

*Физико-  
химические  
методы  
анализа*

# Физико-химические методы анализа

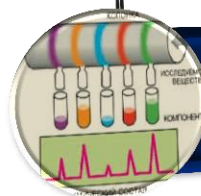
Физико-химические методы анализа



Электрохимические методы анализа



Оптические методы анализа



Хроматографические методы анализа



Термические методы анализа



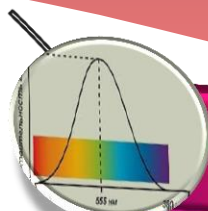
# Спектральные

Вид энергии возмущения	Измеряемое свойство	Название метода
Электромагнитное излучение	Длина волны и интенсивность спектральной линии в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой частях спектра	Оптические методы (ИК - спектроскопия, атомно-эмиссионный анализ, атомно-абсорбционный анализ, фотометрия, люминисцентный 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



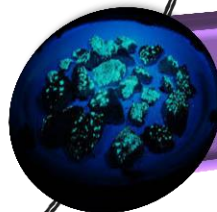
Фотометрические методы анализа



Люминесцентные методы  
анализа



ИК- спектроскопия



УФ-спектроскопия

# Фотометрические методы анализа

Фотометрические  
методы анализа



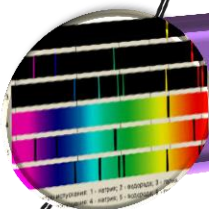
Нефелометрия



Турбидиметрия



Эмиссионный анализ



Абсорбционный анализ



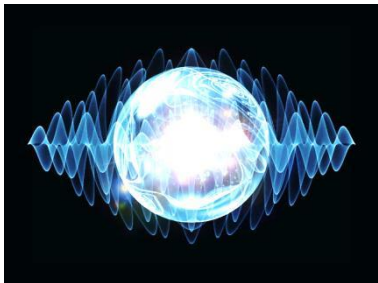
# Что же такое спектральные методы анализа?

Методы основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом

# Что такое электромагнитное излучение?

Это поток частиц!

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



**Фотон** - материальная, электрически нейтральная частица, квант электромагнитного поля (переносчик электромагнитного взаимодействия).<sup>7</sup>

