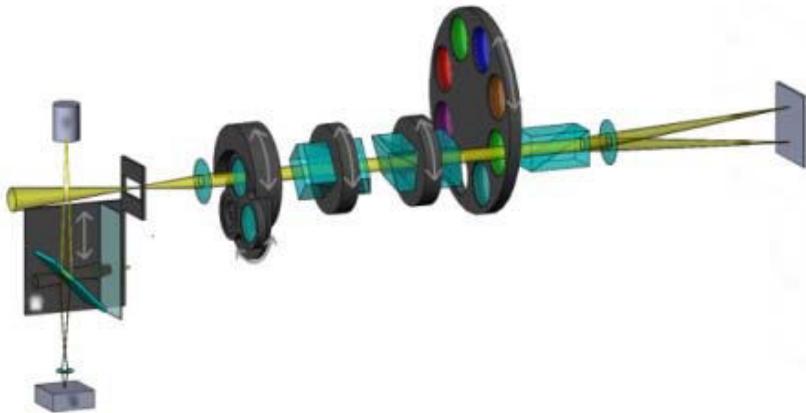




Digitally signed by
Library TUM
Reason: I attest to the
accuracy and integrity
of this document

ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ МОЛДОВЫ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА



КИШИНЭУ 2019

**ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ МОЛДОВЫ
ФАКУЛЬТЕТ ПИЩЕВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
ДЕПАРТАМЕНТ ОЭНОЛОГИИ И ХИМИИ**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
АНАЛИЗА**

**КИШИНЭУ
Изд. “Technica -UTM”
2019**

Данный цикл лекций предназначен для студентов технологических специальностей дневного и заочного отделений факультета Пищевых Производств.

Составлено: Суботин Юрий, доц., к.х.н.
Друцэ Раиса, доц., к.х.н.

Ответственный редактор: Вережан Ана, доц., к.х.н.

Рецензент: Баерле Алексей, доц., к.х.н.

Bun de tipar 30.12.19
Hârtie ofset. Tipar RISO
Coli de tipar 6,75

Formatul hârtiei 60x84 1/16
Tirajul 30 ex.
Comanda nr.114

2004, UTM, Chişinău, bd. Ştefan cel Mare şi Sfânt, 168
Editura "Tehnica-UTM"
2045, Chişinău, str. Studenţilor, 9/9

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Достоинства и недостатки физико-химических методов исследований	8
Оптические методы анализа. Общие сведения	9
Классификация абсорбционных оптических методов	15
ФОТОМЕТРИЯ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ	16
Теоретические основы фотометрии. Закон Бугера-Ламберта-Бера	
Закон Бугера-Ламберта-Бера	17
Основные приемы фотометрических измерений	21
Методы фотометрии	22
Фотоэлектроколориметрия	23
Спектрофотометрия	25
Применение фотометрии	27
РЕФРАКТОМЕТРИЯ	28
Теоретические основы рефрактометрии	
Рефракция света	33
Проведения рефрактометрического анализа	35
Применение рефрактометрии	37
ПОЛЯРИМЕТРИЯ	39
Принцип действия поляриметра	40
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА	42
КОНДУКТОМЕТРИЯ	43
Прямой кондуктометрический метод анализа	47
Кондуктометрическое титрование	50
Аппаратура применяемая в кондуктометрии	54
Применение кондуктометрии	54
КУЛОНОМЕТРИЯ	55
Применение кулонометрии	58
ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ	59
Электродный потенциал	59
Стандартный (нормальный) потенциал	61
Электроды в потенциометрии	63
Стекланный электрод	64
Водородный электрод	67

Каломельный электрод	68
Хлорсеребряный электрод	70
Ионселективные электроды	71
Комбинированные электроды	72
Кривые потенциометрии	73
Прямой потенциометрический метод анализа	76
Потенциометрическое титрование	77
Применение потенциометрии	79
ХРОМАТОГРАФИЯ	80
Общие сведения	
ГАЗОВАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ	85
Теоретические основы газовой хроматографии	86
Принципиальная схема газового хроматографа	90
Основные узлы приборов для хроматографического анализа	92
Методы качественного и количественного анализа в газовой хроматографии	96
Применение газовой хроматографии	99
Жидкостная хроматография	100
Основные величины жидкостной хроматографии	102
ИОНООБМЕННАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ.	103
Теоретические основы метода	
Свойства и состав ионитов	104
Подвижная фаза в ионообменной хроматографии	105
Практическое применение	105
БИБЛИОГРАФИЯ	106

Введение

Химические методы основаны на проведении химических реакций между определяемым веществом и веществом-реагентом. Идентификация вещества в качественном анализе проводится по возможности протекания реакции с данным реагентом, а количественный анализ – по количеству вещества реагента, пошедшего на реакцию.

Физические методы основаны на регистрации какого-либо физического параметра, связанного с наличием или количеством определяемого вещества в анализируемом объекте (спектральной характеристики, электродного потенциала, тока растворения и др.).

