

70

Цель работы

- 1) Основной целью данной работы является изучение фотоколориметрических методов анализа.
- 2) Также провести ознакомление с физико-химическими методами анализа.

Задачи

- 1) Изучить спектрофотометрию в видимой области спектра и фотоколориметрию в контроле качества лекарственных средств.

Содержание

Введение

Глава 1: Физико-химические методы анализа.

1. Оптические методы, основанные на светопоглощении.

1.1 Рефрактометрия.

1.2 Поляриметрия.

2. Электрохимические методы.

2.1 Потенциометрия.

2.2 Ионметрия.

2.3 Полярография.

3. Методы основанные на поглощении электромагнитного излучения.

3.1 Спектрофотометрия в УК спектре.

3.2 Спектрофотометрия в УФ спектре.

3.3 Фотометрия.

3.4 Колориметрия.

4. Хроматографические методы.

4.1 Хроматография на бумаге.

4.2 Газовая хроматография.

4.3 Газо-адсорбционная хроматография.

4.4 Жидкостная хроматография высокого давления.

5. Методы основанные на испускании излучения.

5.1 Атомно-обсорбционная спектрофотометрия.

6. Флуорисцентные методы.

6.1 Флуориметрия.

7. Методы основанные на использовании магнитного поля.

7.1 Спектрометрия ядерного магнитного резонанса.

7.2 Масс спектроскопия.

Глава 2: Теория методов по спектрометрии и фотоколориметрии в видимой области спектра.

Глава 3: Применение спектрометрических и фотоколориметрических методов в анализе лекарственных средств.

Заключение.

Литература.

Введение

Физико-химические методы анализа, основаны на зависимости физ. св-в в-ва от его природы, причем аналит. сигнал представляет собой величину физ. св-ва, функционально связанную с концентрацией или массой определяемого компонента. Физико-химические методы анализа могут включать хим. превращения определяемого соед., растворение образца, концентрирование анализируемого компонента, маскирование мешающих в-в и др. В отличие от "классич." химических методов анализа, где аналит. сигналом служит масса в-ва или его объем, в физико-химических методах анализа в качестве аналит. сигнала используют интенсивность излучения, силу тока, электропроводность, разность потенциалов и др. Важное практич. значение имеют методы, основанные на исследовании испускания и поглощения электромагн. излучения в разл. областях спектра. К ним относится спектроскопия (напр., люминесцентный анализ, спектральный анализ), нефелометрия и турбидиметрия и др. К важным физико-химическим методам анализа принадлежат электрохим. методы, использующие измерение электр. св-в в-ва (вольтамперометрия, кондуктометрия, кулонометрия, потенциометрия и т. д.), а также хроматография (напр., газовая хроматография, жидкостная хроматография, ионообменная хроматография, тонкослойная хроматография). Успешно развиваются методы, основанные на измерении скоростей хим. р-ций (кинетические методы анализа), тепловых эффектов р-ций (термометрич. титрование, см. Калориметрия), а также на разделении ионов в магн. поле (масс-спектрометрия). При выполнении физико-химических методов анализа используют специальную, иногда довольно сложную, измерит. аппаратуру, в связи с чем эти методы часто наз. инструментальными. Многие совр. приборы оснащены встроенными ЭВМ, к-рые позволяют находить оптим. условия анализа (напр., спектральную область получения наиб. точных результатов при анализе смеси окрашенных в-в), выполняют расчеты и т. д. Почти во всех физико-химических методах анализа применяют два основных приема: методы прямых измерений и титрования. В прямых методах используют зависимость аналит. сигнала от природы анализируемого в-ва и его концентрации. Зависимость сигнала от природы в-ва - основа качеств. анализа (потенциал полуволны в полярографии и т.д.). В нек-рых методах связь аналит. сигнала с природой в-ва установлена строго теоретически. Напр., спектр атома водорода м. б. рассчитан по теоретически выведенным ф-лам. В количеств. анализе используют зависимость интенсивности сигнала от концентрации в-ва. Чаще всего она имеет вид $I = a + bc$ (ур-ние связи), где I - интенсивность сигнала (сила диффузионного тока в полярографии, оптич. плотность в спектрофотометрии и т. д.), c - концентрация, a и b - постоянные, причем во мн. случаях $a = 0$ (спектрофотометрия, полярография и др.). В ряде физико-химических методов анализа ур-ние связи установлено теоретически, напр. закон Бугера-Ламберта-Бера (фотометрический анализ), ур-ние Ильковича (вольтамперометрия).

Численные значения констант в ур-нии связи определяют экспериментально с помощью стандартных образцов, стандартных р-ров и т.д. Только в кулонометрии, основанной на законе Фарадея, не требуется определение констант.

Наиб. распространение в практике получили след. методы определения констант ур-ния связи или, что то же самое, методы количеств, анализа с помощью физ.-хим.

измерений:

1) Метод градуировочного графика. Измеряют интенсивность аналит. сигнала у неск. стандартных образцов или стандартных р-ров и строят градуировочный график в координатах $I = f(c)$ или $I = f(lgc)$, где c - концентрация компонента в стандартном р-ре или стандартном образце. В тех же условиях измеряют интенсивность сигнала у анализируемой пробы и по градуировочному графику находят концентрацию.

2) Метод молярного св-ва применяют в тех случаях, когда ур-ние связи $I = bc$ соблюдается достаточно строго. Измеряют аналит. сигнал у неск. стандартных образцов или р-ров и рассчитывают $b = I_{ст} / c_{ст}$; если $c_{ст}$ измеряется в моль/л, то b - молярное св-во. В тех же условиях измеряют интенсивность сигнала у анализируемой пробы I_x и по соотношению $c_x = I_x / b$ или $c_x = c_{ст} I_x / I_{ст}$ рассчитывают концентрацию.

3) Метод добавок. Измеряют интенсивность аналит. сигнала пробы I_x , а затем интенсивность сигнала пробы с известной добавкой стандартного р-ра $I_{x+ст}$. Концентрацию в-ва в пробе рассчитывают по соотношению $c_x = c_{ст} I_x / (I_{x+ст} - I_x)$.