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

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

**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



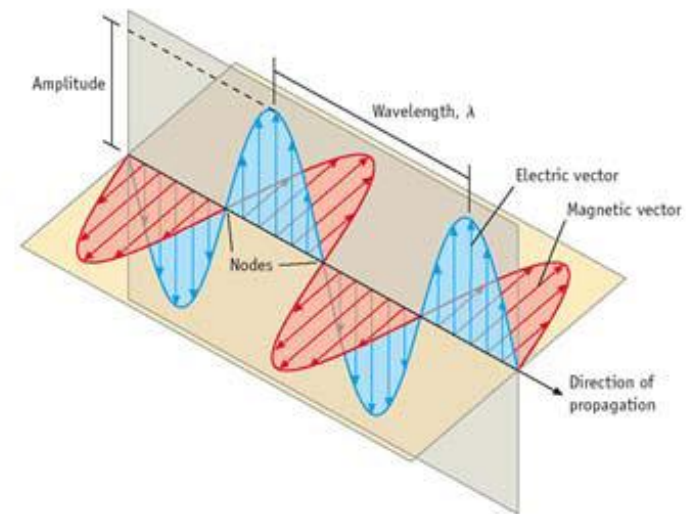
Характеристики

Амплитуда – высота электрического вектора волны

Длина волны, м

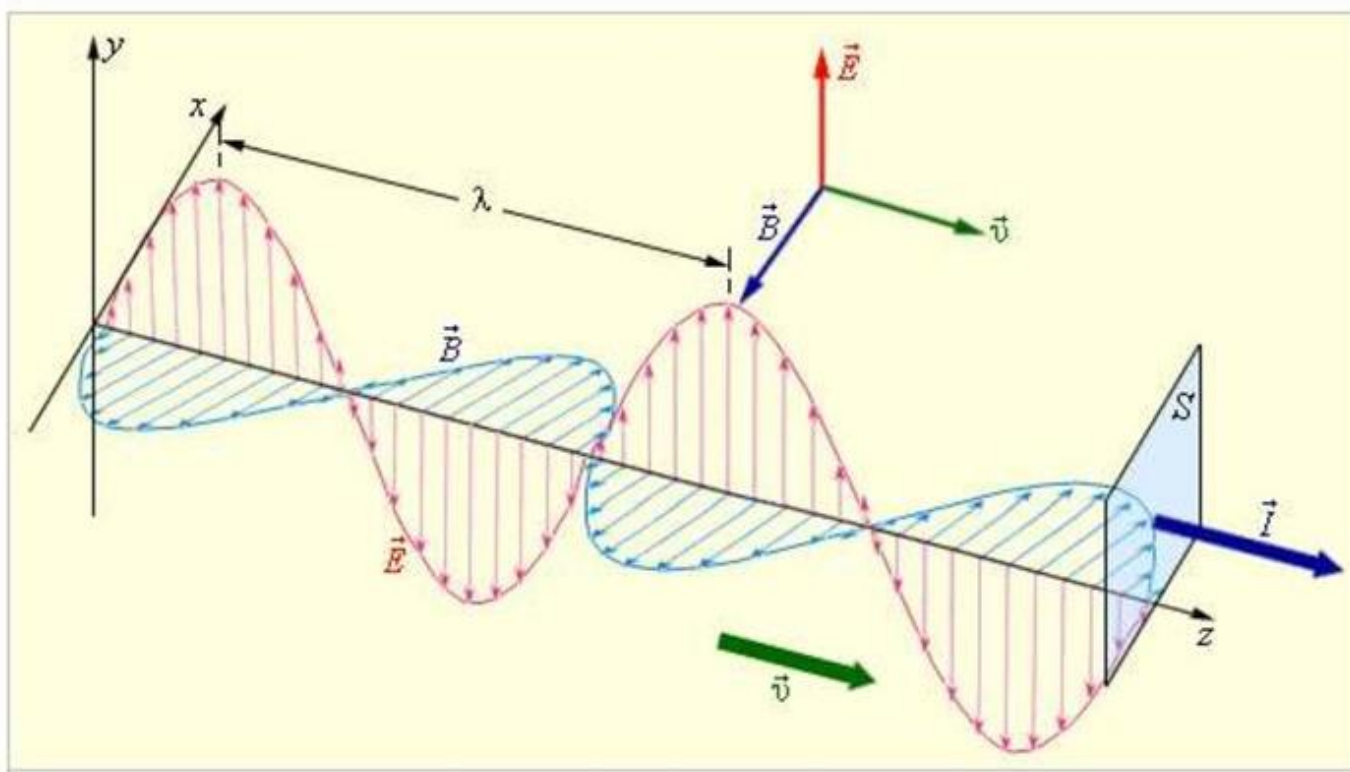
Волновое число,  $m^{-1}$

Частота – количество осцилляций в секунду, Гц

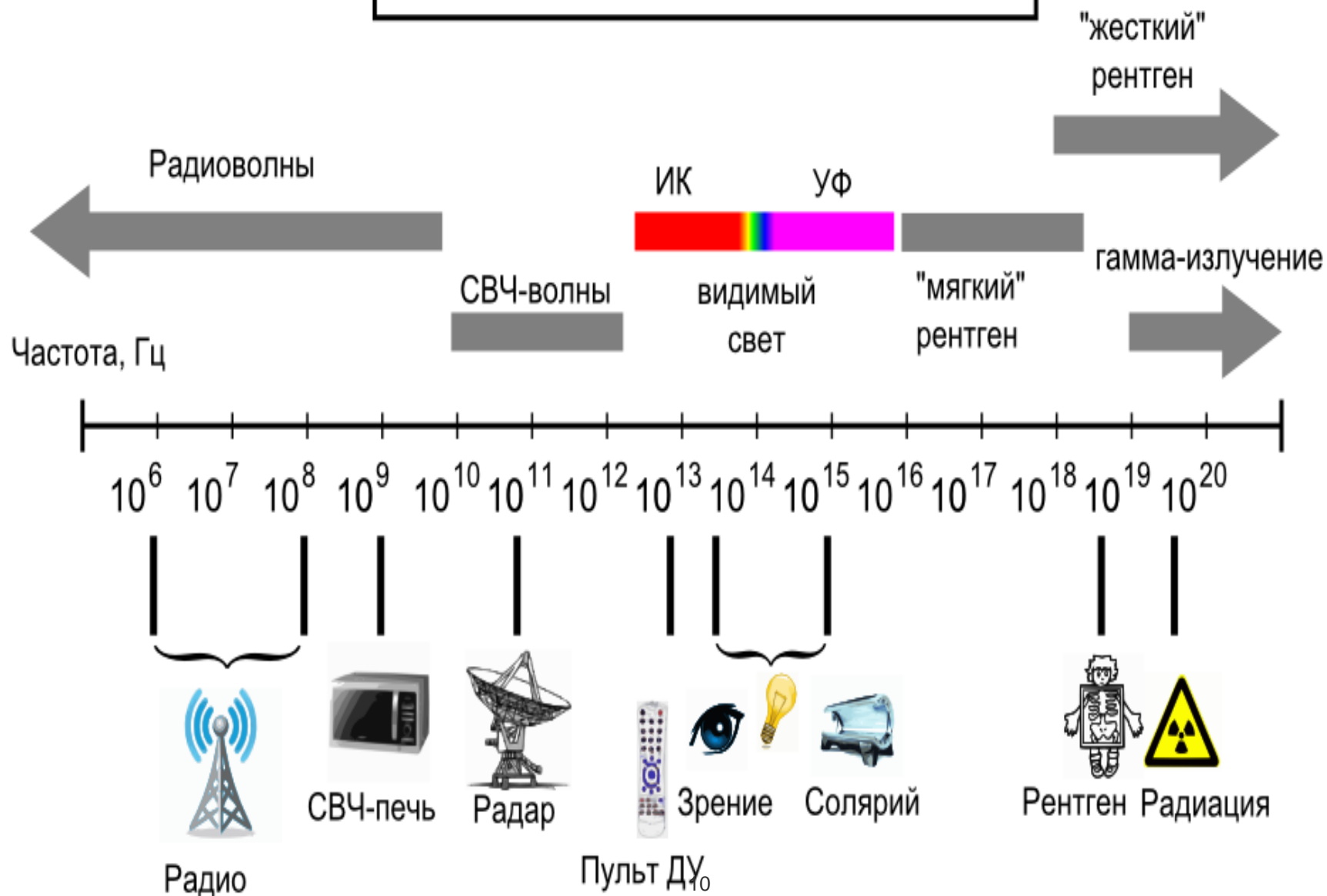




# Электромагнитная волна



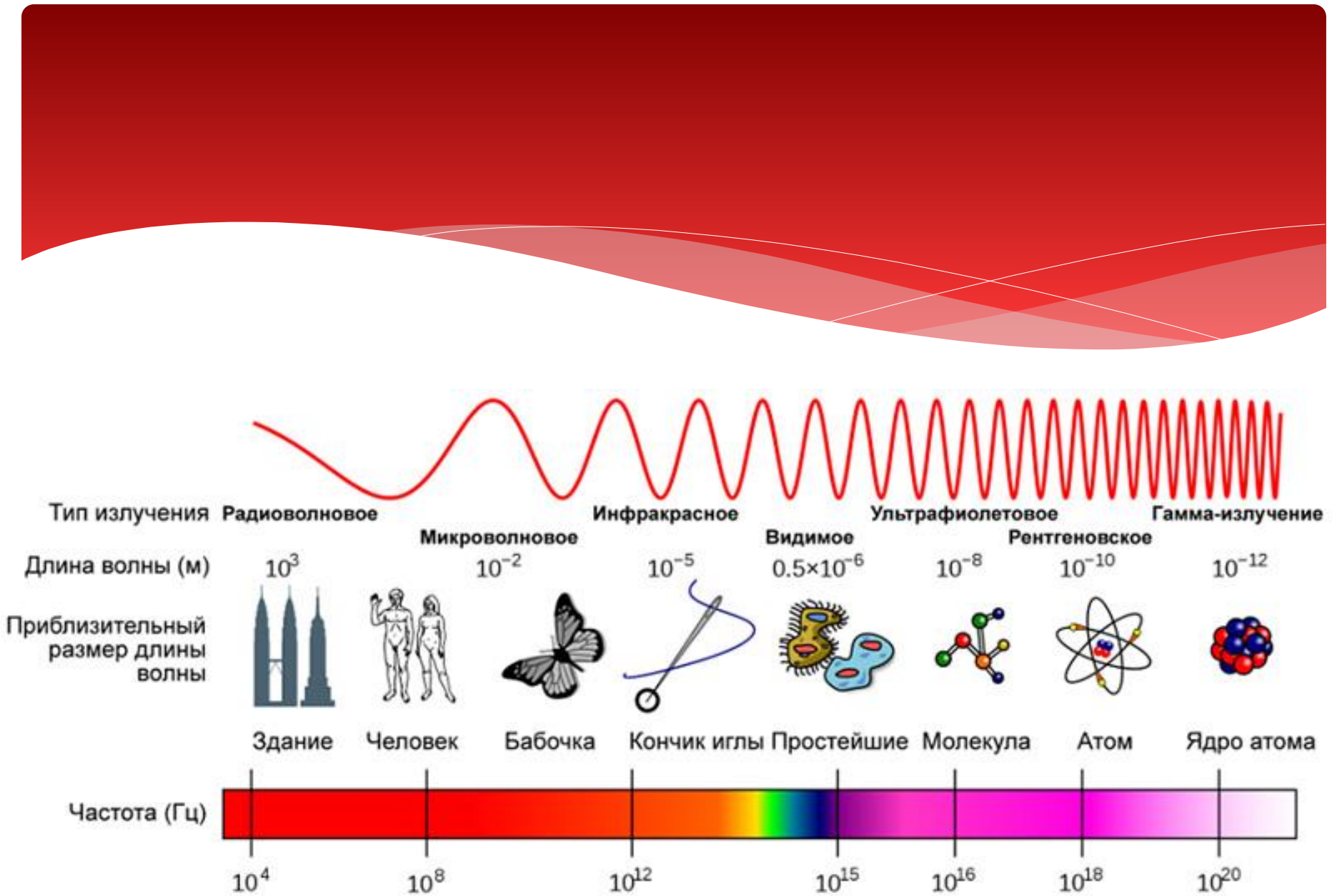
# Спектр электромагнитного излучения



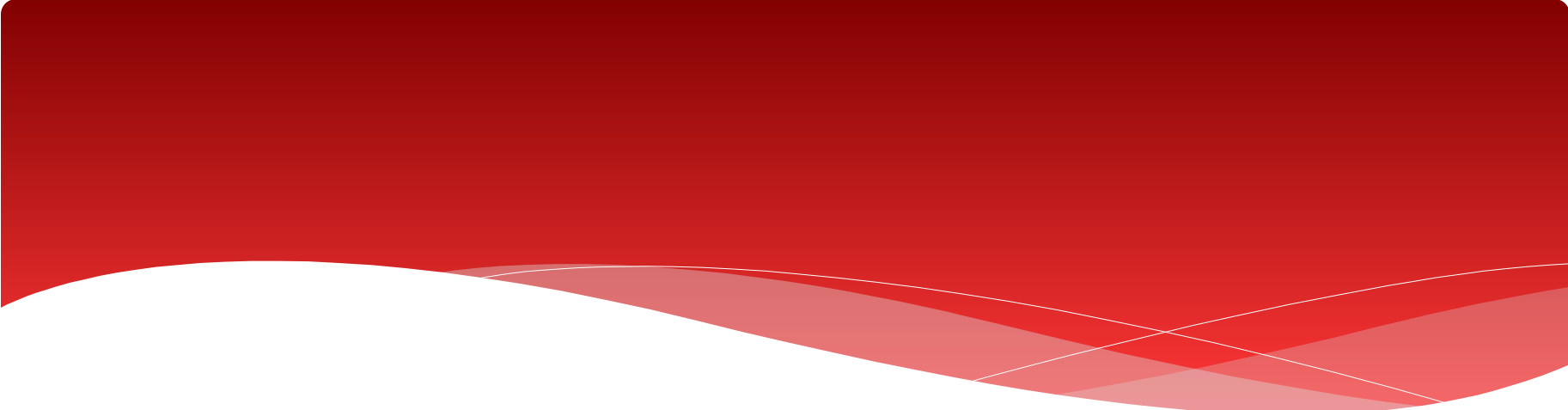








Радиоволны	Сверхдлинные	более 10 км	менее 30 кГц	Атмосферные и магнитосферные явления. Радиосвязь.
	Длинные	10 км — 1 км	30 кГц — 300 кГц	
	Средние	1 км — 100 м	300 кГц — 3 МГц	
	Короткие	100 м — 10 м	3 МГц — 30 МГц	
	Ультракороткие	10 м — 1 мм	30 МГц — 300 ГГц <sup>[4]</sup>	
Инфракрасное излучение	1 миллиметр — 780 нанометров	300 ГГц — 429 ТГц	Излучение молекул и атомов при тепловых и электрических воздействиях.	
Видимое излучение	780—380 нанометров	429 ТГц — 750 ТГц		
Ультрафиолетовое	380нм — 10нм	$3 \cdot 10^{14}$ Гц — $3 \cdot 10^{16}$ Гц	Излучение атомов под воздействием ускоренных электронов.	
Рентгеновское	10 нм — 5 пм	$3 \cdot 10^{16}$ Гц — $6 \cdot 10^{19}$ Гц	Атомные процессы при воздействии ускоренных заряженных частиц.	
Гамма	менее 5 пм	более $6 \cdot 10^{19}$ Гц	Ядерные и космические процессы, радиоактивный распад.	



Каждой области энергий  
