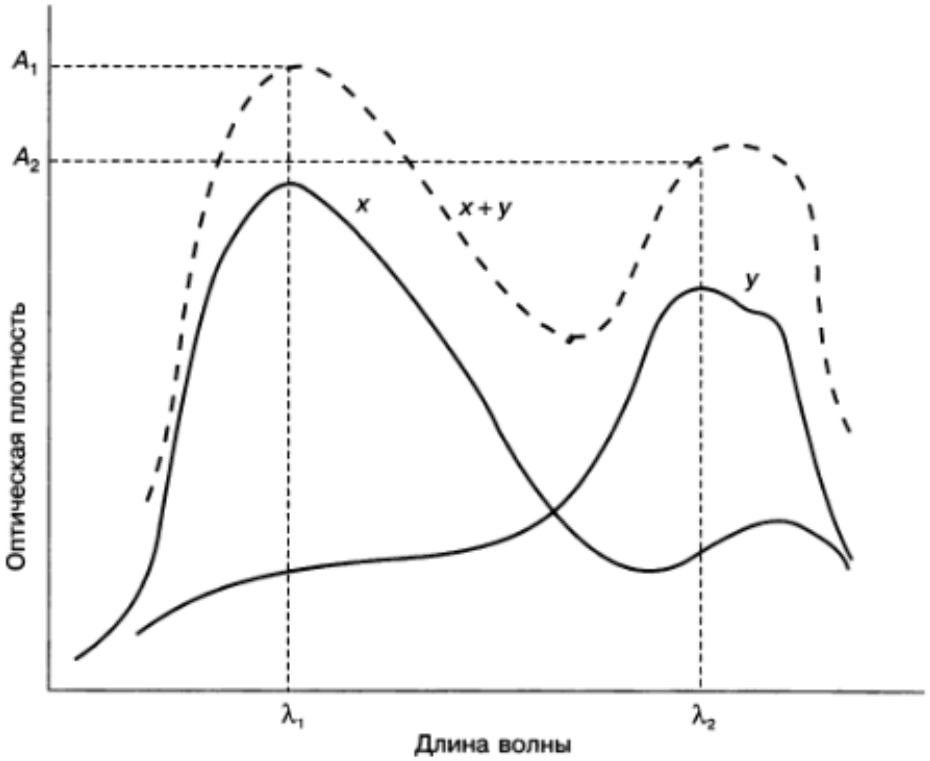
$$D = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

!!!Соблюдается закон аддитивности!!!

светопоглощение смеси веществ равно сумме светопоглощения отдельных компонентов (!!! при отсутствии взаимодействия между ними)

* Из закона Бера следует, что полная оптическая плотность А для данной длины волны равна сумме оптических плотностей всех поглощающих частиц. Для частиц двух видов, если С выражена г/л,

$$A = \varepsilon_x c_x l + \varepsilon_y c_y l$$



Спектры поглощения чистых веществ Хи Y и их смеси (1 : 1)

Иногда в фотоколориметрии пользуются понятием «пропускание»:

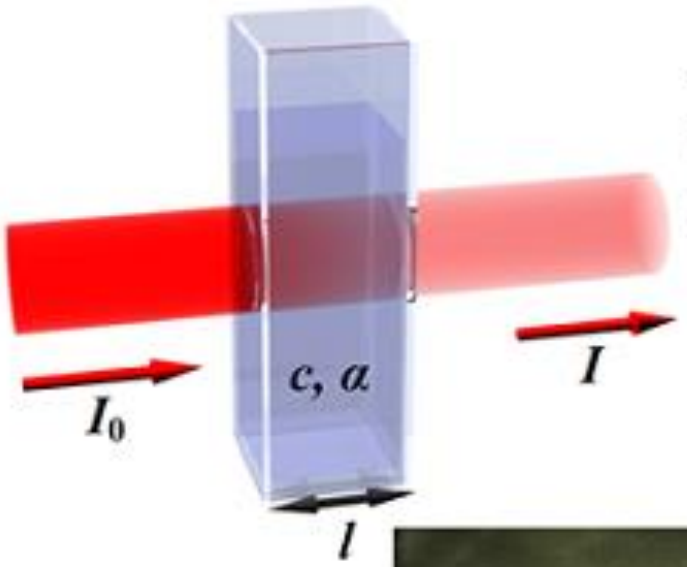
$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon c l}$$