Методы титрования. Измеряют интенсивность аналит. сигнала I в зависимости от объема V добавленного титранта. По кривой титрования $I=f(V)$ находят точку эквивалентности и рассчитывают результат по обычным ф-лам титриметрич. анализа (см. Титриметрия).

Физико-химические методы анализа часто используют при определении низких содержаний (порядка 10⁻³% и менее), где-классич. хим. методы анализа обычно неприменимы. В области средних и высоких концентраций хим. и физико-химические методы анализа успешно конкурируют между собой, взаимно дополняя друг друга. Физико-химические методы анализа развиваются в направлении поиска новых хим.-аналит. св-в в-ва, увеличения точности анализа, конструирования новых прецизионных аналит. приборов, совершенствования существующих методик и автоматизации анализа. Интенсивно развивается в последнее время проточно-инжекционный анализ - один из наиб. универсальных вариантов автоматизир. анализа, основанный на дискретном введении микрообъемов анализируемого р-ра в поток жидкого носителя с реагентом и последующего детектирования смеси тем или иным физ.-хим. методом.

Деление аналит. методов на физ., хим. и физ.-хим. весьма условно. Часто к физико-химическим методам анализа относят, напр., ядерно-физ. методы. В последнее время наметилась тенденция делить методы анализа на хим., физ. и биол.- вовсе без физ.-химических.

Глава 1: Физико-химические методы анализа.

1. Оптические методы, основанные на светопоглощении.

Из ФХМА фотометрические методы наиболее распространены вследствие сравнительной простоты оборудования, высокой чувствительности и возможности использования для определения почти всех элементов как при больших концентрациях (20-30 %), так и микроколичеств (10^{-3} - 10^{-4} %).

Общая схема фотометрических исследований такова: немонохроматизированное или монохроматизированное (т.е. с одной длиной волны) излучение направляют на пробу, помещенную в кювету (т.е. стаканчик из кварцевого стекла с параллельными стенками и строго определенным расстоянием между ними (l)) определенной толщины, в которой происходит поглощение падающего света.

Интенсивность света, прошедшего через окрашенный раствор (I), отличается от интенсивности света, прошедшего через растворитель I_0 на величину поглощения света окрашенным раствором (рис. 2.5.1). Потери при отражении и рассеянии будут практически одни и те же при прохождении обоих пучков, так как форма и материал обеих кювет одинаковы, и они содержат один и тот же растворитель. Величину называют пропусканием (коэффициентом пропускания) или прозрачностью раствора. Взятый с обратным знаком логарифм T называют светопоглощением, поглощением или абсорбционностью (A).

Обозначение A соответствует первой букве в названии этой величины (ранее которую называли оптической плотностью и обозначали D).

Уменьшение интенсивности света при прохождении через окрашенный раствор подчиняется закону Бугера-Ламберта-Бера:

;
;
.

Связь интенсивности светопоглощения (A) с концентрацией (c) определяемого компонента называют также основным законом фотометрии.

Молярный коэффициент поглощения - светопоглощение при $c=1$ моль/л и $l=1$ см зависит от падающего света, природы растворенного вещества, температуры раствора и не зависит от объема раствора, толщины поглощающего слоя l , концентрации вещества c и интенсивности освещения. Поэтому является мерой поглощательной способности вещества при данной длине волны и характеристикой чувствительности фотометрического анализа - чем больше, тем больше чувствительность.

Если раствор подчиняется основному закону фотометрии, что является необходимым условием для ряда фотометрических методов, то зависимость - линейная, характеризующаяся прямой, исходящей из начала координат, если нет, то прямолинейность нарушается. Поэтому перед фотометрическим определением выявляют пределы концентраций, для которых применим закон Бугера-Ламберта-Бера. В соответствии с этим выбирают и фотометрический метод. Например, выполнение этого закона не обязательно для некоторых вариантов колориметрического метода.

Для обеспечения максимальной чувствительности метода в фотометрии строят так

называемые "спектры поглощения вещества", т.е. графики зависимости ϵ при 1 моль/л и $d=10$ мм. Спектр поглощения каждого вещества графически представляет собой сложную кривую (рис. 2.5.2). Каждая полоса поглощения (пик на кривой)

Рис. 2.5.2. Спектр поглощения раствора.

Имеет в максимуме определенное значение. Измерения следует проводить в участках спектра, отвечающих максимальному значению величины. Измерения при максимальном значении достигается монохроматизацией падающего светового потока, т.е. выделением из сплошного спектра узкого участка. Чем больше монохроматизация, тем точнее можно измерить ϵ , следовательно, тем точнее можно определить концентрацию вещества. Выбор в качестве монохроматора светофильтра основан на следующей зависимости спектров пропускания и поглощения: минимум спектра пропускания (максимум спектра поглощения) определяемого вещества должен совпадать с максимумом пропускания (минимумом поглощения) светофильтра.

Если спектральная характеристика анализируемого раствора неизвестна, то светофильтр выбирают по дополнительному цвету к окраске раствора. Более совершенна монохроматизация с помощью призм и дифракционных решеток. В фотометрии могут быть использованы все способы определения концентрации, изложенные в главе 2.1. В визуальной колориметрии в основном используют три метода: стандартных серий, колориметрического титрования и уравнивания. При этом два первых метода не требуют соблюдения основного закона фотометрии.

1.1 Рефрактометрия.

РЕФРАКТОМЕТРИЯ (от лат. refractus- преломленный и греч. metreo- измеряю), метод исследования в-в, основанный на определении показателя преломления (коэф. рефракции) и нек-рых его ф-ций (см. Рефракция молярная). Применяется для идентификации хим. соединений, количеств. и структурного анализа, определения физ.-хим. параметров в-в.