электромагнитного излучения  
соответствует определенный метод  
анализа

Область, метода	Характеристика энергии квантов		Процесс	Объект
	Длина волны( $\lambda$ ),м	Другие величины		
Радиочастотная (ЯМР, ЭПР)	$10^1-10^{-1}$	$\nu$ : 10МГц–1ГГц	Изменение спинов ядер и электронов	Молекула
Микроволновая	$10^{-1}-10^{-3}$	$\nu$ : 0.1-10 см <sup>-1</sup>	Изменение вращательных состояний	Молекула (газы)
Оптическая, инфракрасная (ИК)	$10^{-3}-10^{-6}$	$\nu$ : 10-13000 см <sup>-1</sup>	Изменение колебательных состояний	Молекула
Оптическая, видимая, УФ	$10^{-6}-10^{-8}$	Видимая: $\lambda = 750-400$ нм УФ: $\lambda = 400-200$ 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 <sub>15</sub> МэВ	Ядерные реакции	Атом

## Сила воздействия ЭМИ на организм

Частота колебания волны: чем короче волна, тем сильнее действие

Интенсивность излучения

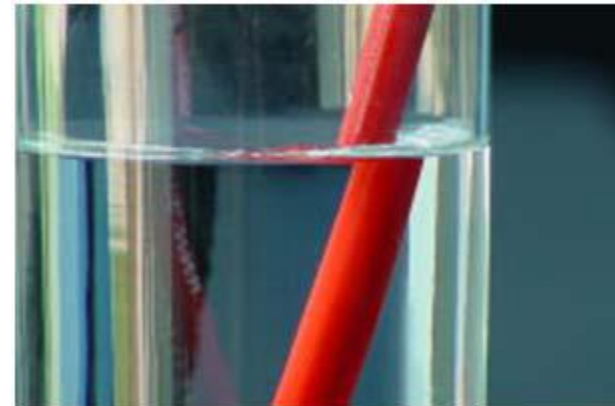
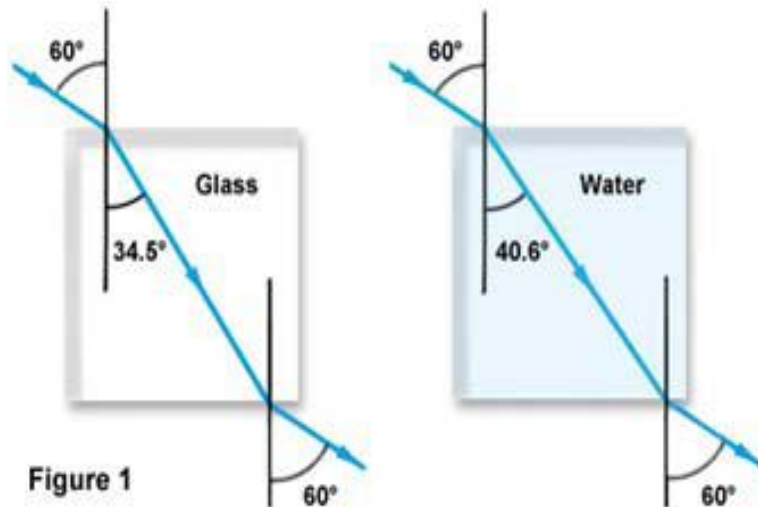
Длительность воздействия



# Виды взаимодействия излучения с веществом

## Рефракция

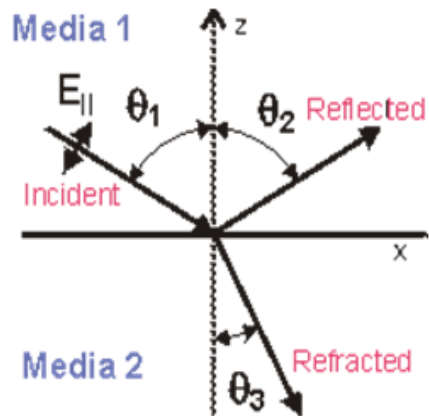
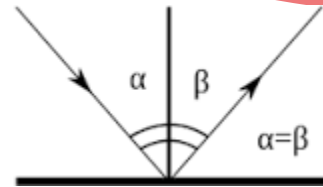
изменение направления (преломление) световых лучей при изменении показателя преломления среды, через которую эти лучи проходят.



# Виды взаимодействия излучения с веществом

## Отражение

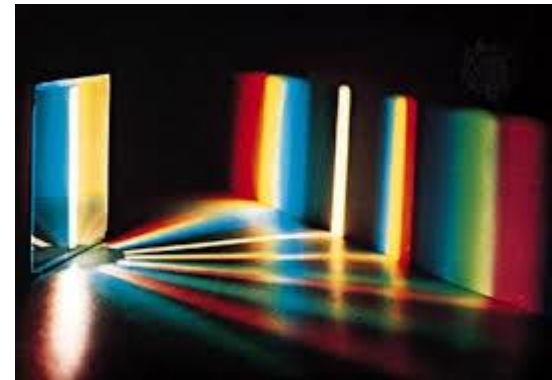
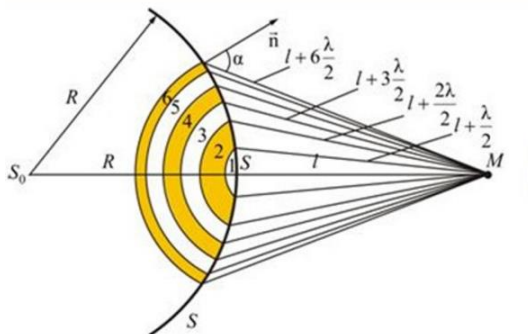
изменение направления света на границе двух сред, при котором свет возвращается в среду, из которой он пришёл