Эта величина связана с оптической плотностью следующим соотношением:

$$D = -\lg \frac{I_0}{I} = \lg T$$

В различных литературных источниках оптическая плотность обозначается по разному

Сравнение оптической плотности и коэффициента пропускания

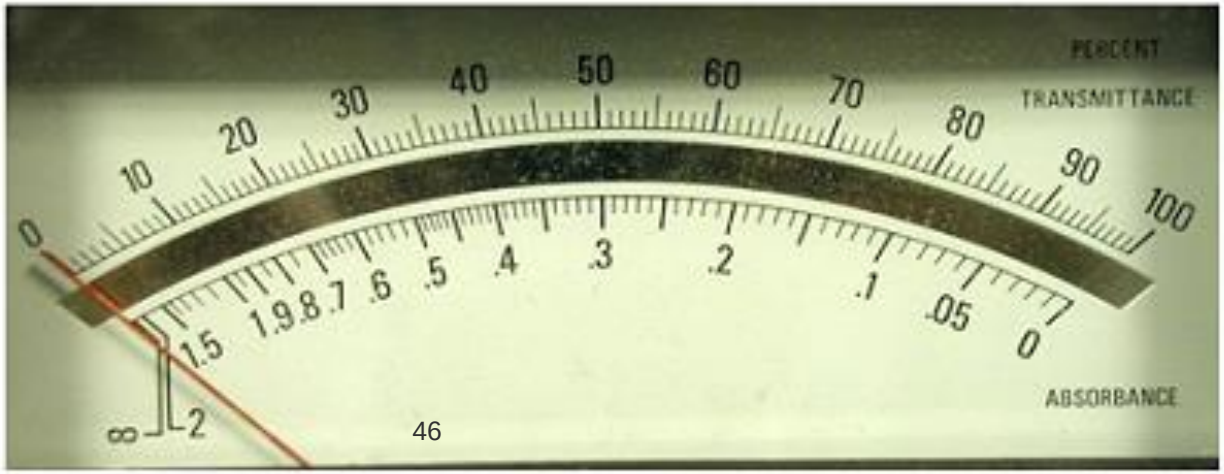


Пропускание (T) = I/I_0

%Пропускание (%T) = 100T

Светопоглощение (A) = $\log(I_0/I)$

Пример прибора измеряющего коэффициент пропускания



Сравнение оптической плотнести и коэффициента пропускания

Сравнение оптической плотности и коэффициента пропускания для одного и того же соединения

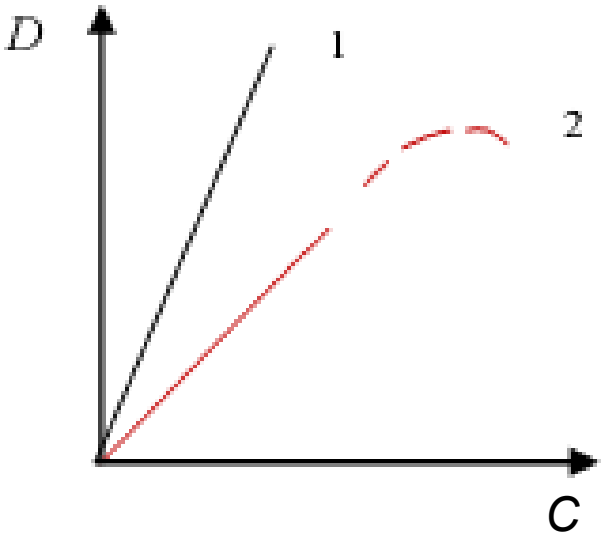
Отклонения от закона Бугера- Ламберта-Бера

Отклонения от закона Бера связаны с химическими и инструментальными факторами.