Физико-химические методы являются комбинацией физических и химических методов. Например, с помощью химической реакции окрашивают раствор определяемого вещества, а по интенсивности его окраски находят содержание вещества.

Поскольку физические свойства удобнее всего измерять с помощью физических приборов, то физико-химический анализ проводят на различных приборах и называют приборным или инструментальным.

Методы анализа классифицируют по таким их характеристикам как

- ✓ *предел обнаружения,*
- ✓ *диапазон определяемых содержаний,*
- ✓ *экспрессность,*
- ✓ *трудоемкость,*
- ✓ *эффективность,*
- ✓ *разрешающая способность,*
- ✓ *точность, воспроизводимость и надежность получаемых результатов,*
- ✓ *стоимость.*

Предел обнаружения – это наименьшее количество (масса, концентрация) определяемого вещества, при котором вещество уверенно обнаруживается (идентифицируется) данным методом во всех повторных экспериментах. Диапазон определяемых содержаний – это диапазон количеств, выявляемого в ходе анализа вещества, которые можно измерить данным методом. По диапазону

определяемых содержаний выделяют макро-, полумикро-, микро- и ультрамикрометоды:



Рисунок 1. Диапазон определяемых содержаний

Трудоемкость и эффективность метода анализа связывают с содержанием определяемого вещества в анализируемом объекте. Если содержание составляет больше 10%, то вещество называют основой или главными составными частями; 10 - 0,01% – примесями или побочными составными частями; меньше 10^{-2} – 10^{-6} % - следовыми примесями.

Каждым методом анализа выявляется то или иное свойство определяемого вещества, позволяющее его обнаружить и (или) измерить количество. Это свойство называют аналитическим сигналом. Регистрация аналитического сигнала лежит в основе качественного анализа, а на измерении численного значения величины аналитического сигнала базируется количественный анализ.

Величина аналитического сигнала, связанная с количественным содержанием определяемого вещества, называется интенсивностью аналитического сигнала. На практике чаще сталкиваются со случаем одновременной регистрации нескольких аналитических сигналов, принадлежащих разным веществам.

Аналитический сигнал называют разрешимыми, если они могут быть измерены отдельно. Чем лучше разрешимы аналитические сигналы в условиях данного метода, тем лучше его разрешающая способность.

Метод называют селективным, когда каждый компонент анализируемого объекта может быть определен независимо от

других. Чем выше разрешающая способность метода, тем выше его селективность.

Метод считается специфичным по отношению к одному какому-либо компоненту, если аналитический сигнал, полученный с помощью данного метода, превышает по интенсивности аналитический сигнал всех других компонентов.

Экспрессность метода определяется затратами времени на анализ при его использовании. Физические и физико-химические методы быстрее химических, они менее трудоемки и более эффективны, но анализ ими требует применения более дорогой аппаратуры и более высокой квалификации аналитика. Выбор оптимального метода анализа проводят путем последовательного рассмотрения условий аналитической задачи.

При использовании физико-химических методов анализа для получения информации о химическом составе вещества исследуемый образец подвергают воздействию какого-либо вида энергии. В зависимости от вида энергии в веществе происходит изменение энергетического состояния составляющих его частиц (молекул, ионов, атомов), выражающееся в изменении того или иного свойства (например окраски, магнитных свойств и т. п.). Регистрируя изменение этого свойства как аналитический сигнал, получают информацию о качественном и количественном составе исследуемого объекта или о его структуре.

По сравнению с классическими (химическими) методами анализа ФХМА отличаются меньшим пределом обнаружения, временем и трудоёмкостью. ФХМА позволяют проводить анализ на расстоянии, автоматизировать процесс анализа и выполнять его без разрушения образца (недеструктивный анализ). Качественные определения ФХМА проводят путем идентификации веществ по регистрируемым физическим аналитическим сигналам (ток, потенциал, длина волны спектральной линии и др.), характеризующим присутствие вещества в условиях данного ФХМА, что предварительно устанавливают с помощью стандартных образцов.

По способам количественного определения ФХМА различают:

- прямые
- косвенные.

В прямых методах содержание вещества находят непосредственным пересчётом измеренной интенсивности аналитического сигнала в количество (массу, концентрацию) вещества с помощью уравнения связи. В косвенных методах измеренная интенсивность аналитического сигнала используется опосредованным способом, например, для установления конца реакции титрования (как своеобразный индикатор), а количество определяемого вещества, находят с помощью уравнения связи, непосредственно не связанного с названием метода.