# Виды взаимодействия излучения с веществом

## Дифракция

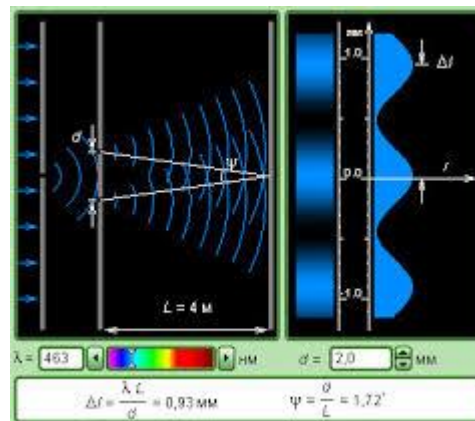
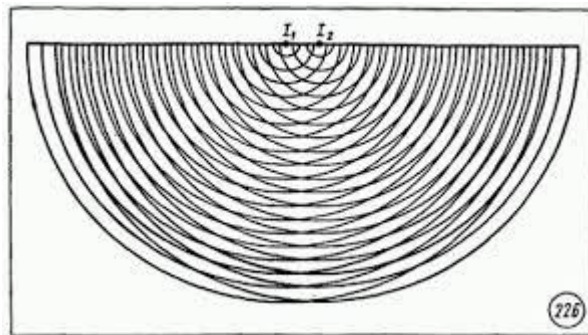
Дифракцией называется совокупность явлений, наблюдаемых при распространении света в среде с резкими неоднородностями, размеры которых сравнимы с длиной волны, и связанных с отклонениями от законов геометрической оптики.



# Виды взаимодействия излучения с веществом

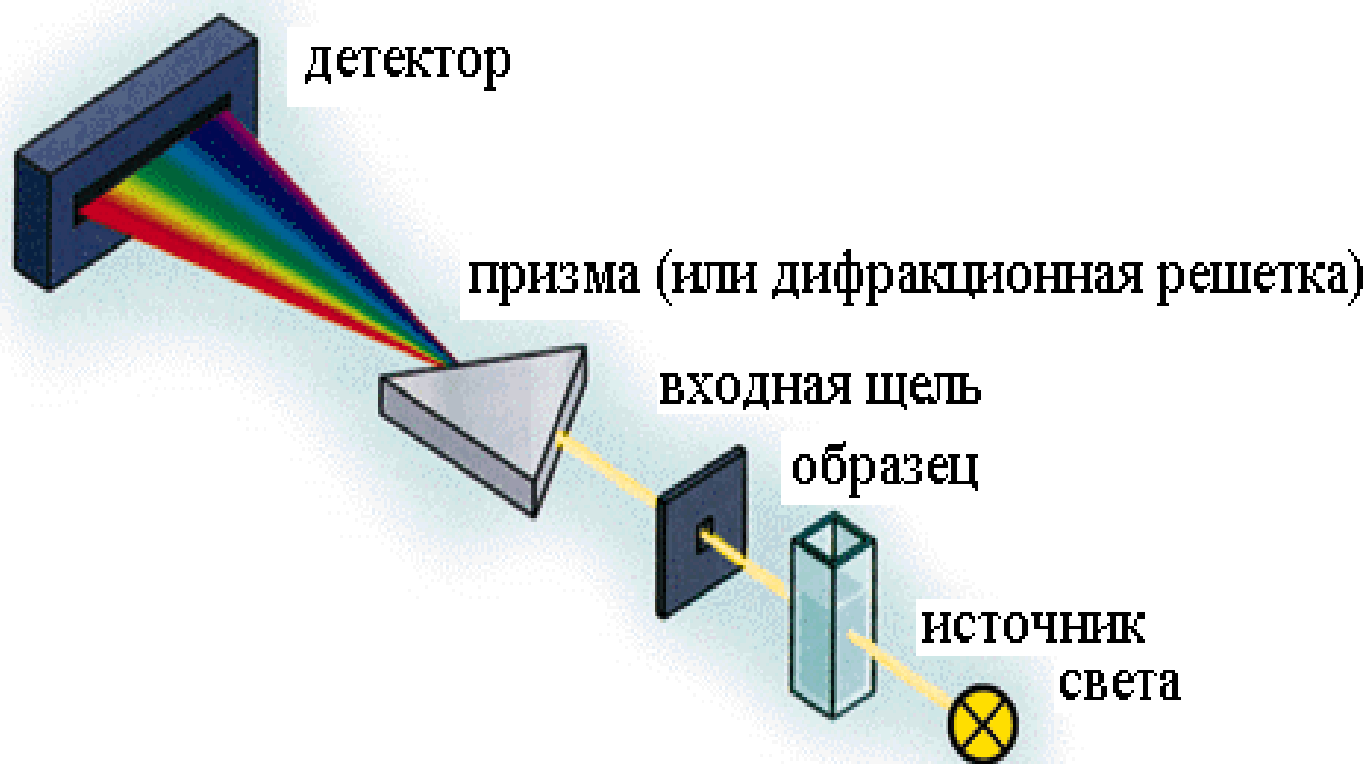
## Интерференция

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.

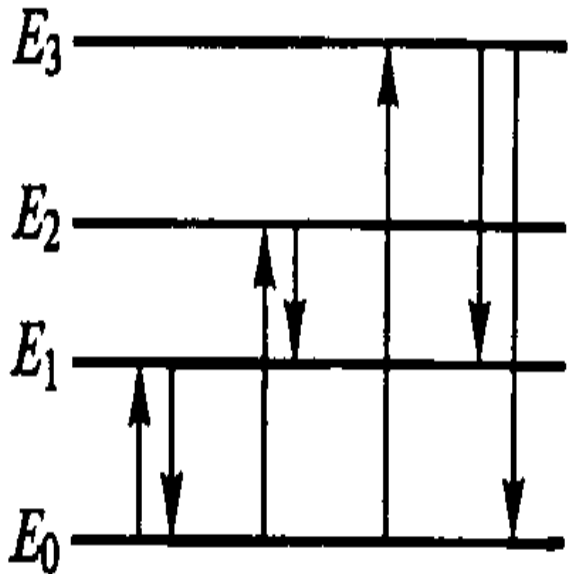


Интерференция - это одно из основных свойств волн любой природы: упругих, электромагнитных, в том числе и световых.

# Образование спектров



# Поглощение и испускание



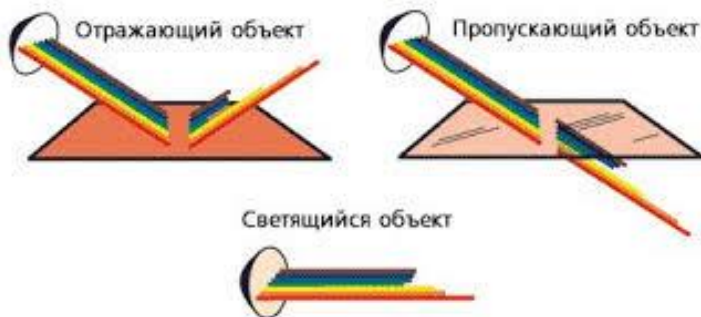
Сплошной спектр



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

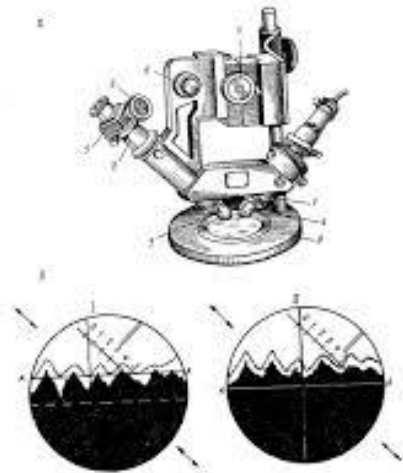
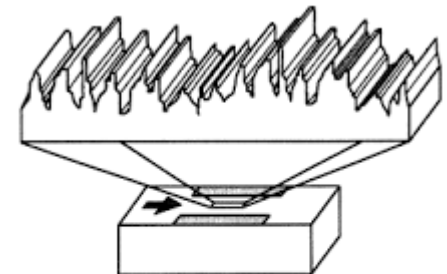
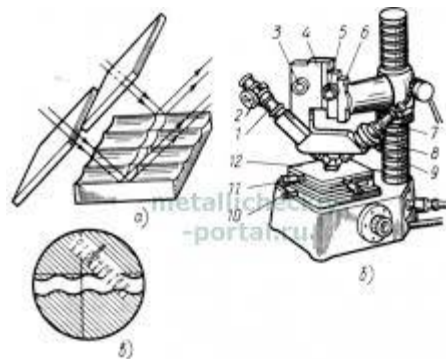