Показатель преломления n -отношение скоростей света в граничащих средах. Для жидкостей и твердых тел n определяют, как правило, относительно воздуха, для газов -относительно вакуума. Значения n зависят от длины волны λ света и t -ры, к-рые указывают соотв. в подстрочном и надстрочном индексах, напр.-показатель преломления при 20 °С для D-линии спектра натрия (λ 589 нм). Часто используют также линии С и F спектра водорода (λ соотв. 656 и 486 нм). В случае газов необходимо учитывать зависимость n от давления (указывать его или приводить

данные к нормальному давлению). Анизотропные тела-одно- и двухосные кристаллы-характеризуются соотв. двумя экстремальными или тремя значениями n . Обычно n жидких и твердых тел определяют с точностью до 0,0001 на рефрактометрах, в к-рых измеряют предельные углы полного внутр. отражения; при этом нет необходимости придавать образцу строго определенную геом. форму. Наиб. распространены рефрактометры с призменными блоками и компенсаторами дисперсии Аббе, позволяющие определять n_D в "белом" свете по шкале или цифровому индикатору. Макс. точность абс. измерений (10⁻¹⁰) достигается на гониометрах с помощью методов отклонения лучей призмой из исследуемого материала. Для измерения n газов наиб. удобны интерференц. методы; портативные ("шахтные") интерферометры выпускают большими сериями для контроля содержания СН₄ в воздухе рудников, обнаружения утечки и скопления его в сетях бытового газоснабжения. Интерферометры используют также для точного (до 10⁻⁷) определения разностей n р-ров. Для этой же цели служат дифференц. рефрактометры, основанные на отклонении лучей системой двух-трех полых призм. При идентификации минералов n мелких крупинок (порошков) определяют иммерсионным методом, погружая крупинки в капли иммерсионных жидкостей с известными n и наблюдая в микроскоп (иногда при нагр. или изменении длины волны света) момент совпадения n . Обратный вариант иммерсионного метода-идентификация расплавов орг. в-в с помощью микроскопа и набора стеклянных порошков с известными n (метод Кофлера)-получил распространение при анализе лек. препаратов.

Автоматич. рефрактометры для непрерывной регистрации n в потоках жидкостей используют при контроле технол. процессов и автоматич. управлении ими, в лабораториях-для контроля ректификации и как универсальные детекторы жидкостных хроматографов.

Из ф-ций n , используемых в химии, наиб. значение имеют: ф-ция Лоренца-Лоренца, производная n по концентрации растворенных в-в (инкремент n) и дисперсионные ф-лы, включающие разности показателей преломления для двух длин волн.

Инкременты n используют в жидкостной хроматографии и при определении мол. массы полимеров методом рассеяния света. Средняя дисперсия $n_F - n_C$, частные дисперсии $(n_{D1} - n_{D2}) / (n_{D3} - n_{D4})$ и число Аббе $(n_D - 1) / (n_F - n_C)$ служат важнейшими характеристиками оптич. материалов. Относит. дисперсия $(n_F - n_C) \cdot 10^3 / (n_D - 1)$ и родственные ей ф-ции применяют для групповой идентификации углеводородов и анализа нефтяных фракций.

1.2 Поляриметрия.

Поляриметрия - методы исследования излучения, основанные на измерении:

- степени поляризации излучения (света, радиоволн)
- оптической активности веществ или их растворов

Поляриметрия используется для исследования излучений, а также в аналитической и структурной химии.

Оптическая активность веществ очень чувствительна к изменениям пространственной структуры молекул и к межмолекулярному взаимодействию.

Поляризуемость атомов, ионов и молекул определяет степень межмолекулярного взаимодействия и его влияние на оптическую активность среды. Поляриметрия даёт ценную информацию о природе заместителей в органических молекулах, о строении комплексных неорганических соединений.

С помощью оптических поляриметров определяют величину вращения плоскости поляризации света при прохождении его через оптически-активные среды (твёрдые вещества или растворы).

Поляриметрия широко применяется в аналитической химии для быстрого измерения концентрации оптически-активных веществ (см. Сахариметрия), для идентификации эфирных масел и в других исследованиях.

- Величина оптического вращения в растворах зависит от их концентрации и специфических свойств оптически-активных веществ.
- Измерение вращательной дисперсии света (спектрополяриметрия, определение угла вращения при изменении длины волны света позволяет изучать строение веществ

Поляриметрия - оптич. методы исследования сред с естественной или наведённой магн. полем оптической активностью, основанные на измерениях величины вращения плоскости поляризации света с помощью поляриметров и спектрополяриметров. Поляри-метрич. и спектрополяриметрич. исследования сред с естеств. оптич. активностью используются для измерения концентрации оптически активных молекул в растворах (см. Сахариметрия), для изучения структуры молекул и кристаллов, межмолекулярных взаимодействий, идентификации электронных переходов в спектрах поглощения оптически активных систем, определения симметрии ближайшего окружения молекул в жидкости или в твёрдом теле и т. д.

2 Электрохимические методы.

Электрохимические методы анализа, 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. Электрохимические методы анализа делятся на пять основных групп: потенциометрию, вольтамперометрию, кулонометрию, кондуктометрию и диэлектрометрию.

Потенциометрия объединяет методы, основанные на измерении эдс обратимых электрохимических цепей, когда потенциал рабочего электрода близок к равновесному значению (см. Электродный потенциал). Потенциометрия включает редоксметрию (см. Оксидиметрия), ионометрию и потенциометрическое титрование.

Вольтамперометрия основана на исследовании зависимости тока поляризации от напряжения, прикладываемого к электрохимической ячейке, когда потенциал рабочего электрода значительно отличается от равновесного значения (см. Поляризация электрохимическая). По разнообразию методов вольтамперометрия -- самая многочисленная группа из всех электрохимических методов анализа, широко используемая для определения веществ в растворах и расплавах (например, полярография, амперометрия).

Кулонометрия объединяет методы анализа, основанные на измерении количества вещества, выделяющегося на электроде в процессе электрохимической реакции в соответствии с Фарадея законами. При кулонометрии потенциал рабочего электрода отличается от равновесного значения. Различают потенциостатическую и гальваностатическую кулонометрию, причём последняя включает прямой и инверсионный методы, электроанализ и кулонометрическое титрование.

