

Суть фізико-хімічних методів аналізу.

Класифікація фізико-хімічних методів аналізу і області їх застосування.

2.1. Електрохімічні методи

2.2. Оптичні методи.

2.3. Хроматографічний метод.

Суть фізико-хімічних методів аналізу

У виробничих умовах велике значення має швидкість виконання аналізу – експресність аналізу. Фізико-хімічні методи аналізу відрізняються великою вибірковістю, чутливістю, швидкістю виконання аналітичних операцій.

У фізико-хімічних методах аналізу визначають зміни фізичних властивостей системи (коефіцієнту заломлення світла, поглинання світла, електропровідності), які відбуваються в результаті хімічних або електрохімічних реакцій.

При виконанні аналізів фізико-хімічними методами точку еквівалентності (момент закінчення реакції) визначають не візуально, а за допомогою приладів, які фіксують зміни тих чи інших властивостей досліджуваної речовини. У зв'язку з цим фізико-хімічні методи аналізу часто називають методами інструментального аналізу.

Фізико-хімічні методи аналізу дозволяють вести в промисловості безперервний контроль, автоматизувати процес аналізу.

Застосування:

- в науково-дослідницьких і виробничих лабораторіях велике значення мають при аналізі руд, металів, сплавів;
- в охороні навколишнього середовища (аналіз повітря, води, ґрунтів);
- аналіз продуктів харчування.

Класифікація фізико-хімічних методів аналізу і області їх застосування

До фізико-хімічних методів аналізу належать:

- 1) електрохімічні;
- 2) фотометричні
- 3) хроматографічний аналіз

Електрохімічні методи

Електрохімічні методи ґрунтуються на використанні електрохімічних властивостей досліджуваної речовини.

Основні напрямки електрохімічного методу:

А) **Електрогравіметрія** – метод, який ґрунтується на точному вимірюванні маси досліджуваної речовини або її складових частин, які

виділяються на електродах при проходженні постійного електричного струму через аналізуємий розчин.

Використовується найчастіше при дослідженні кольорових металів і сплавів.

Б) Кондуктометрія – метод, який ґрунтується на вимірюванні електричного опору.

Використовується для аналізу розчинів солей, кислот і деяких органічних сполук.

В) Потенціометрія – метод, який ґрунтується на вимірюванні потенціалів електродів, занурених в розчин досліджуваної речовини. Використовується для визначення концентрації йонів в розчині.

Г) Полярографічний метод (вольтамперометрія) ґрунтується на використанні явища концентраційної поляризації, що виникає на електроді з малою поверхнею при пропусканні електричного струму через аналізуємий розчин електроліту.

Використовується на підприємствах чорної і кольорової металургії.

Д) Кулонометрія – метод, який ґрунтується на вимірюванні кількості електрики, витраченої на електроліз досліджуваної кількості речовини.

Використовується для визначення металів, йонів, органічних сполук.

Оптичні методи

Фотометричні (абсорбційні) методи аналізу ґрунтуються на вибіркового поглинанні світла досліджуваною сполукою.

В залежності від використовуваної апаратури в фотометричному аналізі виділяють:

- 1) **спектрофотометричні методи** – аналіз здійснюється по поглинанню монохроматичного світла (тобто з однаковою довжиною хвилі);
- 2) **фотоколориметричні методи** – аналіз здійснюється по поглинанню поліхроматичного світла.

Фотометричний метод аналізу

Фотометричний метод аналізу має поширене застосування для визначення концентрації речовин (іонів) у воді чи інших розчинниках. Він ґрунтується на вимірюванні інтенсивності поглинання електромагнітного випромінювання різних ділянок спектру однорідною системою і об'єднує під єдиною назвою методи 1 а-в.

Головними характеристиками електромагнітного випромінювання є довжина хвилі (λ), частота коливання (ν) та енергія (E). Електромагнітні випромінювання різної довжини хвилі (коливаний) складають електромагнітний спектр. Залежно від довжини хвилі (λ , нм = 10^{-9} м) розрізняють такі діапазони електромагнітного спектру: ультрафіолетовий (УФ) – 200-400 нм, видимий – 400-700 нм, інфрачервоний (ІЧ) – > 700 нм

Кожна однорідна система має властивість вибірково поглинати випромінювання певної довжини хвилі. Найкраще це спостерігається на системах, поглинаючих випромінювання видимої ділянки спектру. Колір будь-якого забарвленого розчину є додатковим до кольору випромінювання, що поглинається.