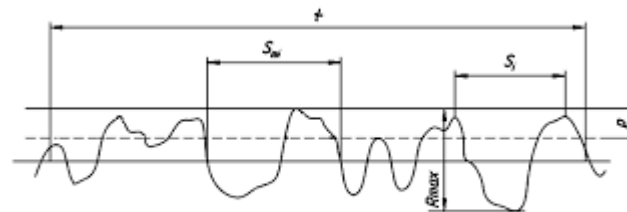
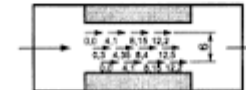
Рис. 58. Микроскоп МБС-II



Рис. 59. Устройство для измерения шероховатости



Размеры в миллиметрах

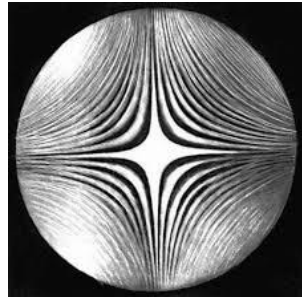




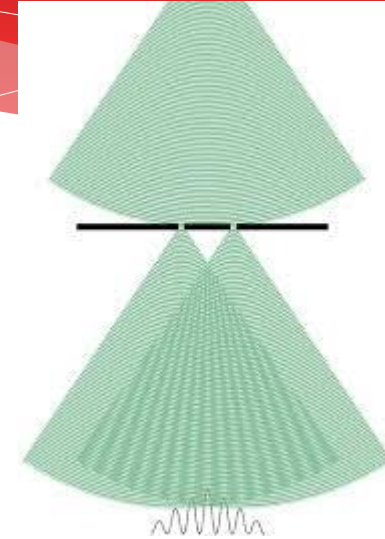
# Спектральные приборы в науке и промышленности

## \* 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 27

# 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. измерениям поглощения энергии анализируемым веществом,

**Абсорбционная  
спектроскопия**

**Турбидиметрия**

**Нефелометрия**

- \* 2. измерениям вторичного излучения вещества, образованного в результате поглощения первичной световой энергии.

