«Оптичні методи технічного аналізу»

План

1. Спектрофотометричний метод
2. Основні закони спектрофотометричного аналізу. Реакції, що використовуються у спектрофотометральному аналізі
3. Органічні реагенти, умови утворення забарвлених комплексів
4. Вибір оптимальних умов утворення роданідного комплексу з вольфрамом та молібденом

**Оптичні методи аналізу** засновані на вимірюванні ефектів взаємодії речовини з електромагнітними хвилями оптичного діапазону в діапазоні від 100 до 10000 нм. Оптичний діапазон підрозділяють на ультрафіолетову - УФ(100-380 нм), видиму - В(380-760 нм) і інфрачервону - ІЧ(760-10000 нм) області.

За типом взаємодії електромагнітних хвиль з речовиною оптичні методи класифікують наступним чином:

- *абсорбційні методи*– які засновані на вимірюванні випромінювання, яке поглинуто речовиною(колориметрія, фотоколориметрія, спектрофотометрія, атомно-абсорбційний аналіз);

- *емісійні методи* – які засновані на вимірюванні інтенсивності світла, яке випромінює речовина(флюорометрія, емісійний спектральний аналіз, полум’яна фотометрія):

- *методи,* які засновані на вимірюванні інтенсивності випромінювання, яке розсіяне*(нефелометрія),*або поглинуто*(турбідиметрія)*суспензією речовин;

- *методи,*які засновані на вимірюванні ефектів поляризаційних взаємодій *(рефрактометрія, інтерферометрія, поляриметрія).*

В оптичних методах аналізу можна вимірювати ефекти взаємодії з електромагнітними хвилями як молекул так і атомів. Тому і методи аналізу розподіляються на молекулярні (флюорометрія, колориметрія, фотоколориметрія, спектрофотометрія) і атомні (емісійний спектральний аналіз, полум’яна фотометрія, атомно-абсорбційний аналіз).

**1. Спектрофотометричний метод**

Однією із задач спектрофотометричного метода є кількісне визначення величин, які характеризують поглинання даною речовиною монохроматичного випромінювання різних довжин хвиль. Ці величини можуть бути використані як для якісної характеристики речовини, так і для кількісного визначення в розчині чи в суміші з іншими речовинами. В зв'язку з поділом електромагнітного спектра по довжині хвилі на певні області можна говорити про спектрофотометрію в інфрачервоній, видимій і ультрафіолетовій області. В ультрафіолетовій і видимій області проявляються електронні спектри молекул, в інфрачервоній області - коливальні спектри.

В сучасних хімічних дослідженнях широко застосовують спектральні методи. Ці методи все більше застосовують в технічному аналізі хіміко-фармацевтичних препаратів, в аптечній практиці. Серед оптичних методів найбільш доступною, а тому і самою поширеною є видима і ультрафіолетова (УФ) спектрофотометрія, яка дозволяє на відносно нескладному обладнанні швидко і точно проводити кількісний аналіз речовин.

Спектрофотометрія у видимій області і УФ-областях дозволяє оцінювати ступінь чистоти речовини, ідентифікувати по спектру різні сполуки, визначити константи дисоціації кислот і основ, досліджувати процеси комплексоноутворення.

Інфрачервоні (ІЧ) спектри дають характеристику речовин. Наявність в ІЧ-спектрах тих чи інших полос поглинання дозволяє розшифровувати структуру речовини.

УФ-спектрофотометричне вимірювання проводять в розчинах. Як розчинники використовують очищену воду, кислоти, луги, спирти (метанол, етанол), деякі інші органічні розчинники. Розчинник не повинен поглинатися в тій чи іншій області спектра, що й аналізуюча речовина. Характер спектра (структура і положення полос поглинання) може змінюватися в різних розчинниках, а також при зміні рН середовища.

Методом УФ-спектрофотометрії використовують для визначення ідентичності, чистоти і кількісного вмісту лікарських препаратів.

Вивчення спектрів поглинання хімічних речовин з різною структурою дало можливість установити, що основними факторами, які обумовлюють поглинання світла, є наявність так званих хромофорів, ненасиченість (подвійні чи потрійні зв'язки), наявність карбонільної, карбоксильної, амідної, азо-, нітрозо-, нітро- та інших функціональних груп. Кожна функціональна група характеризується поглинанням в певній області спектра. Але є ряд факторів (присутність декількох хромофорних груп, вплив розчинника та ін.) приводять до зміщення смуг поглинання в сторону більших довжин хвиль (багатохромне зміщення) або в сторону коротких довжин хвиль (гіпсохромне зміщення). Крім зміщення може спостерігатися ефект збільшення (гіперхромний) чи зменшення (гіпохромний) інтенсивності поглинання.