К кондуктометрии относятся методы, в которых измеряют электропроводность электролитов (водных и неводных растворов, коллоидных систем, расплавов, твёрдых веществ). Кондуктометрический анализ основан на изменении концентрации вещества или химического состава среды в межэлектродном пространстве; он не связан с потенциалом электрода, который обычно близок к равновесному значению. Кондуктометрия включает прямые методы анализа (используемые, например, в солемерах) и косвенные (например, в газовом анализе) с применением постоянного или переменного тока (низкой и высокой частоты), а также хронокондуктометрию, низкочастотное и высокочастотное титрование.

Диэлектрометрия объединяет методы анализа, основанные на измерении диэлектрической проницаемости вещества, обусловленной ориентацией в электрическом поле частиц (молекул, ионов), обладающих дипольным моментом. Методы диэлектрометрии применяют для контроля чистоты диэлектриков, например для определения малых количеств влаги. Диэлектрометрическое титрование используют для анализа растворов.

2.1 Потенциометрия.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ (от лат. *potentia*-сила, мощность и греч. *metreo*- измеряю), электрохим. метод исследования и анализа в-в, основанный на зависимости равновесного электродного потенциала E от термодинамич. активности а компонентов электрохим. р-ции: $\nu_A A + \nu_B B + \dots + \nu_e nM + \nu_P P$ Эта зависимость описывается Нернста уравнением

где E^0 стандартный потенциал, R -газовая постоянная, T -абс. т-ра, F -постоянная Фарадея, n -число электронов, участвующих в р-ции, $\nu_A, \nu_B, \dots, \nu_P, \nu_e$...-стехиометрич. коэф. при компонентах р-ции A, B, \dots, M, P (ν -рыми м.б. ионы и молекулы в жидкой, твердой или газовой фазе). Активности твердых и газообразных компонентов и р-рителей принимают за единицу.

При потенциометрич. измерениях составляют гальванич. элемент с индикаторным электродом (см. Электроды в электрохимии), потенциал которого зависит от активности хотя бы одного из компонентов электрохим. р-ции, и электродом сравнения и измеряют электродвижущую силу (эдс) этого элемента (см. Электрохимические цепи).

В потенциометрии используют гальванич. элементы без переноса, когда оба электрода помещают в один и тот же исследуемый р-р, и с переносом, когда электроды находятся в разных р-рах, имеющих между собой электролитич. контакт. Последний осуществляют таким образом, что р-ры могут смешиваться друг с другом только путем диффузии. Обычно их разделяют пористой керамической или пластмассовой перегородкой или прочно пришлифованной стеклянной муфтой.

Элементы без переноса используют в осн. для измерения констант равновесия хим. р-ций, констант диссоциации электролитов, констант устойчивости комплексных соед., производений р-римости, стандартных электродных потенциалов, а также активностей и коэф. активности ионов. Элементы с переносом используют для определения "кажущихся" констант равновесия (поскольку при этом не учитывают жидкостной потенциал), активностей и коэф. активности ионов, а также в потенциометрич. методах анализа.

Среди этих методов различают прямую потенциометрию и потенциометрич. титрование. Прямая потенциометрия применяется для непо-средств. определения а ионов (напр., Ag^+ в р-ре AgNO_3) по значению E соответствующего индикаторного электрода (напр., серебряного); при этом электродный процесс должен быть обратимым. Исторически первыми методами прямой потенциометрии были способы определения водородного показателя рН (см. рН-Метрия). Появление мембранных ионоселективных электродов привело к возникновению ионометрии (рХ-мет-рии), где $\text{pX} = -\lg a_X$, a_X -активность компонента X элект-рохим. р-ции. Иногда рН-метрию рассматривают как частный случай ионометрии. Градуировка шкал приборов потенциометров по значениям рХ затруднена из-за отсутствия соответствующих стандартов. Поэтому при использовании ионоселективных электродов активности (концентрации) ионов определяют, как правило, с помощью градуировоч-ного графика или методом добавок. Применение таких электродов в неводных р-рах ограничено из-за неустойчивости их корпуса и мембраны к действию орг. растворителей.

К прямой потенциометрии относится также редоксметрия - измерение стандартных и реальных окислит.-восстановит. потенциалов и констант равновесия окислит.-восстановит. р-ций. Окислит.-восстановит. потенциал зависит от активностей окисленной (O и восстановленной (авос) форм в-ва. Редокс-метрию применяют также для определения концентрации ионов в р-рах. Методом прямой потенциометрии с использованием металлич. электродов изучают механизм и кинетику р-ций осаждения и комплексообразования.

Прямая потенциометрия обладает важными достоинствами. В процессе измерений состав анализируемого р-ра не меняется. При этом, как правило, не требуется предварит. отделения определяемого в-ва. Метод можно легко автоматизировать, что позволяет использовать его для непрерывного контроля технол. процессов. Более распространены методы потенциометрич. титрования, с помощью к-рых определяют широкий круг в-в в водных и неводных средах. В этих методах регистрируют изменение потенциала индикаторного электрода в процессе титрования исследуемого р-ра стандартным р-ром реагента (см. Титриметрия) в зависимости от объема последнего. Потенциометрич. титрование проводят с использованием разл. р-ций: кислотно-основного и окислит.-восстановит. взаимодействий, осаждения и комплексообразования. В методах кислотно-основного титрования в качестве индикаторного можно использовать любой электрод, обратимый к ионам H^+ (водородный, хингидронный, сурьмяный, стеклянный); наиб. распространен стеклянный электрод. Окис-лит.-восстановит. титрование проводят с

электродами из благородных металлов (чаще всего с платиновым). В методах осадительного и комплексометрич. титрования индикаторный (ионоселективный или металлич.) электрод должен быть обратимым относительно одного из ионов, участвующих в р-ции. Вблизи точки эквивалентности наблюдается резкое изменение (скачок) электродного потенциала E , обусловленное заменой одной электрохим. р-ции другой с соответствующим изменением E_0 . Напр., при титровании ионов Cl^- р-ром $AgNO_3$ с серебряным индикаторным электродом до точки эквивалентности при избытке ионов Cl^- потенциал электрода определяется р-цией $AgCl + eAg + Cl^- \rightleftharpoons E = 0,222 - 0,059 \lg a_{Cl^-}$, а после точки эквивалентности при избытке ионов Ag^+ р-цией $Ag^+ + eAg \rightleftharpoons E = 0,799 + 0,059 \lg A_{Ag^+}$