Фотометричне визначення речовин (іонів) у розчинах складається з двох етапів:

1. Проведення фотометричної реакції, мета якої – переведення досліджуваного компонента в забарвлену речовину, що поглинає електромагнітне випромінювання певної довжини хвилі. Для цього до розчину компонента, який визначають, додають певний реагент, що утворює з компонентом забарвлену речовину (за хімічною природі, як правило, це або комплексна сполука, або продукт окислювально-відновної реакції).

2. Вимірювання інтенсивності поглинання електромагнітного випромінювання (світлопоглинання) забарвленим розчином.

Вимірювання світлопоглинання можна виконати різними методами:

а) **колориметричний метод** базується на візуальному порівнянні кольору (інтенсивності забарвлення) розчину, що досліджують, з кольором (інтенсивністю забарвлення) серії стандартних розчинів з відомою концентрацією. При цьому забарвлений розчин поглинає суцільне випромінювання немонохроматичної видимої ділянки спектру;

б) **спектрофотометричний метод** базується на вимірюванні інтенсивності монохроматичного світла в УФ-, видимому чи ІЧ- діапазонах спектру;

в) **фотоелектроколориметричний метод** базується на вимірюванні інтенсивності світлопоглинання забарвленим розчином видимої частини спектру за допомогою приладів із спрощеним способом монохроматизації - фотоелектроколориметри (ФЕК, ЛМФ).

Головний закон світлопоглинання

Практичне застосування фотометричного методу визначення концентрації речовин (іонів) у розчинах ґрунтується на **головному законі світлопоглинання Бугера-Ламберта-Бера**.

При проходженні монохроматичного світла з інтенсивністю (I_0) крізь шар однорідного розчину з товщиною (ℓ) і концентрацією поглинаючих світло часток (С) частина світла поглинається ($I_{\text{погл}}$), розсіюється ($I_{\text{розс}}$) та відбивається від стінок посуду ($I_{\text{відб}}$), тому інтенсивність світла, що пройшло (I), менша, ніж I_0 , тобто

$$I_0 = I_{\text{погл.}} + I_{\text{розс.}} + I_{\text{відб.}} + I.$$

Величини $I_{\text{розс.}}$ і $I_{\text{відб.}}$ достатньо малі (у порівнянні з $I_{\text{погл.}}$), тому їх значеннями можна знехтувати. Тоді

$$I_0 = I_{\text{погл.}} + I.$$

Зменшення інтенсивності світла, що проходить крізь розчин, підкоряється закону Бугера –Ламберта- Бера:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon C \ell}, \quad (1)$$

де I_0 – інтенсивність падаючого світла;

I – інтенсивність світла, що пройшло крізь шар розчину;

ε - молярний коефіцієнт поглинання або молярний коефіцієнт екстинції, л/ моль• см, що характеризує власні властивості речовини поглинати світло певної довжини хвилі, залежить від природи речовини, довжини хвилі, температури й не залежить від концентрації;

C – молярна концентрація поглинаючої речовини, моль/л;

ℓ - товщина поглинаючого шару (товщина кювети), см.

У логарифмічній формі рівняння (1) має вигляд

$$\lg \frac{I}{I_0} = -\varepsilon C \ell \quad \text{або} \quad \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon C \ell.$$

(2)

Здатність розчинів пропускати монохроматичне світло характеризується **коефіцієнтом пропускання** або просто **пропусканням (T)** і розраховується як

$$T = \frac{I}{I_0} \text{ (у долях) або } T = \frac{I}{I_0} \cdot 100\% . \quad (3)$$

Здатність розчинів поглинати світло характеризується **оптичною густиною (D)** і розраховується як

$$D = -\lg T = \lg \frac{I_0}{I} . \quad (4)$$

Беручи до уваги рівняння (2) і (4) отримуємо рівняння закону Бугера-Ламберта-Бера у формі, придатній для практичного застосування

$$D = \varepsilon C l . \quad (5)$$

Закон Бугера-Ламберта-Бера: оптична густина розчину з певною товщиною поглинаючого шару прямо пропорційна концентрації розчину.

Графічно залежність D від C має вигляд прямої, що проходить через початок координат.

Закон Бугера-Ламберта-Бера придатний для застосування при виконанні таких умов і обмежень:

1. Світло повинно бути монохроматичним, а його потік паралельним.
2. Закон придатний тільки для розбавлених розчинів ($< 0,01M$).
3. Температура вимірювань має бути незмінною.
4. При даній довжині хвилі повинні поглинати тільки частки одного виду, тобто при зміні концентрації, в розчині не повинні проходити побічні реакції (гідроліз, дисоціація, асоціація, тощо), які приводять до паралельного утворення продуктів, що поглинають світло.