В зв'язку з цим для ідентифікації речовин по її УФ-спектру застосовують метод порівняння із спектром відомої речовини, одержаний в тих же умовах. Характеристикою спектра поглинання речовини є положення максимумів (мінімумів) поглинання, а також інтенсивність поглинання, що характеризується величиною густини чи питомого показника поглинання при даній довжині хвилі.

Інфрачервоні (коливальні) спектри використовуються для ідентифікації лікарських препаратів. ІЧ-спектри більшості органічних сполук на відміну від УФ-спектрів характеризуються наявністю великою кількістю ліків поглинання. Метод ІЧ-спектроскопії дає можливість одержати найбільш повну інформацію про будову і склад аналізуємої речовини, яка дозволяє ідентифікувати дуже близькі по структурі сполуки. Метод інфрачервоної спектроскопії прийнятий для ідентифікації органічних лікарських речовин з полі функціональними групами шляхом порівняння із спектрами стандартних зразків, які зняті в однакових умовах.

У зв'язку з підвищеними вимогами до якості лікарських речовин ІЧ-спектроскопія, як один із найбільш надійних методів ідентифікації, набуває все більшого значення. Спектрофотометричне визначення проводять спектрофотометром як забарвлених, так і безбарвних сполук по вибірковому поглинання світла у видимій, ультрафіолетовій чи інфрачервоній областях спектра.

**2. Основні закони спектрофотометричного аналізу**

Спектрофотометричний метод аналізу ґрунтується на загальному принципі - пропорціональній залежності між світло поглинанням речовини, її концентрації і товщини поглинаючого шару. Для визначення концентрації розчинів спектрофотометричним методом використовують закон Бугера-Ламберта-Бера.

**Перший закон світло поглинання(закон Бугера-Ламберта)** – відносна кількість поглинутого випромінювання не залежить від інтенсивності падаючого випромінювання: кожний шар рівної товщини поглинає однакову частку монохроматичного потоку енергії, що проходить крізь нього.

Математично:

**I = I0\*10-k l,**

*I0*- інтенсивність світового потоку, який падає на розчин;

*I* - інтенсивність світового потоку, який пройшов скрізь розчин;

*L*– товщина поглинаючого шару, см;

*k* - коефіцієнт пропорційності, який відповідає оборотній товщині шару, що поглинає, щоб потік ослабшав у 10 разів.

Якщо *k*=http://ok-t.ru/studopedia/baza10/3599508576791.files/image012.gif, тоhttp://ok-t.ru/studopedia/baza10/3599508576791.files/image014.gif.

**Другий закон світло поглинання(закон Бера)** – величина поглинання прямо пропорційна числу часток речовини, що поглинає:

**k = http://ok-t.ru/studopedia/baza10/3599508576791.files/image016.gifhttp://ok-t.ru/studopedia/baza10/3599508576791.files/image018.gif,**

де http://ok-t.ru/studopedia/baza10/3599508576791.files/image016.gif- молярний коефіцієнт поглинання (оптична густина) розчину з молярною концентрацією 1 моль/л у кюветі товщиною 1 *см*, який залежить від природи речовини;

*C* – молярна концентрація речовини, *моль/л*.

**Об’єднаний закон Бугера-Ламберта-Бера** - інтенсивність світового випромінювання, яке пройшло крізь розчин, залежить від молярної концентрації ***С*** і товщини шару речовини *l*:

**I = I0\*10-http://ok-t.ru/studopedia/baza10/3599508576791.files/image016.gifC l,** де є - молярний коефіцієнт поглинання; 1 - товщина шару, що поглинає світло, см; С - концентрація розчину, моль/л.

В логарифмічній формі закон має вигляд:

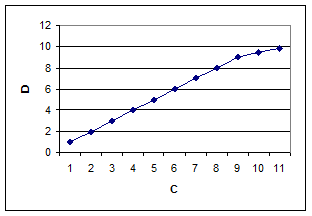
*lghttp://ok-t.ru/studopedia/baza10/3599508576791.files/image022.gif= http://ok-t.ru/studopedia/baza10/3599508576791.files/image016.gifC l = D.*

Вираз *lghttp://ok-t.ru/studopedia/baza10/3599508576791.files/image022.gif*= *D* зветься оптичною густиною. Відношення інтенсивності світла, яке пройшло скрізь розчин, до інтенсивності падаючого світлового потоку зветься пропусканням: *Т = http://ok-t.ru/studopedia/baza10/3599508576791.files/image025.gif.*Оптична густина і пропускання пов’язанні між собою:

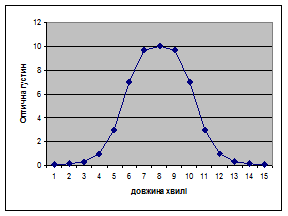
*D = lghttp://ok-t.ru/studopedia/baza10/3599508576791.files/image027.gif= -lg T.*

Ці величини є основними кількісними характеристиками поглинаючої спроможності розчинів.

