ЛЕКЦИЯ 1. ВВЕДЕНИЕ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Вопросы:

1. Общая характеристика физико-химических методов исследований;
2. Достоинства и недостатки физико-химических методов исследований;
3. Основные приемы, используемые в физико-химических методах анализа.

1. Общая характеристика физико-химических методов исследований

Физико-химические методы анализа основаны на проведении реакций, конец которых определяется с помощью приборов, поэтому эти методы называются также *инструментальными*. Известно несколько десятков физико-химических методов анализа.

Важнейшими физико-химическими методами анализа являются:

1) спектральные и другие оптические методы;

2) хроматографические методы;

3) 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 т к ее заряду **е**.

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.

2. 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.

Достоинством физико-химических методов анализа является использование ЭВМ как для расчета результатов анализа, так и для решения других аналитических вопросов.

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.

3. Основные приемы, используемые в физико-химических методах анализа – это метод прямых измерений и метод титрования (косвенный метод).

В прямых методах используется зависимость физико-химического свойства вещества, называемого *аналитическим сигналом*, от природы анализируемого вещества и его концентрации.

Наибольшее распространение получили следующие методы прямого количественного определения с помощью физико-химических измерений:

1) метод градуировочного графика;

2) метод молярного свойства;

3) метод добавок.

Данные методы основаны на использовании стандартных образцов или стандартных растворов.

Метод градуировочного графика основан на измерении интенсивности аналитического сигнала *I* нескольких стандартных образцов (эталонов) или нескольких стандартных растворов различной концентрации. По полученным данным строят градуировочный график в координатах

$$I = f(c),$$

где с – концентрация определяемого вещества в стандартном образце или стандартном растворе.

Затем, измеряя интенсивность сигнала анализируемой пробы, по градуировочному графику находят концентрацию анализируемого компонента.

Метод молярного свойства основан на измерении аналитического сигнала нескольких стандартных образцов (эталонов) или растворов и расчете молярного свойства:

$$A = I / c,$$

где А – интенсивность аналитического сигнала, пропорциональная 1 моль вещества.

Затем, в тех же условиях измеряют интенсивность сигнала анализируемой пробы и по соотношению $c = I/A$ рассчитывают концентрацию анализируемого вещества.

Метод добавок используется в тех случаях, когда анализируемая проба содержит много иных компонентов, кроме определяемого. В этом методе сначала измеряют интенсивность аналитического сигнала пробы, затем в пробу вводят известный объем стандартного раствора до концентрации $c_{ст}$ и снова измеряют интенсивность сигнала:

$$c_x = c_{ст} \frac{I_x}{I_{x+ст} - I_x},$$

где c_x – концентрация определяемого компонента;

I_X – интенсивность аналитического сигнала пробы;

$Ix+ст$ – интенсивность аналитического сигнала после добавки стандартного раствора.

Во всех трех методах связь интенсивности аналитического сигнала *I* с концентрацией вещества должна выражаться линейным соотношением

$$I = Ac,$$

где А – константа;

с – концентрация.

Строгое соблюдение приведенного выше соотношения должно выдерживаться по крайней мере в области анализируемых концентраций.

Методы титрования. В этих методах анализируемый раствор титруется раствором известной концентрации (титрантом). В ходе титрования изменяется интенсивность аналитического сигнала *I* и строится кривая титрования в координатах *I* – V, где V – объем добавленного титранта, мл.

Точка эквивалентности находится на кривой титрования. Дальнейшие расчеты аналогичны тем, которые проводятся в классическом титриметрическом анализе.

ЛЕКЦИИ 2–4. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Вопросы:

1. **Принципы хроматографического разделения веществ.**
2. **Классификация хроматографических методов анализа по агрегатному состоянию фаз, по механизму разделения, по аппаратурному оформлению, по способу проведения процесса.**
3. **Области применения хроматографических методов.**
4. **Хроматографический пик и его параметры.**
5. **Газовая хроматография: классификация методов.**
6. **Принципиальная схема хроматографа. Неподвижные фазы, подвижные фазы, требования к ним. Детекторы, их классификация.**
7. **Методы жидкостной хроматографии. Особенности хроматографического процесса и аппаратуры.**

ЛЕКЦИИ 5–7. СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Вопросы:

1. **Основы спектроскопических методов анализа.**
2. **Классификация спектроскопических методов.**
3. **Методы атомной спектроскопии. Атомно-эмиссионный анализ. Происхождение спектров испускания. Источники возбуждения и способы регистрации спектров. Качественный и количественный анализ по спектрам испускания. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. Источники излучения, атомизаторы, приемники излучения.**
4. **Методы молекулярной спектроскопии. Классификация методов абсорбционной спектроскопии. Происхождение абсорбционных спектров. Виды молекулярных спектров. Качественный анализ по ИК-спектрам.**
5. **Методы количественного анализа в видимой области: метод градуировочного графика, метод добавок, метод сравнения со стандартом, метод молекулярного свойства, метод дифференциальной фотометрии. Аппаратура для абсорбционной спектроскопии.**
6. **Общая характеристика люминесцентного метода анализа.**
7. **Сущность метода масс-спектрометрии.**
8. **Методы резонансной магнитной спектроскопии.**

ЛЕКЦИИ 8–10. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Вопросы:

1. **Сущность электрохимических методов анализа. Основные понятия: электрохимическая ячейка, индикаторный электрод, электрод сравнения. Электродный процесс, стадии электродного процесса. Классификация электрохимических методов анализа.**
2. **Потенциометрические методы анализа: сущность метода, системы электродов. Требования к индикаторным электродам и электродам сравнения. Потенциометрия с ионселективными электродами (ионометрия), потенциометрическое титрование.**
3. **Кулонометрия. Законы Фарадея. Варианты кулонометрии. Прямая кулонометрия и кулонометрическое титрование. Возможности метода и области применения.**
4. **Вольтамперометрия. Сущность метода. Принципиальная схема установки. Электроды. Качественный и количественный полярографический анализ.**
5. **Кондуктометрия и кондуктометрическое титрование.**