**Люминесценция**

# Фотометрические методы анализа

Фотометрические  
методы анализа

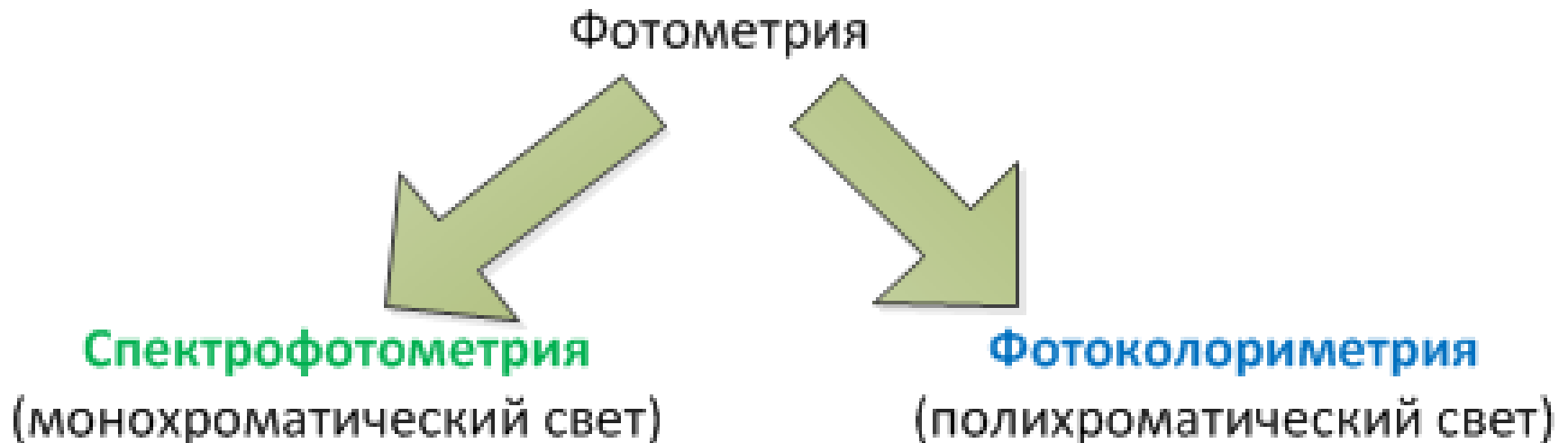


Спектрофотометрия



Фотоколориметрия

# Классификация фотометрии по типу падающей волны



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

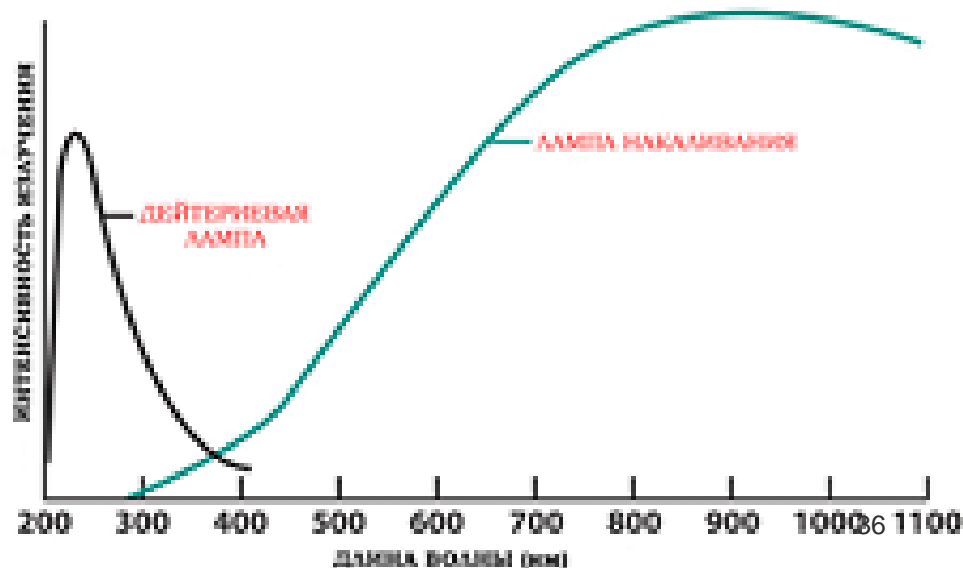


# Приборы: Фотоэлектронный калориметр



# 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



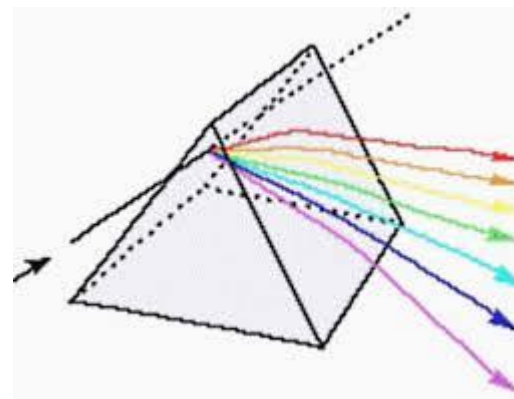
# Монохроматор

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

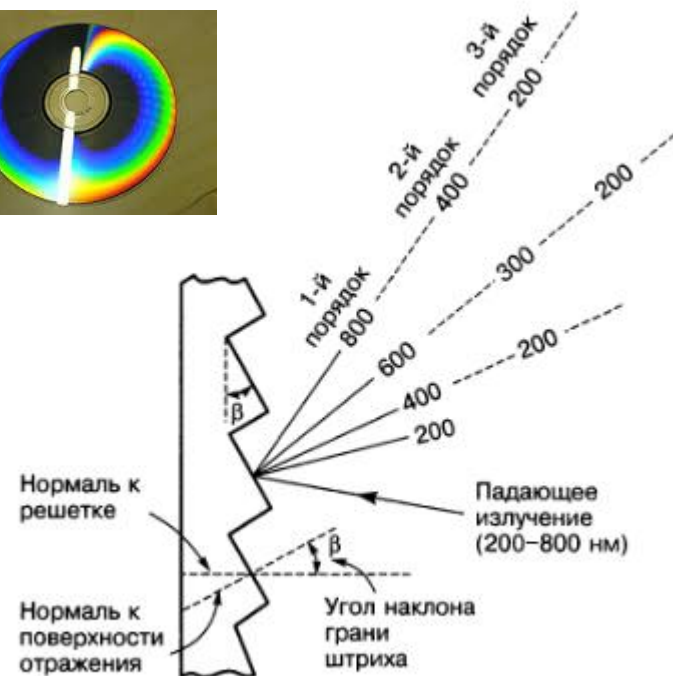
Монохроматор  
(светофильтр)

- 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

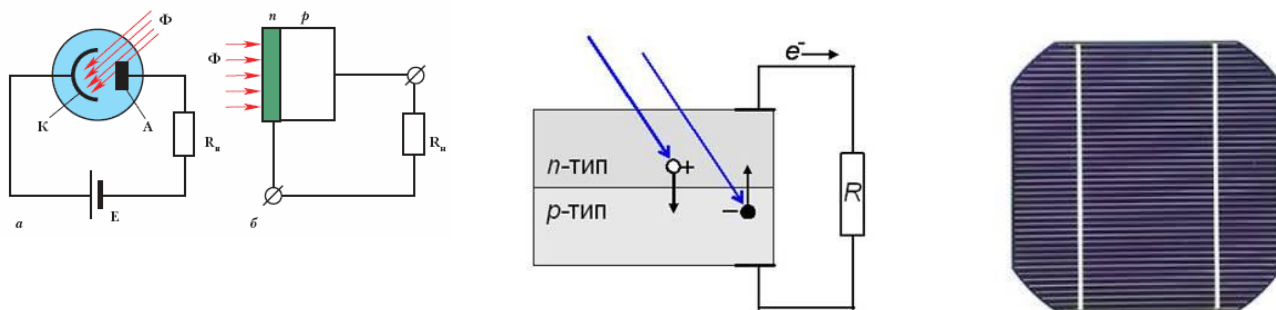


обычно разрешающая способность дифракционных решеток выше, чем призм.

# Детектор

## Фотоэлемент

(преобразует энергию фотонов в электрическую)

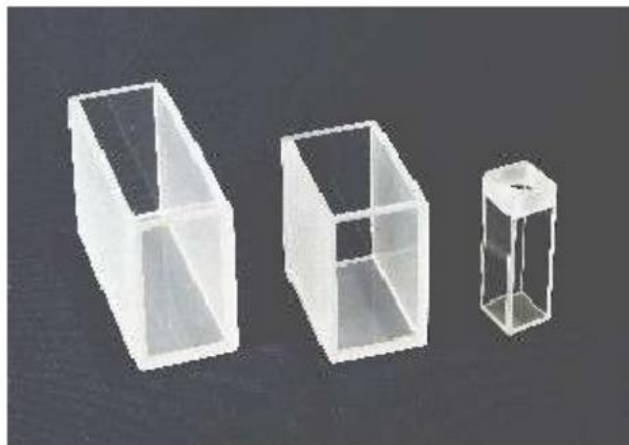


- \* Фотоэлемент состоит из излучающего катода и анода. Между ними подается высокое напряжение. Когда фотон попадает в окошко элемента и достигает катода, последний испускает электрон, который притягивается к аноду. В результате возникает электрический ток, который можно усилить и измерить.
- \* Отклик 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.



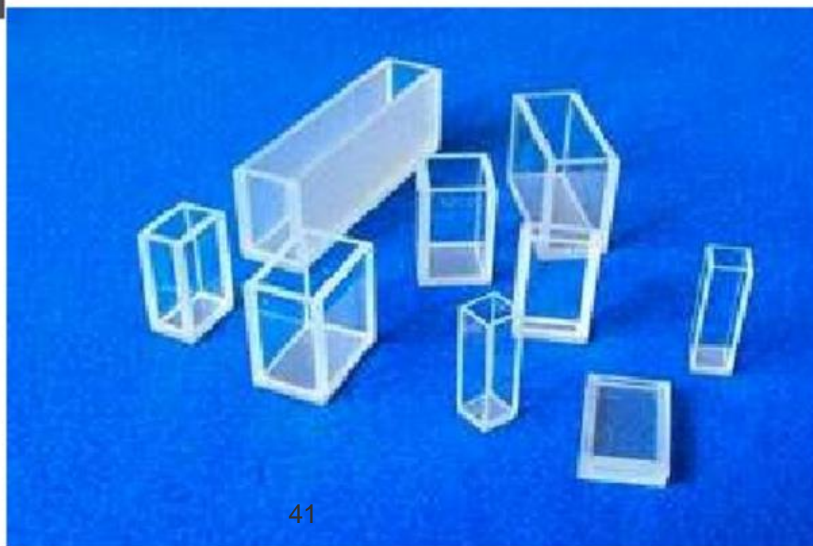
# Кюветы для ФЭК

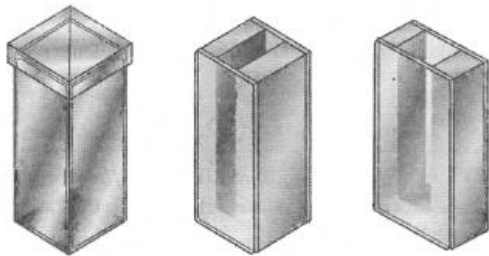
Анализируемый раствор помещается в **кювету**. Кювета представляет собой контейнер, сделанный из материала, хорошо пропускающего световые лучи.



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.





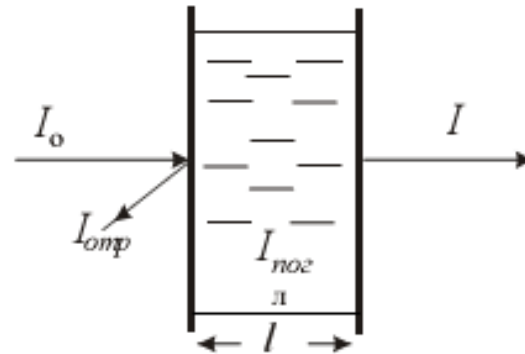
Область изучения	Материал для изготовления кюветы	Рекомендуемая длина оптического пути
УФ	кварц	0,1–1 см
Видимая область	стекло, кварц	0,1–1 см
ИК	кристаллы солей	
800–1100 нм (ближняя)		5–10 см
1100–3000 нм		0,1–2 см

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.

$$I_0 = I + I_{отр} + I_{погл};$$

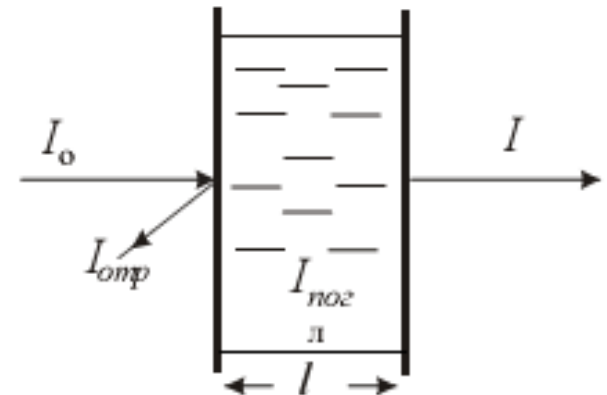
# Поглощение света растворами

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

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

$a$  – 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  $\varepsilon$  – 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

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

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  $D \rightarrow \infty$

•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.