Згідно закону Бугера-Ламберта-Бера оптична густина прямо пропорційна концентрації речовини (якщо молярний коефіцієнт поглинання і товщина поглинаючого шару постійні) і графічно ця залежність має вигляд прямої (рисунок 2.1). При досить високих концентраціях ця залежність порушується, тому треба перевіряти підпорядкованість поглинання розчину закону Бугера-Ламберта-Бера в досліджуємому діапазоні концентрацій.

 Рисунок 2.1 - Залежність оптичної густини від концентрації

Поглинання світлового потоку залежить від довжини хвилі. Графічне зображення цієї залежності зветься спектром поглинання (рисунок 2.2). Спектр поглинання знаходять експериментально, вимірюючи оптичну густину даного розчину при різних значеннях довжини хвилі. При виконанні аналізу виміри здійснюють при довжині хвилі, яка відповідає максимальному значенню оптичної густини.

 Рисунок 2.2 - Спектр поглинання

**3. Органічні реагенти, умови утворення забарвлених комплексів**

Органічні реагенти - це органічні сполуки (мономерні або полімерні) різних класів, що застосовуються для виявлення кількісного визначення неорганічних і органічних речовин, а також для поділу, концентрування, маскування та інших допоміжних або попередніх операцій, що передують визначенню речовин будь-якими методами або супроводжуючих його.

Органічні реагенти в хімічному аналізі почали використовувати досить давно. Уже в I столітті була відома реакція для визначення іонів Fe3+ за допомогою папірусу, просоченого галловим екстрактом. У XVI-XVII ст. рослинні екстракти використовувалися в якості кислотно-основних індикаторів. У другій половині XIX - початку XX ст. були запропоновані:

* Морін для флуоресцентного виявлення А13 + (1867);
* флуоресцеин як кислотно-основний індикатор (1876);
* а-ніт- розо-р-нафтол для визначення Со2 + (1884);
* 1,10-фенантролін і 2,2-дипіридил для визначення Fe2+(1888);
* диметилгліоксим для визначення Ni2 + (1905).

У 1920-ті рр. для виявлення іонів металів стали використовувати дитизон і 8-гідроксихінолін. З 1940-х рр. почалося застосування трилону Б та інших комплексонів для титриметричного визначення сполук різних металів.

Одна з найбільш широких областей застосування органічних реагентів в аналітичній хімії - отримання комплексних сполук з іонами металів. Утворені продукти можуть володіти цінними хіміко-аналітичними властивостями: одні з них інтенсивно пофарбовані, причому характер забарвлення помітно відрізняється від забарвлення реагуючих речовин; інші здатні не тільки поглинати електромагнітне випромінювання видимого діапазону, а й віддавати його у вигляді флуоресцентного випромінювання; треті мають дуже малу розчинність в воді і т.д.

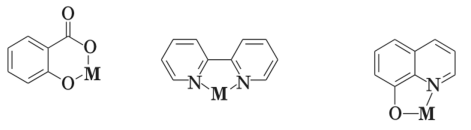
Для того щоб органічна сполука могло виступати в ролі органічного реагенту, в складі його молекули має бути присутня певна сукупність функціональних груп, звана функціонально-аналітичної угрупованням.

Функціонально-аналітична угруповання являє собою сукупність функціональних груп, що перетворює органічну сполуку в реагент на певну речовину або групу речовин.

Можна згадати ту обставину, що призначення деяких органічних реагентів «закріплено» в їх назві: алюміноном, нікелон, вісмутол, магнезон, галіон і т.п.

Органічні речовини в реакціях комплексоутворення можуть виступати в ролі як монодентатних (наприклад, піридин), так і полідентатних лігандів. Більшість комплексів металів з полідентатними органічними лігандами є хелати.