Потенциометрич. титрование имеет ряд преимуществ по сравнению с титриметрич. методами, в к-рых применяют химические индикаторы: объективность и точность в установлении конечной точки титрования, низкая граница определяемых концентраций, возможность титрования мутных и окрашенных р-ров, возможность дифференцированного (раздельного) определения компонентов смесей из одной порции р-ра, если соответствующие E_0 достаточно различаются. Потенциометрич. титрование можно проводить автоматически до заданного значения потенциала, кривые титрования записывают как в интегральной, так и в дифференц. форме. По этим кривым можно определять "кажущиеся" константы равновесия разл. процессов. Для определения компонентов обратимых систем, когда на электродах устанавливаются равновесные значения потенциалов, потенциометрич. титрование проводят при силе тока $I = 0$. В случае необратимых электродных процессов исследуемый р-р титруют с одним или двумя поляризованными электродами, т.е. при контролируемой силе тока $I \neq 0$. В этом случае E устанавливается быстро и расширяется круг используемых титрантов и определяемых соединений. Потенциометрич. методы анализа широко используют для автоматизации контроля технол. процессов в хим., нефтехим., пищ. и др. отраслях пром-сти, в медицине, биологии, геологии, а также при контроле загрязнений окружающей среды.

2.2 Ионметрия.

ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ, электрохим. электроды, равновесный потенциал к-рых в р-ре электролита, содержащем определенные ионы, обратимо и избирательно зависит от концентрации этих ионов. На этом основании ионоселективные электроды используют для определения концентрации (активности) разл. ионов в р-ре, а также для анализа и контроля процессов, протекающие к-рых сопровождается изменением ионного состава р-ров. Разработка и применение ионоселективных электродов для определения разл. ионов - осн. задача ионметрии (см. также Потенциометрия). В большинстве случаев ионоселективный электрод представляет собой устройство, осн. элементом к-рого является мембрана, проницаемая только для определенного иона. Между р-рами электролитов, разделенных мембраной, устанавливается стабильная разность потенциалов, к-рая алгебраически складывается из двух межфазных скачков потенциала и диффузионного потенциала, возникающего внутри мембраны (см. Мембранный потенциал). Измерение концентрации определяемого иона в принципе возможно по

значению эдс гальванич. элемента, составленного из находящихся в контакте исследуемого и стандартного р-ров, в каждый из к-рых погружены идентичные ионоселективные электроды, избирательно чувствительные к определяемому иону; концентрация этого иона в стандартном р-ре c_0 точно известна. Для практич. измерений гальванич. элемент составляют из ионоселективного электрода и электрода сравнения (напр., хлоросеребряного), к-рые сначала погружают в стандартный, а затем в исследуемый р-р; разность соответствующих эдс равна E . Состав стандартного р-ра должен быть по возможности близок к составу измеряемого. Искомую концентрацию c вычисляют по ур-нию:

$$\lg c = \frac{zE}{RT} + \lg c_0,$$

где z - зарядовое число иона, R - изотермич. постоянная (при 25 °С она равна 58,5 мВ). Различают ионоселективные электроды с твердыми, жидкими и пленочными мембранами. Твердые мембраны создают на основе металлич. систем типа Ag-AgCl, Hg-Hg₂Cl₂, ионообменных смол, стекол разл. состава, моно- и поликристаллов труднорастворимых в воде солей. Селективность кристаллич. ионоселективных электродов определяется способностью ионов под действием электрич. поля перемещаться в кристаллич. решетке по дефектам

2.3 Полярография.

Полярография -- один из важнейших электрохимических методов анализа и исследования. Предложен Я. Гейровским в 1922 г. Измеряют предельный ток, величина которого пропорциональна концентрации определяемого вещества. Величину предельного тока находят по кривой зависимости силы тока от приложенного напряжения (такая кривая называется полярограммой). Для получения полярограммы нужно, чтобы поверхность катода была значительно меньше поверхности анода. Полярография применяется для количественного определения ряда ионов (кадмий, цинк, свинец и др.), некоторых органических веществ.

ПОЛЯРОГРАФИЯ, разновидность вольтамперометрии с использованием индикаторного микроэлектрода из жидкого металла. пов-сть которого периодически или непрерывно обновляется. При этом не происходит длительного накопления продуктов электролиза на пов-сти раздела электрод-раствор в электролитич. ячейке. Индикаторным электродом в полярография служит чаще всего ртутный капающий электрод. Используют также капающие электроды из жидких амальгам и расплавов, струйчатые электроды из жидких металлов, многокапельные электроды, в которых жидкий металл или расплав продавливают через диски из пористого стекла, и др. В соответствии с рекомендациями ИЮПАК различают неск. вариантов полярография: постоянно-токовая полярография (исследует зависимость тока I от потенциала E индикаторного микроэлектрода), осциллополярография (зависимость dE/dt от t при заданном $I(t)$, где t - время), полярография с разверткой I (зависимость E от I), разностная полярография (зависимость разности токов в двух ячейках от E), полярография с однократной или многократной разверткой E за время жизни каждой капли, циклическая полярография с треугольной разверткой E , полярография со ступенчатой разверткой E , разл. виды переменноточковой и