Практичне вимірювання поглинання світла

Вимірювання пропускання T або поглинання (D) проводять за допомогою абсорбційних приладів – фотоелектроколориметрів (ФЕК і ЛМФ) у видимій частині спектру і спектрофотометрів – у УФ-, видимій - і- ІЧ - частинах спектру. Ці прилади мають схожу конструкцію і відрізняються тільки способом монохроматизації. Головними конструктивними вузлами цих приладів є:

1. **Джерело випромінювання.** Залежно від робочого діапазону приладів і цілей дослідження розрізняють такі джерела випромінювання:

- а) лампа розжарювання – застосовується в діапазоні хвиль 350-3500 нм;
- б) воднева лампа – застосовується в діапазоні хвиль 220-350 нм.

2. **Система лінз, дзеркал, діафрагм** – потрібні для створення паралельності потоку випромінювання.

3. **Монохроматор** – пристрій для вибіркового виділення потоку світла певної довжини хвилі (монохроматизація). У фотоелектроколориметрах для монохроматизації використовують скляні абсорбційні **світлофільтри**, що здатні вибірково пропускати випромінювання досить вузької ділянки спектру ($\lambda \pm 20 - 40$ нм). У спектрофотометрах використовують монохроматори, які дають більш високий ступінь монохроматизації ($\lambda \pm 0,5 - 2$ нм), - це диспергуючі призми або дифракційні ґратки.

4. **Оптика.** При роботі у видимій і ближній ІЧ - частинах спектру всі оптичні деталі й кювети скляні. При роботі в УФ- частині спектру застосовують кварцеву оптику і кювети.

5. **Фотоелемент (приймач випромінювання)** – використовується для перетворення енергії світла в електричну енергію. Це металічна пластина, на яку напиляють шар напівпровідника (селен, сірчисте срібло). Потік світла, що падає на фотоелемент, збуджує в ньому електричний струм (фотострум). Сила фотоструму пропорційна інтенсивності потоку світла.

6. **Прилад-індикатор (міліамперметр)** – для реєстрації фотоструму. Шкала міліамперметра градуйована в одиницях пропускання T .

Вимірювання пропускання T абсорбційними приладами ґрунтується на порівнянні сигналу від розчину, що досліджується, з сигналом від розчину, світлопоглинання якого дорівнює нулю (розчин порівняння).

Залежності від способу вимірювання розрізняють одно – і двопроменеві прилади.

Хроматографічний метод

Хроматографічний метод аналізу ґрунтується на використанні явищ вибіркової адсорбції.

Метод використовується в аналізі неорганічних і органічних речовин для розділення, концентрування, виділення окремих компонентів з суміші і очищення від домішок.

Метод градуировочного (каліброваного) графіка

Для визначення змісту речовини методом градуировочного (каліброваного) графіка готують серію з 5–8 стандартних розчинів різних концентрацій.

При виборі інтервалу концентрацій стандартних розчинів керуються наступними положеннями:

- а) він повинний охоплювати область можливих змін концентрації досліджуваного розчину; бажано, щоб оптична щільність досліджуваного розчину відповідала приблизно середині градуировочної кривої;
- б) бажано, щоб у цьому інтервалі концентрацій при обраних товщині кювети l і аналітичній довжині хвилі λ , (у більшості випадків $\lambda = \lambda_{\text{макс}}$ світлопоглинаючої сполуки) дотримувався основний закон світлопоглинання, тобто графік $A = f(C)$ був лінійним;
- в) інтервал робочих значень λ , що відповідає інтервалу стандартних розчинів, повинний забезпечувати максимальну відтворюваність результатів вимірів.

При сукупності перерахованих умов вимірюють оптичні щільності стандартних розчинів щодо розчинника і будують графік залежності $A = f(C)$. Отримана крива називається градуировочною чи каліброваною і має вид прямої що виходить з початку координат. Екстраполювати калібровану пряму до значень оптичних густин, що лежать вище останньої

експериментально отриманої крапки, не рекомендується. Періодично (раз у тиждень чи рідше) калібровану криву перевіряють по 2–3 свіжовиготовленим стандартним розчинам. Калібровані графіки, побудовані з реактивами різних партій, як правило, не збігаються. Тому при зміні реактивів графік необхідно побудувати заново. Графік, побудований при роботі на одному приладі, не можна використовувати для розрахунків результатів, отриманих на іншому.

Визначивши оптичну щільність досвідченого розчину A_x , знаходять її значення на осі ординат, а потім на осі абсцис – відповідне їй значення концентрації C_x .

Цей метод застосовують при виконанні серійних фотометричних аналізів. Він дає гарні результати при дотриманні основного закону світлопоглинання.

На відміну від інших фотометричних методів, метод градуювочного графіка дозволяє визначити концентрацію пофарбованих розчинів навіть у тих випадках, коли основний закон світлопоглинання не дотримується.