Для того щоб молекула органічної речовини змогла виступити в ролі хелатоутворюючого ліганда, в її складі повинні бути принаймні два електронодонорні гетероатома. Функціональні групи, які беруть участь у взаємодії з іоном металу при утворенні хелатів, можна розділити на дві групи. Представники першої групи мають в своєму складі атоми, здатні бути донорами неподіленої електронної пари (-NH2, = NH, -N = 0, С = 0, C = S, -N = N- і т.п.), а представники другої мають кислотними властивостями (-СООН, -SH, -As03H, -Р03Н, C (sp2) ОН). Крім того, групи, які беруть участь в утворенні хелатів, повинні розташовуватися в молекулі таким чином, щоб при їх взаємодії з іоном металу міг утворитися стійкий цикл. Зазвичай до складу хелатів входять п'яти- або шестичленні цикли (правило ЛЛ. Чугаева-), рідше - чотирьох-і семичленні. Утворення таких циклів є термодинамічно найбільш вигідним, так як в них має місце найменша кутова напруга. Наприклад, саліцилова кислота, 2,2-дипіридил або 8-гідроксихінолін є хелатоутворючими лігандами:



Хелатоутворюючі органічні реагенти зазвичай класифікують в залежності від типу атомів, що беруть участь в комплексоутворенні з іоном металу. Розрізняють ліганди з однаковими (0,0; N, N; S, S) і різними (0, N; 0, S; N, S) донорними атомами. Формули деяких хелатоутворюючих органічних реагентів наведені в табл.

|  |  |
| --- | --- |
| Клас сполук | Приклад |
| *Ліганди з одним типом донорних атомов*0,0-ліганди | |
| Гідроксихінони  Р-Дикетони  Поліфеноли  Багатоатомні спирты  Фенолокислоти | https://m.studref.com/htm/img/33/8133/769.png |

*Продовження табл.*

|  |  |
| --- | --- |
| Клас сполук | Приклад |
| Нітрозофеноли  Гідроксамові кислоти  Краун-ефіри | https://m.studref.com/htm/img/33/8133/770.png |
| S,S-ліганды | |
| Дитіоли  Похідні дитіокарбамінової кислоти | https://m.studref.com/htm/img/33/8133/771.png |
| 1Ч,1Ч-ліганды | |
| Диаміни | https://m.studref.com/htm/img/33/8133/772.png |

|  |  |
| --- | --- |
| *Продовження табл.* | |
| Клас сполук | Приклад |
| Діоксими  N-вмісні гетероцикли | https://m.studref.com/htm/img/33/8133/773.png |
| *Ліганды с різними донорними атомами*О,S-ліганды | |
| Меркаптокарбонові кислоти | https://m.studref.com/htm/img/33/8133/774.png |
| N,S-ліганды | |
| Похідні 8-меркаптохіноліна  Гідразиди и аміди тіокарбонових кислот | https://m.studref.com/htm/img/33/8133/775.png |
| 0,1Ч-ліганды | |
| Амінокислоти  Поліаминокарбонові кислоти | https://m.studref.com/htm/img/33/8133/776.png |

|  |  |
| --- | --- |
| Клас сполук | Приклад |
| Похідні 8-гідроксихіноліна  Гідроксиоксими  Гідразиди  Гідроксиазосполуки | https://m.studref.com/htm/img/33/8133/777.png |

Стійкість хелатів зростає по мірі збільшення числа циклів в його молекулі.

Приклади використання хелатоутворюючих органічних реагентів

|  |  |
| --- | --- |
| Область застосування або функція | Приклади реагентів |
| Виявлення та ідентифікація | Диметилгліоксим (Ni2 +), дифенілкарбазидом (Hg2 + ), рубеановодневої кислота (Cu2 +, Со2 +, Ni2 +) |
| Маскування | ЕДТА, тартрати, цитрати |
| Екстрагування | Дитизон, 8-гідроксихінолін |
| Хроматографія | |3-Дикетони, 8-гідроксихінолін, 1,10-фенантролін |
| Осаджувачі | 8-Гідроксихінолін, диметилгліоксим, антранілова кислота |
| Титранты | ЕДТА |
| Металлохромні  індикатори | Еріохром чорний Т, мурексид, пірокатехіновий фіолетовий |
| Фотометричні  реагенти | Тіосечовина, 1,10-фенантролін, піридилазорезорцин (ПАР), піридилазонафтол (ПАН) |
| Флуоресцентні  реагенти | Морин, 8-гідроксихінолін, люмогалліон |
| Компоненти  іоноселективних  електродів | Краун-ефіри |

Залежно від їх використання до хіміко-аналітичниих властивостей органічних реагентів пред'являють різні вимоги.