Различают безэталонные и эталонные количественные ФХМА. Безэталонные методы основаны на строгих закономерностях, формульное выражение которых позволяет пересчитать интенсивность измеренного аналитического сигнала непосредственно в количестве определяемого вещества с привлечением только табличных величин. В качестве такой закономерности может выступать, например, закон Фарадея, позволяющий по току и времени электролиза рассчитать количество определяемого вещества в растворе при кулонометрическом титровании. Безэталонных методов очень мало, поскольку каждое аналитическое определение представляет собой систему сложных процессов, в которых невозможно теоретически учесть влияние каждого из многочисленных действующих факторов на результат анализа. В связи с этим при анализах пользуются определёнными приёмами, позволяющими экспериментально учесть эти влияния. Наиболее распространённым приёмом является применение эталонов, т. е. образцов веществ или материалов с точно известным содержанием определяемого элемента (или нескольких элементов). При проведении анализа измеряют определяемое вещество исследуемого образца и эталона, сравнивают полученные данные и по известному содержанию элемента в эталоне рассчитывают содержание этого элемента в анализируемом образце. Эталоны могут быть изготовлены промышленным способом (стандартные образцы, стали-нормали) или приготавливаются в лаборатории непосредственно перед проведением анализа (образцы сравнения). Если в качестве стандартных образцов применяют химически чистые вещества (примесей меньше 0,05%), то их называют стандартными веществами.

На практике количественные определения инструментальными методами осуществляют по одному из трёх способов:

- градуировочной функции (стандартных серий),
- стандартов (сравнения) или
- стандартных добавок.

Важнейшими физико-химическими методами анализа являются:

- спектральные и другие оптические методы;
- хроматографические методы;
- электрохимические методы.

Наиболее обширной является группа спектральных и других оптических методов анализа, включающая методы эмиссионной спектроскопии, абсорбционной спектроскопии, люминесценции, рефрактометрии и др. Оптические методы используют связь между анализируемым веществом и его оптическими свойствами.

Хроматография – это метод разделения сложных смесей, основанный на распределении веществ между двумя фазами, одна из которых неподвижна, а другая – поток, движущийся через неподвижную фазу. Хроматография основана на многократном повторении актов сорбции и десорбции веществ при их перемещении в потоке подвижной фазы вдоль неподвижного сорбента. Для хроматографического разделения смесей веществ может быть использован любой механизм сорбции. В группу хроматографических методов анализа входят методы газовой и газожидкостной хроматографии, жидкостной распределительной хроматографии и др.

Электрохимические методы анализа основаны на существовании зависимости между составом анализируемого вещества и его электрохимическими свойствами. Электрохимические методы анализа, основанные на измерении электрической проводимости, потенциалов и других свойств, включают методы кондуктометрии, потенциометрии, полярографии, кулонометрии и др.

Кроме перечисленных физико-химических методов существуют и другие методы инструментального анализа. Масс-спектрометрические методы основаны на определении масс ионизированных атомов, молекул после их разделения в результате комбинированного действия электрических и магнитных полей.

Масс-спектрометр разделяет с помощью электрических и магнитных полей пучки заряженных частиц (обычно ионов) с разным отношением массы частицы к ее заряду e .

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) основан на явлении резонансного поглощения некоторыми атомами, молекулами или радикалами энергии переменного электромагнитного поля радиочастотного диапазона.

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) использует явление резонансного поглощения энергии переменного электромагнитного поля радиочастотного диапазона веществом, находящимся в постоянном магнитном поле, обусловленное магнетизмом атомных ядер. ЯМР основан на существовании у атомного ядра магнитного момента. ЯМР по своей природе подобен ЭПР.

Радиометрические методы основаны на использовании радиоактивных изотопов и измерении радиоактивного излучения.

Достоинства и недостатки физико-химических методов исследований

Физико-химические методы позволяют определять малое содержание компонентов в анализируемых объектах. Они снизили предел обнаружения до 10^{-5} – 10^{-10} % (в зависимости от метода анализа). Химические методы анализа (титриметрический и гравиметрический) не позволяют обнаружить такое количество определяемого компонента. Их предел обнаружения – 10^{-3} %. Физико-химические методы позволяют проводить анализ достаточно быстро. Экспрессность этих методов дает возможность корректировать технологический процесс. Инструментальные методы анализа позволяют автоматизировать сам процесс анализа, а некоторые приборы – проводить анализ на расстоянии. Анализ можно проводить с помощью физико-химических методов без разрушения анализируемого образца и в какой-то определенной точке. Недостатки физико-химических методов анализа заключаются в том, что погрешность анализов составляет 2–5 %, что выше погрешности классических химических методов. Для применения физико-химических методов требуются дорогостоящие приборы, эталоны и стандартные растворы.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Харитонов Ю.Я., Джабаров Д.Н., Григорьева В.Ю. Аналитическая химия. Количественный анализ, физико-химические методы анализа. Практикум. - М.: ГЭОТАР-Медиа, 2012.
2. Александрова Э.А. Аналитическая химия. Теоретические основы и лабораторный практикум. В 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа / Э.А. Александрова. - М.: КолосС, 2011. - 350 с.
3. Алов Н.В. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. В 2-х т. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: Учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования / Н.В. Алов. — М.: ИЦ Академия, 2012. — 768 с.
4. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. – М.: Высш. шк., 1991. – 236 с.
5. Лебедева М.И. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Лекции к курсу. Тамбов, -ТГТУ, 2005. -216 с.