импульсной полярография и др. На полярограммах, регистрируемых в полярография при использовании капающих индикаторных электродов, наблюдаются осцилляции I , пропорциональные величине I . Эти осцилляции связаны с постепенным увеличением пов-сти капли и ее периодич. обрывами. Для сглаживания осцилляции используют регистрирующие приборы (гальванометры) с большой константой времени, демпфирование, например, с помощью RC-цепочек (электрич. цепей, состоящих из резисторов и конденсаторов), или стробирование, т. е. запись тока в течение непродолжит. интервала жизни каждой капли, причем ток поддерживают неизменным до аналогичных измерений на следующей капле. Постояннотоковую полярография со стробированием называют таст-полярографией. Среднее значение I зависит от периода капания, который меняется с изменением E . Чтобы период капания в растворе данного состава поддерживать постоянным, каплю обрывают, например припаянной к концу капилляра лопаточкой или ударами электромагн. молоточка. Такой принудит. обрыв капли часто сочетают со стробированием. При малых периодах капания (менее 0,5 с) в случае электродов с принудит. обрывом капель очень велика емкостная составляющая тока, обусловленная зарядением двойного электрич. слоя у пов-сти свежезародившейся капли; это позволяет изучать адсорбцию орг. веществ на капающем электроде. Области применения полярография и используемая в этом методе аппаратура такие же, как в вольтамперометрии. Особая область использования полярография-исследование и анализ металлич. расплавов и амальгам (в т. наз. амальгамной полярография, т.е. в полярография с капающими амальгамными индикаторными электродами). Широко используется полярография в орг. химии для анализа и изучения реакц. способности индивидуальных веществ, а также для установления механизма электродных процессов, выявления возможности осуществления электросинтеза и нахождения оптим. условий его проведения. Потенциал полуволны $E_{1/2}$ в случае обратимых электрохим. процессов близок к термо-динамич. окислит.-восстановит. потенциалу системы; для необратимых процессов, когда скорость электрохим. стадии мала, $E_{1/2}$ определяется величиной стандартной константы скорости переноса электрона, которая в определенных условиях хорошо коррелируется с константами скорости хим. реакций этих веществ и с их термодинамич. характеристиками (см. Корреляционные соотношения). На значения $E_{1/2}$ необратимых электродных процессов существ. влияние оказывает строение двойного электрич. слоя. Предельный (или максимальный) ток в полярография может определяться не только диффузией веществ к электроду, но и скоростью образования электрохимически активного вещества в результате хим. реакции. Такой ток называют кинетическим. Он м. б. объемным, если реакция протекает в приэлектродном пространстве, или поверхностным, если в реакции участвует хотя бы одно вещество, адсорбированное на пов-сти электрода. Если электрохимически активная форма регенерируется в результате хим. превращений из продукта электродной реакции, то такие процессы называют каталитическими. Изучение кинетич. и каталитич. волн в полярография позволяет определять константы скорости быстрых хим. реакций, например взаимод. анионов кислот с ионами H_3O^+ , комплексообразования, окисления.

3. Методы основанные на поглощении электромагнитного излучения.

3.1 Спектрофотометрия в ИК спектре.

В ИК области проявляются переходы между колебат. и вращат. уровнями (см. Колебательные спектры, Вращательные спектры). Среди частот колебаний молекул выделяют т. наз. характеристические, к-рые практически постоянны по величине и всегда проявляются в спектрах хим. соед., содержащих определенные функц. группы (вследствие чего эти частоты иногда называют групповыми; см. табл. на форзаце 2-го тома). Теория колебаний сложных молекул позволяет расчетным путем предсказать колебат. спектр соединений, т. е. определить частоты и интенсивности полос поглощения.

Колебат. спектры молекул чувствительны не только к изменению состава и структуры (т.е. симметрии) молекул, но и к изменению разл. физ. и хим. факторов, напр. изменению агрегатного состояния в-ва, т-ры, природы р-рителя, концентрации исследуемого в-ва в р-ре, разл. взаимодей. между молекулами в-ва (ассоциация, полимеризация, образование водородной связи, комплексных соед., адсорбция и т. п.). Поэтому ИК спектры широко используют для исследования, качеств. и количеств. анализа разнообразных в-в.

В ближней ИК области (10000-4000 см⁻¹, или 1-2,5 мкм), где расположены обертоны и составные частоты осн. колебаний молекул, полосы поглощения имеют интенсивность в 10²-10³ раз меньше, чем в средней ИК области (4000-200 см⁻¹). Это упрощает подготовку образцов, т.к. толщина поглощающего слоя м. б. достаточно большой (до неск. мм и более). Эксперим. техника для работы в этой области относительно проста. Однако чувствительность и селективность определения отдельных соед. невелики. Тем не менее высокое отношение сигнал:шум (до 10⁵) создает хорошие условия для количеств. анализа при содержании определяемого соед. ок. 1% и выше. Подобные анализы выполняются за 1 мин. В дальней ИК области (200-5 см⁻¹) могут наблюдаться чисто вращат. переходы.

Интенсивность полосы поглощения молекулы определяется вероятностью соответствующего электронного (или колебательного) перехода. Для характеристики интенсивности полосы служит молярный коэф. поглощения ϵ (см. Абсорбционная спектроскопия), определяемый, согласно закону Бугера-Ламберта-Бера, как $\epsilon = A/C \cdot l$, где $A = -\lg T = -\lg(I/I_0)$, T -пропускание, I_0 и I -интенсивности соотв. падающего и прошедшего через в-во излучения, C -молярная концентрация в-ва, поглощающего излучение, l -толщина поглощающего слоя (кюветы), в см. Обычно $\epsilon < 10^5$, в ИК области $\epsilon < 2 \cdot 10^3$ (л/моль·см). Закон Бугера-Ламберта-Бера лежит в основе количеств. анализа по спектрам поглощения.

Для измерения спектров используют спектральные приборы-спектрофотометры, осн. части к-рого: источник излучения, диспергирующий элемент, кювета с исследуемым в-вом, регистрирующее устройство. В качестве источников излучения применяют дейтериевую (или водородную) лампу (в УФ области) и вольфрамовую лампу накаливания или галогенную лампу (в видимой и ближней ИК областях). Приемниками излучения служат фотоэлектронные умножители (ФЭУ) и фотоэлементы (фоторезисторы на основе PbS). Диспергирующими элементами

прибора являются призмный монохроматор или монохроматор с дифракц. решетками. Спектр получают в графич. форме, а в приборах со встроенной мини-ЭВМ-в графической и цифровой формах. Графически спектр регистрируют в координатах: длина волны (нм) и(или) волновое число (см-1)-пропускание (%) и(или) оптич. плотность. Осн. характеристики спектрофотометров: точность определения длины волны излучения и величины пропускания, разрешающая способность и светосила, время сканирования спектра.