Реагенти для фотометричного визначення повинні володіти інтенсивним забарвленням - або забарвлення повинно з'являтися при їх взаємодії з обумовленими речовинами. Якщо фотометричне визначення проводиться у водному розчині, то утворений хелат повинен бути добре розчинним у воді. Підвищенню розчинності сприяє наявність в молекулі реагенту гідрофільних функціональних груп. Наприклад, алізарин практично не розчиняється у воді, в той час як його сульфопохідний - алізарин-3-сульфокислота - розчинний у воді.

Металохромні індикатори повинні утворювати з катіонами металів розчинні комплексні сполуки, колір яких відрізняється від кольору вільного індикатора. Комплекси металів з титрантом повинні бути більш стійкими, ніж комплекси з індикатором.

Застосування органічних реагентів в аналітичній хімії не обмежується реакціями комплексоутворення: деякі реагенти утворюють з обумовленими іонами малорозчинні прості солі. Відомі органічні реагенти, які беруть участь в окисно-відновних реакціях. Такі реагенти використовуються в якісному аналізі, для маскування іонів, що заважають (аскорбінова кислота) або як окислювально-відновні індикатори (дифеніламін і ін.).

Іноді при взаємодії органічного реагенту з обумовленими іонами утворюються нові органічні речовини з характерними хіміко-аналітичними властивостями: наприклад, при взаємодії нітрит-іонів в кислому середовищі з первинними ароматичними амінами утворюються солі діазонію, які потім реагують з фенолами або ароматичними амінами з утворенням азобарвників.

Деякі органічні реагенти беруть участь в каталітичних реакціях. Зокрема, при окисленні люмінола (гідразиду 3-амінофталевої кислоти) пероксидом водню при pH> 8,5 виникає хемілюмінесценція. Люмінол використовується для хемілюмінесцентного визначення катіонів металів.

Органічні реагенти застосовують також як кислотно-основні, осаджувальні і адсорбційні індикатори і т.д.

**4.Вибір оптимальних умов утворення роданідного комплексу з вольфрамом та молібденом , заважаючий вплив ванадію(IV)**

У промислових умовах різний зміст молібдену частіше визначають колориметрично візуально у вигляді роданідного комплексу при відновленні його до МО4 + в присутності вольфраму .

У практиці широко використовують роданідний метод визначення молібдену. Недоліком роданідного визначення молібдену є мала чутливість; процес відновлення Мо6+ до МО4+ нестійкий, динамічний і залежить від умови відновлення.

Розчини комплексу молібдену з роданідом не можна піддавати виміру поглинальної здатності світлової енергії через оптичні прилади (ФЕК, СФ і інші), так як при розкладанні проби і при відновленні Мо6+ до МО4+ молібден може перебувати в розчині в різних іонних станах, з якими роданид може давати опалесценцію , невидиму для ока, але прилади фіксуватимуть різке збільшення оптичної щільності розчину .

Експериментально виявлено зниження чутливості аналітичної реакції освіти роданідних комплексів з молібденом при відновленні Мо6+ до МО4+ неорганічними відновниками. Таке ж явище спостерігається і при утворенні комплексів молібдену з органічними реагентами.

Встановлено, молібден з високим ступенем окислення Мо6+ ефективно вступає в комплексні сполуки з органічними реагентами і з високим ступенем чутливості.

Вольфрам всюди супроводжує молібдену. Тому визначення молібдену в присутності вольфраму вельми актуальне.

*Роданід амонію*утворює з молібдатами комплексні роданіди. Найбільш інтенсивно забарвлений у червоний колір роданідний комплекс молібдену (V). При взаємодії з іншими іонами роданід утворює інтенсивно забарвлені сполуки. Цій реакції заважають іони заліза (III). Проте якщо відновити залізо (III) до заліза (II), то воно не заважає визначенню молібдену. Отже, реакцію проводять у кислому розчині, добавляючи хлорид олова (II), який відновлює залізо до двовалентного, а молібден до п'ятивалентного стану:

2МоО + Sn2+ + 10SCN- + 12Н+ =2 [MoO (SCN)5]2 + Sn + 6Н20

*Алюміній цинк або хлорид олова (II)*в солянокислих розчинах відновлюють вольфрамат-іони до W205 синього кольору:

6WO + 2Аl + 18Н+ -> 3Wa05 + 2А13+ + 9Н20;

2W02- + [SnCl4]2- + 6НС1 = W205 + [SnC]2- + 3HsO + 4C1 .

Це одна з найчутливіших реакцій на вольфрам. їй заважає молібден, який утворює молібденову синь. Для виявлення вольфраму в присутності молібдену до розчину добавляють ТіС13, який відновлює молібден до нижчої валентності, після чого він не заважає виявленню вольфраму відновленням до молібденової сині.