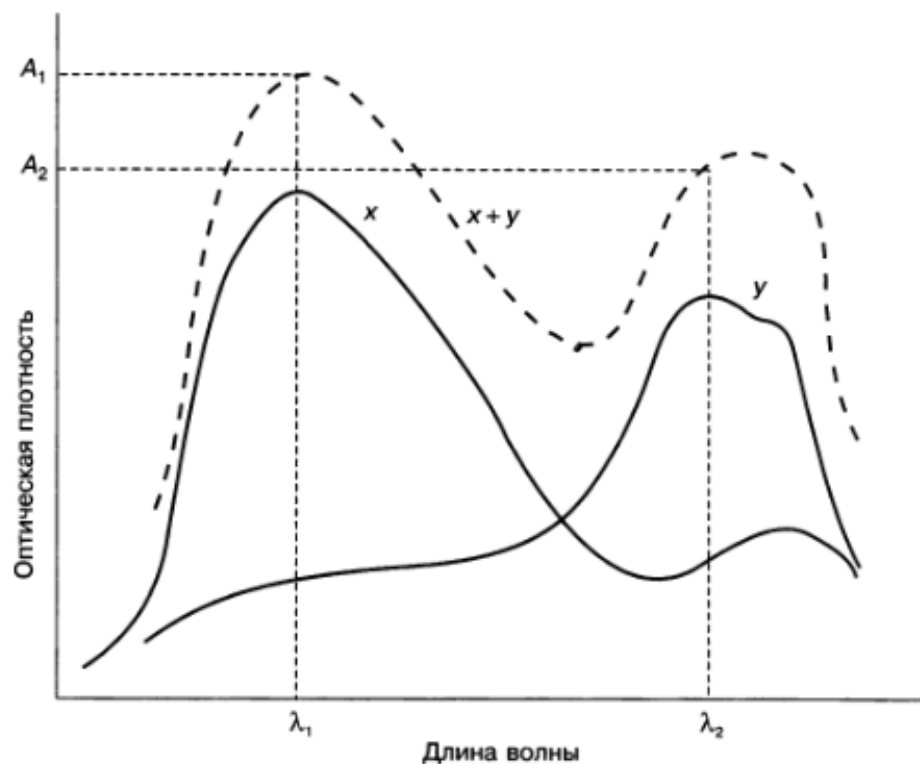
$$D = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

!!!Соблюдается закон аддитивности!!!

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

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

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



Иногда в фотоколориметрии пользуются понятием «пропускание»:

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

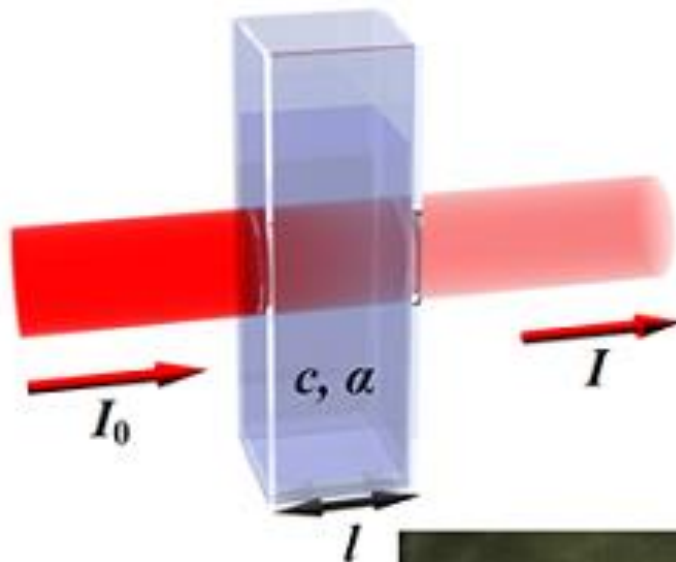
Эта величина связана с оптической плотностью следующим соотношением:

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

**В различных литературных источниках оптическая плотность обозначается по разному**

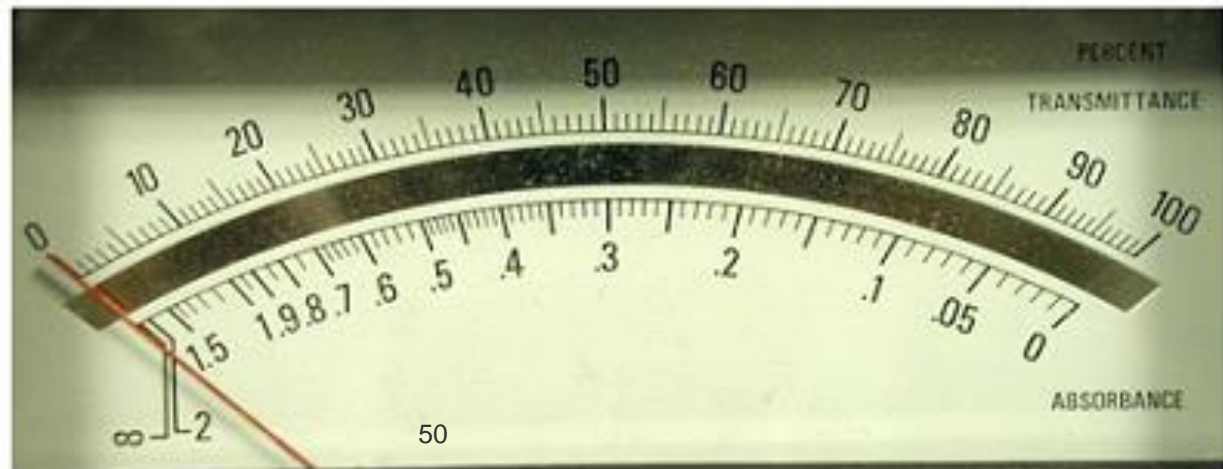


# Сравнение оптической плотности и коэффициента пропускания



Пропускание ( $T$ ) =  $I/I_0$   
%Пропускание (% $T$ ) =  $100T$   
Светопоглощение ( $A$ ) =  $\log(I_0/I)$

Пример  
прибора  
измеряющего  
коэффициент  
пропускания



# Сравнение оптической плотности и коэффициента пропускания



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



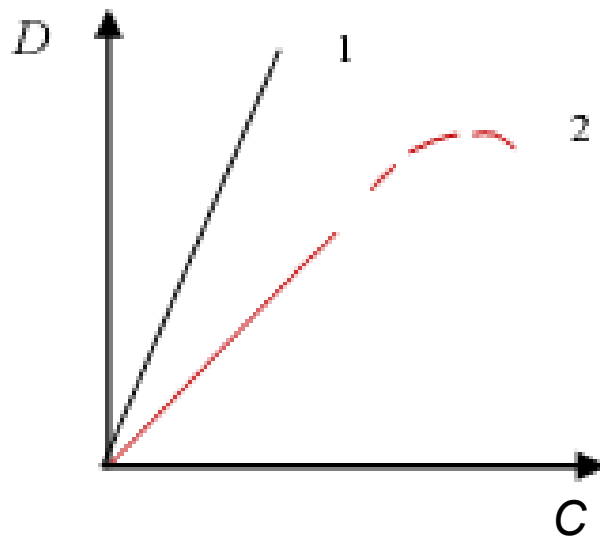
# Отклонения от закона Бугера- Ламберта-Бера

Отклонения от закона Бера связаны с химическими и инструментальными факторами.