Отклонения от закона Бугера- Ламберта-Бера

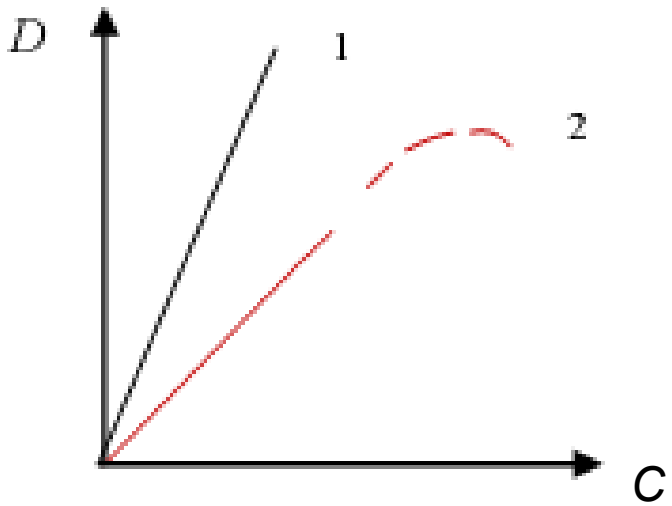
Инструментальный фактор

Отклонения от закона Бера объясняются наличием посторонних веществ и немонохроматичностью света.



Закон Бера справедлив для весьма разбавленных растворов и поэтому область его применения ограничена.

Отклонения от закона Бугера- Ламберта-Бера



Химические факторы

1. Химические факторы, вызывающие нелинейность, проявляются при смещении химического равновесия.

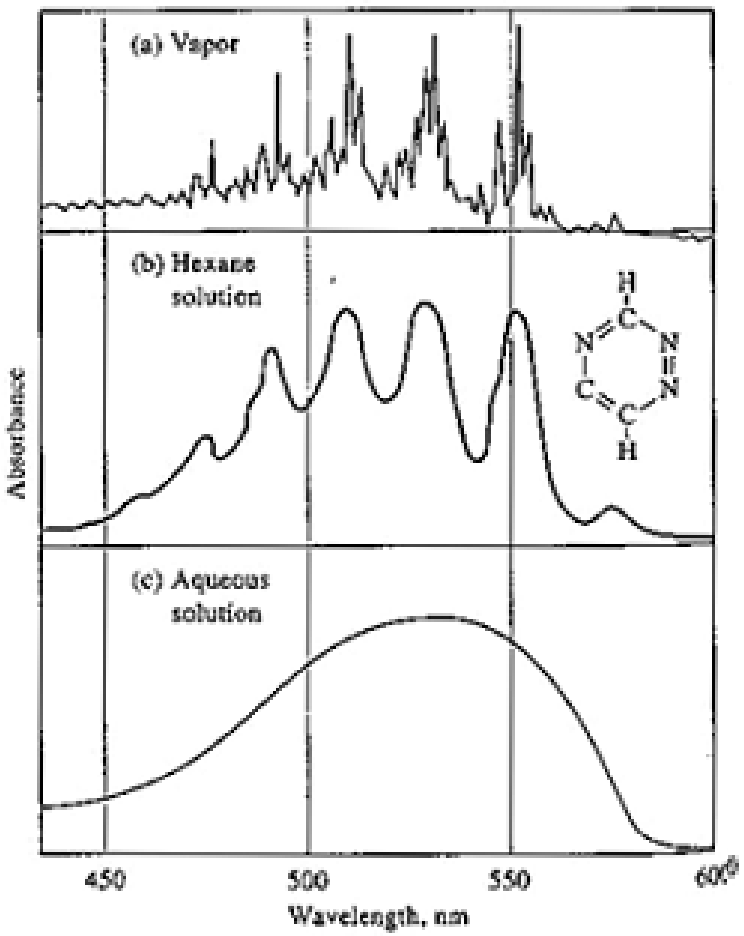
$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

(поглощает) (не поглощает, прозрачен)

2. Соотношение молекулярных и ионных форм влияет на отклонение

3. Лучший способ минимизировать эти отклонения от закона Бера состоит в использовании соответствующих буферных растворов, добавлении большого избытка комплексообразующего реагента, и т. д.

Качественный анализ



- Ограничен из-за наличия только нескольких разрешенных полос поглощения.
- Однозначная идентификация обычно невозможна.
- Растворители влияют на положение и форму спектра.
- Растворитель стабилизирует или дестабилизирует основное и возбужденное состояния молекул, изменяя энергию перехода.