Мини-ЭВМ (или микропроцессоры) осуществляют автоматизир. управление прибором и разл. мат. обработку получаемых эксперим. данных: статистич. обработку результатов измерений, логарифмирование величины пропускания, многократное дифференцирование спектра, интегрирование спектра по разл. программам, разделение перекрывающихся полос, расчет концентраций отдельных компонентов и т. п. Спектрофотометры обычно снабжаются набором приставок для получения спектров отражения, работы с образцами при низких и высоких т-рах, для измерения характеристик источников и приемников излучения и т.п.

Для исследования спектров в ИК области используют обычно спектрофотометры, работающие в интервале от 1,0 до 50 мкм (от 10000 до 200 см-1). Осн. источниками излучения в них являются стержень из карбида кремния (глобар), штифт из смеси оксидов циркония, тория и иттрия (штифт Нернста) и спираль из нихрома.

Приемниками излучения служат термпары (термоэлементы), болометры, разл. модели оптико-акустич. приборов и пироэлектрич. детекторы, напр. на основе дейтерированного триглицинсульфата (ТГС). В спектрофотометрах, сконструированных по "клас-сич." схеме, в качестве диспергирующих элементов применяют призмный монохроматор или монохроматор с дифракц. решетками. С кон. 60-х гг. 20 в. выпускаются ИК фурье-спектрофотометры (см. Фурье-спектроскопия), к-рые обладают уникальными характеристиками: разрешающая способность-до 0,001 см-1, точность определения волнового числа ν -до 10^{-4} см-1 (относит. точность $\Delta\nu/\nu \approx 10^{-8}$), время сканирования спектра может достигать 1 с, отношение сигнал:шум превышает 105. Эти приборы позволяют изучать образцы массой менее 1 нг. К ним также имеются разл. приставки для получения спектров отражения, исследования газов при малых или высоких давлениях, разных т-рах и т. п. Встроенная в прибор мини-ЭВМ управляет прибором, выполняет фурье-преобразования, осуществляет накопление спектров, проводит разл. обработку получаемой информации.

ИК фурье-спектрофотометры могут содержать программы по автоматич. идентификации образца неизвестного состава и определению содержания примесей, напр. в полупроводниковых материалах.

Спектрофотометрию широко применяют для исследования орг. и неорг. в-в, для качеств. и количеств. анализа разл. объектов (в частности, природных), для контроля технол. процессов. Так, разработаны спектрофотометрич. методы определения в р-рах Cu и Rb (пределы обнаружения $3 \cdot 10^{-6}\%$ по массе), Co ($2,5 \cdot 10^{-5}\%$ по массе), Hf и Zr (0,5 мкг/мл); V (0,2 мкг/мл), гликозидов (0,05 мкг), белков (0,2 мкг/мл), тимола (1-2 мкг/мл); в атмосфере можно определить CO, оксиды азота, этилен, O₃, NH₃, CH₄ с

пределами обнаружения ~ 10-7% по массе.

3.2 Спектрофотометрия в УФ спектре.

Спектрофотометрия - метод исследования и анализа веществ, основанный на измерении спектров поглощения в оптической области электромагнитного излучения. Иногда под спектрофотометрией понимают раздел физики, объединяющий спектроскопию (как науку о спектрах электромагн. излучения), фотометрию и спектрометрию (как теорию и практику измерения соотв. интенсивности и длины волны (или частоты) электромагн. излучения). На практике спектрофотометрия часто отождествляют с оптической спектроскопией. По типам изучаемых систем спектрофотометрию обычно делят на молекулярную и атомную. Различают спектрофотометрию в ИК, видимой и УФ областях спектра.

Применение Спектрофотометрии в УФ и видимой областях спектра основано на поглощении электромагнитного излучения соединениями, содержащими хромофорные (напр., C=C, C=C, C=O) и ауксохромные (ОНЗ, ОН, NH₂ и др.) группы. Поглощение излучения в этих областях связано с возбуждением электронов s-, p- и p-орбиталей осн. состояния и переходами молекул в возбужденные состояния.

Применение спектрофотометрии в УФ и видимой областях спектра основано на поглощении электромагн. излучения соединениями, содержащими хромофорные (напр., C=C, C=C, C=O) и ауксохромные (ОНЗ, ОН, NH₂ и др.) группы (см. Цветность органических соединений}. Поглощение излучения в этих областях связано с возбуждением электронов π -, π - и p-орбиталей осн. состояния и переходами молекул в возбужденные состояния: $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ (переходы перечислены в порядке уменьшения энергии, необходимой для их осуществления; см. также Молекулярные спектры). Переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ находятся в далекой УФ области, напр. у парафинов при ~ 120 нм. Переходы $n \rightarrow \pi^*$ наблюдаются в УФ области; напр., орг. соед., содержащие p-электроны, локализованные на орбиталях атомов O, N, Hal, S, имеют Полосы поглощения при длине волны ок. 200 нм. Линии, соответствующие переходам $\pi \rightarrow \pi^*$, напр., в спектрах гетероциклич. соединений проявляются в области ок. 250-300 нм и имеют большую интенсивность. Полосы поглощения, соответствующие переходам $n \rightarrow \pi^*$, находятся в ближней УФ и видимой областях спектра; они характерны для соед., в молекулах которых имеются такие хромофорные группы, как C=O, C=S, N=N. Так, насыщ. альдегиды и кетоны имеют максимумы поглощения при длине волны ок. 285 нм. Переходы типа $n \rightarrow \pi^*$ часто оказываются запрещенными, и соответствующие полосы поглощения обладают очень малой интенсивностью.

Переходы типа $\pi \rightarrow \pi^*$ могут сопровождаться переходом электрона с орбитали, локализованной гл. обр. на одной группе (напр., C=C), на орбиталь, локализованную на др. группе (напр., C=O). Такие переходы сопровождаются переносом электрона с одного атома на другой и соответствующие спектры наз. спектрами с переносом заряда. Последние характерны для разл. комплексов (напр., арома-тич. соединений с галогенами), интенсивно поглощающих в видимой и УФ областях.

Для ионов переходных металлов и их комплексных соед. характерны переходы с участием d-электронов, а для РЗЭ и актиноидов-переходы с участием f-электронов. Соответствующие соед. в р-ре бывают интенсивно окрашенными, причем окраска

(спектр поглощения) зависит от степени окисления катиона и устойчивости комплексного соединения. Поэтому спектрофотометрию широко используют при исследовании и анализе комплексных соед. металлов.