# Отклонения от закона Бугера- Ламберта-Бера

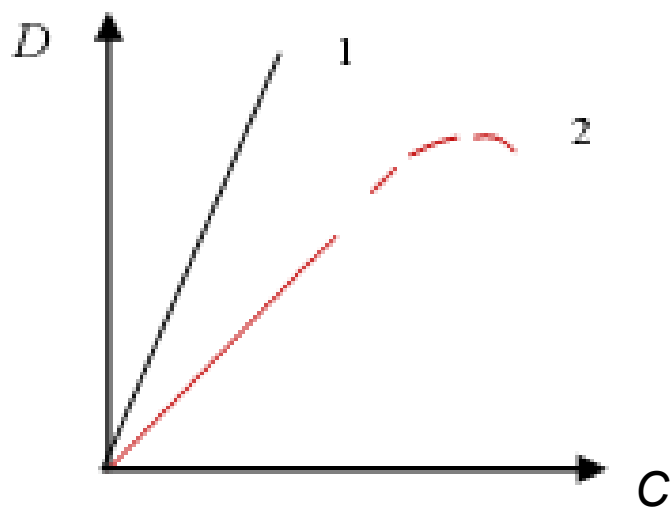
## Инструментальный фактор

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



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

## Химические факторы

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

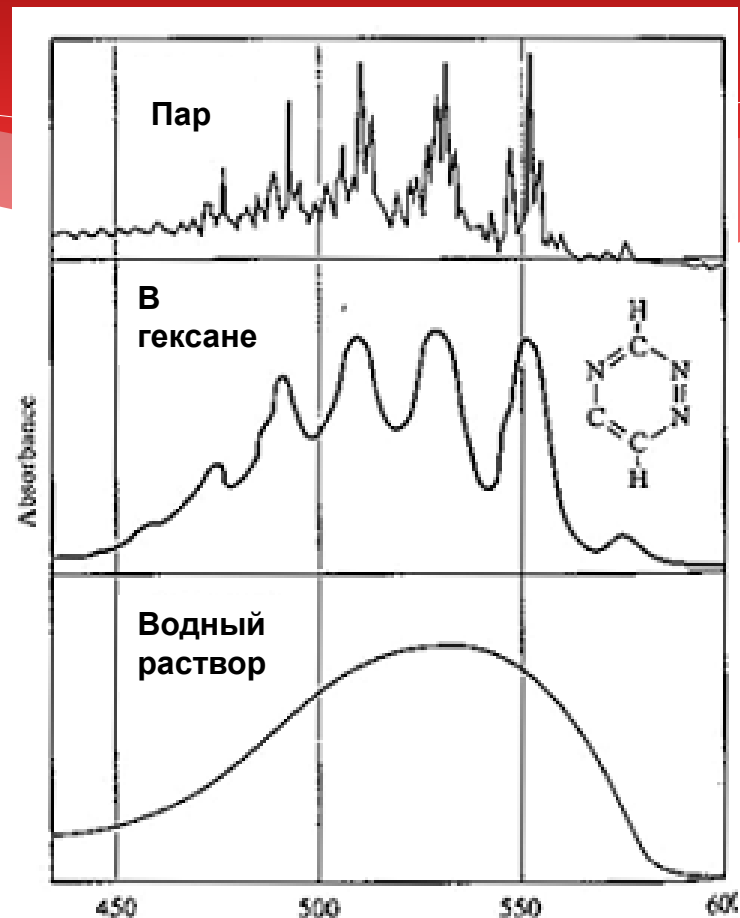


2. Соотношение молекулярных и ионных форм влияет на отклонение

# Качественный анализ

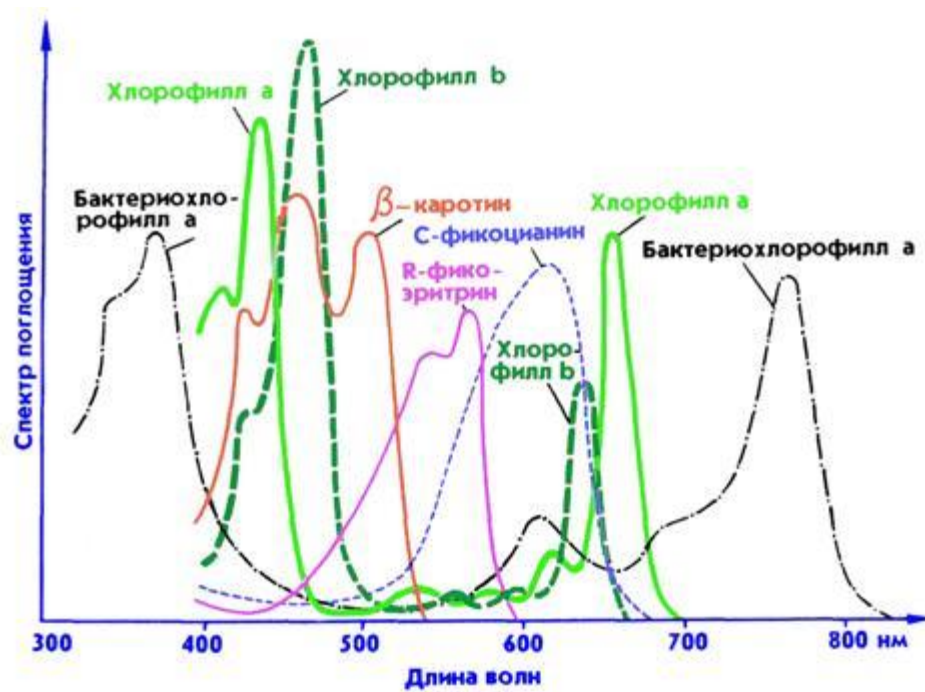
Особенности:

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



- Структура размывается полярностью растворителя

# Качественный анализ

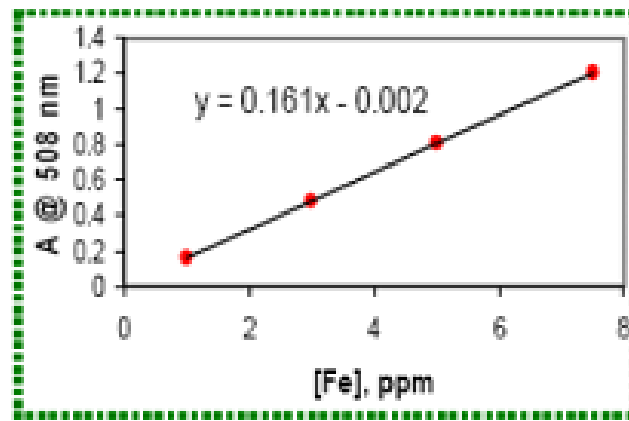




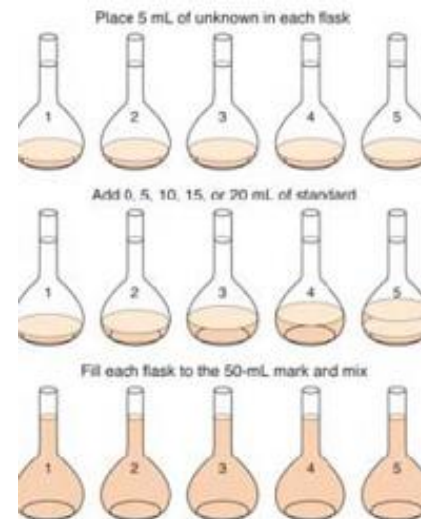
# Количественный анализ

## Градуировочный график

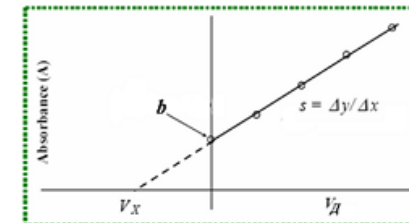
Trial #	[Fe], ppm	$A_{508 \text{ nm}}$
1	1.0	0.160
2	3.0	0.481
3	5.0	0.804
4	7.5	1.206



## Метод добавок



$$A = b + sV_D$$



- \* Фотометрические методы анализа основаны на :
- \* 1. измерениях поглощения энергии анализируемым веществом,

**Абсорбционная  
спектроскопия**

**Турбидиметрия**

**Нефелометрия**

- \* 2. измерениях 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:

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

$$\lg 1,25 = 2,0 \text{ [л/г]} \cdot c = 2,0 \text{ [г}^{-1} \cdot \text{л]} \cdot c$$

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

Спасибо за внимание!!