Колличественный анализ

- Широкий круг определяемых соединений (органических и неорганических)
- Обладает средней селективностью (зачастую требуется отделение, маскирование, селективная реакция)
- Предел обнаружения 10^{-4} - 10^{-7}М
- Прецизионность 1-5 отн.%
- Относительно недорогой метод (при использовании колориметров)

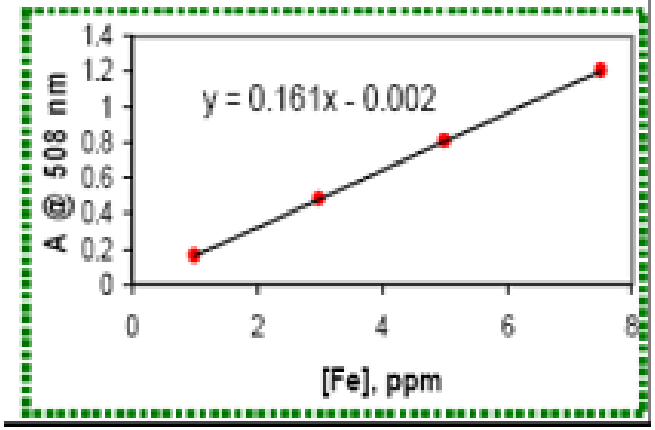
ПРЯМАЯ и ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ ФОТОМЕТРИЯ основана на установлении зависимости А от С аналита (закон Бера)

Метод градуировочного графика
Метод стандартных растворов
Метод добавок

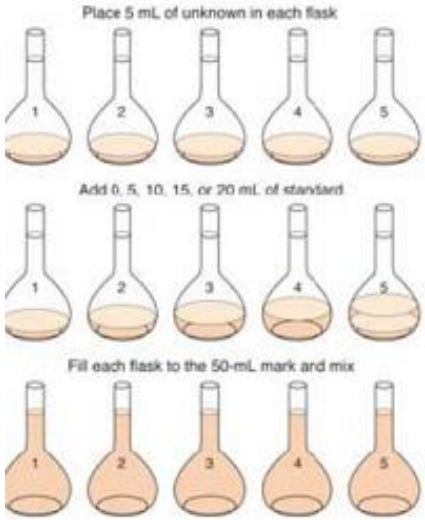
ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ

Градуировочный график

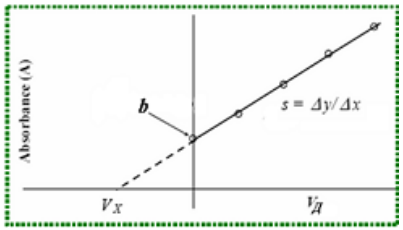
Trial #	[Fe], ppm	$A_{508\ nm}$
1	1.0	0.160
2	3.0	0.481
3	5.0	0.804
4	7.5	1.206



Метод добавок



$$A = b + sV_Д$$



* Фотометрические методы анализа основаны на :
* 1. измерении поглощения энергии анализируемым веществом,

Абсорбционная спектроскопия **Турбидиметрия** **Нефелометрия**

* 2. измерении вторичного излучения вещества, образованного в результате поглощения первичной световой энергии.

Люминесценция

задача

Установлено, что образец, помещенный в кювету, толщиной в 1 см, пропускает 80% света определенной длины волны. Какова концентрация вещества, если коэффициент поглощения вещества при этой длине волны равен 2,0?

Решение: Пропускание 80% означает, что T = 0,80. Тогда:

$$\lg \frac{1}{0{,}80} = 2{,}0\ [\text{л} / (\text{см} \cdot \text{г})] \cdot 1{,}0\ [\text{см}] \cdot c = 2{,}0\ [\text{см}^{-1} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{л}] \cdot 1{,}0\ [\text{см}] \cdot c$$

$$\lg 1{,}2_5 = 2{,}0\ [\text{л/г}] \cdot c = 2{,}0\ [\text{г}^{-1} \cdot \text{л}] \cdot c$$

$$c = \frac{0{,}10}{2{,}0} = 0{,}050\ [\text{г/л}]$$

Спасибо за внимание!!