3.3 Фотометрия.

Фотометрия (родительный падеж греч. photos -- свет и греч. metreo -- измеряю) -- общая для всех разделов прикладной оптики научная дисциплина, на основании которой производятся количественные измерения энергетических характеристик поля излучения.

В основе фотометрии как науки лежит разработанная А. Гершуном теория светового поля [1], [2].

На практике положения теории светового поля реализуются инженерной дисциплиной -- Светотехникой.[3]

Первый из законов фотометрии -- закон обратных квадратов -- был сформулирован Иоганном Кеплером в 1604 году.

(1) Где:

- E -- освещённость
- -- расстояние от источника до объекта
- -- сила света точечного источника
- -- угол падения лучей относительно нормали к поверхности.

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).

Использование термина «свет» применительно к описанию поля излучения в любой области спектрального диапазона оптического излучения, а не только в видимой его области, в настоящее время является общепризнанным («скорость света», «луч света»)

Указание на применение в каждом конкретном случае энергетических или световых единиц устраняет все поводы к добросовестным недоразумениям. Иными словами Фотометрия -- раздел оптики, в котором исследуются энергетические характеристики света при его испускании, распространении и взаимодействии с телами. Опирается фотометрическими величинами.

В физической оптике интенсивность поля электромагнитного излучения определяется квадратом модуля вектора напряженности электромагнитного поля E, (который является основной рассчитываемой величиной в физической оптике), и характеризуется плотностью поля (нем. Energiedichte) dw:

$$dw = dE / dV = \epsilon \times |E|^2 \quad (2)$$

где dV -- элемент объема в заданной точке пространства, а dE есть энергия поля, заключенного в данном объеме в рассматриваемый момент времени[4]

При этом, ϵ есть диэлектрическая постоянная среды, в которой распространяется излучение.

В оптическом диапазоне спектра частоты электромагнитных колебаний настолько высоки, что непосредственное измерение модуля этого вектора (в отличие от радиотехники) невозможно. Современными техническими средствами

обеспечивается лишь усреднённое значение этой величины в интервале времени, характеризующемся инерционностью приёмника излучения. Эффекты взаимодействия излучения с веществом, в том числе и с приемником излучения, лежащие в основе выработки несущего информацию сигнала, определяются именно поглощенной энергией излучения, а не напряженностью электромагнитного поля. Переход на использование в теоретической оптике энергетических характеристик поля привёл бы к нелинейности уравнений, что лишило бы оснований использование принципа суперпозиции, как базового принципа, позволяющего объяснить многие оптические явления.

Кроме того, уравнения Максвелла, позволяющие вычислить значения E не учитывают в явном виде ни геометрии поля излучения, ни его фотометрических характеристик, и потому современная теория оптических приборов не использует математического аппарата теории Максвелла во всей полноте.[5]

Будучи ориентированной на практику, теория оптических приборов продолжает базироваться на использовании геометрической оптики и закона сохранения энергии.

Существует официально признанная совокупность терминов, описывающих энергетические характеристики поля излучения [6].

3.4 Колориметрия.

Метод заключается в том, что анализируемое вещество с помощью какого либо реагента переводят (количественно) в окрашенное соединение. В начале получают окрашенные растворы стандартных образцов (ГСО или РСО) . Измерение оптической плотности производят на фотоколориметрах, затем строят калибровочный график зависимости интенсивности поглощения окрашенных растворов, от концентрации по которому рассчитывают содержание ЛВ в испытуемых образцах ЛВ или ЛФ.

4. Хроматографические методы.

ХРОМАТОГРАФИЯ, метод разделения, анализа и физ.-хим. исследования в-в. Обычно основана на распределении исследуемого в-ва между двумя фазами - неподвижной и подвижной (элюент). Неподвижная фаза гл. обр. представляет собой сорбент с развитой пов-стью, а подвижная - поток газа (пара, флюида -в-во в сверхкритич. состоянии) или жидкости. Поток подвижной фазы фильтруется через слой сорбента или перемещается вдоль слоя сорбента.

Основные виды хроматографии. В зависимости от агрегатного состояния подвижной фазы различают газовую, флюидную (или сверхкритич. хроматографию с флюидом в качестве элюента; см. Капиллярная хроматография) и жидкостную хроматографию. В качестве неподвижной фазы используют твердые (или твердообразные) тела и жидкости. В соответствии с агрегатным состоянием подвижной и неподвижной фаз различают следующие виды хроматографии: 1) газо-твёрдофазную хроматографию, или газоадсорбционную хроматографию; 2) газо-жидкостную хроматографию (газо-жидко-твёрдофазную); 3) жидко-твёрдофазную хроматографию; 4) жидко-жидкофазную хроматографию; 5) флюидно-твёрдофазную хроматографию; 6) флюидно-жидко-твёрдофазную хроматографию. Строго говоря, газо-жидкостная хроматография пока не реализована, на практике используют только газо-жидко-

твердо-фазную хроматографию (см. Газовая хроматография).

Жидко-жидкофазная хроматография реализована, однако преим. используют жидко-жидко-твердо-фазную хроматографию (неподвижной фазой служит твердый носитель с нанесенной на его пов-сть жидкостью; см. Жидкостная хроматография).

По механизму разделения в-в различают адсорбционную, распределительную, ионообменную, эксклюзионную, аффинную (биоспецифическую), осадочную хроматографию. На практике часто реализуется одновременно неск. механизмов разделения (напр., адсорбционно-распределительный, адсорбционно-эксклюзионный и т. д.).

По геометрии сорбционного слоя неподвижной фазы различают колоночную и плоскостойную хроматографию. К плоскостойной относятся тонкослойная хроматография и бумажная хроматография. В колоночной хроматографии обычно выделяют капиллярную хроматографию, в к-рой сорбент расположен на внутр. стенках колонки, а центр, часть колонки остается незаполненной сорбентом, т.е. открытой для потока элюента (хроматография на открытых капиллярных колонках).