

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ УКРАИНЫ
Запорожский государственный медицинский университет
Кафедра аналитической химии

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Модуль 2

ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

(конспект)

Смысловой модуль 4

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

для студентов 2 курса заочной формы обучения
специальностей «Фармация» и
«Технология парфюмерно-косметических средств»

Запорожье 2015

Учебно-методическое пособие **составили:**

доктор фармацевтических наук, профессор ***С. А. Васюк***;
кандидат фармацевтических наук ***А. С. Коржова***.

Рецензенты:

доктор фармацевтических наук, профессор, профессор кафедры фармацевтической химии ***С. И. Коваленко***;
доктор фармацевтических наук, профессор, заведующий кафедрой токсикологической и неорганической химии ***А. И. Панасенко***.

Инструментальные методы анализа. Смысловой модуль 4. Оптические методы анализа (конспект) : учебное пособие для студентов 2 курса заочной формы обучения специальностей «Фармация» и «Технология парфюмерно-косметических средств»/ сост. С. А. Васюк, А. С. Коржова. – Запорожье : [ЗГМУ], 2015. – 17 с.

*Утверждено на заседании Центрального методического совета
Запорожского государственного медицинского университета
(протокол №5 от 22.05.2014 г.)*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Аналитическая химия изучается согласно утвержденных типовых программ 2010 года для студентов ВУЗов III-IV уровней аккредитации Украины для специальностей 7.12020101 «Фармация» и 7.12020104 «Технология парфюмерно-косметических средств».

Обучение осуществляется в соответствии с учебными планами подготовки специалистов по специальностям «Фармация» и «Технология парфюмерно-косметических средств», утвержденными приказами МЗ Украины № 542 от 08.07.2010 г. «Про внесения змін до Навчального плану підготовки фахівців освітньо-кваліфікаційного рівня «спеціаліст» кваліфікації «провізор» у вищих навчальних закладах IV рівня акредитації за спеціальністю «Фармація», затвердженого наказом МОЗ від 07.12.2009 № 930» и № 544 от 08.07.2010 г. «Про внесения змін до Навчального плану підготовки фахівців освітньо-кваліфікаційного рівня «спеціаліст» кваліфікації «провізор-косметолог» у вищих навчальних закладах IV рівня акредитації за спеціальністю «Технологія парфюмерно-косметичних засобів», затвердженого наказом МОЗ від 07.12.2009 № 932».

Согласно учебного плана аналитическую химию изучают в III и IV семестрах.

Программа дисциплины структурирована на 2 модуля: модуль 1 – «Качественный анализ», модуль 2 – «Количественный анализ. Инструментальные методы анализа».

Модуль 2 состоит из пяти смысловых модулей:

1. Титриметрические методы анализа. Кислотно-основное титрование.
2. Окислительно-восстановительное титрование.
3. Осадительное титрование. Комплексиметрическое титрование. Гравиметрический анализ.
4. «Оптические методы анализа»
5. «Электрохимические и хроматографические методы анализа»

ВВЕДЕНИЕ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Физические и физико-химические методы анализа основаны на использовании зависимости между измеряемыми физическими свойствами веществ и их качественным и количественным составом. Поскольку физические свойства измеряются с помощью различных приборов, то эти методы называют также *инструментальными методами*.

Классификация физических и физико-химических методов анализа

1. *Оптические методы* основаны на измерении оптических свойств веществ.

2. *Электрохимические методы* основаны на измерении электрохимических свойств систем.

3. *Хроматографические методы* основаны на использовании способности различных веществ к избирательной сорбции.

4. *Радиометрические методы* основаны на измерении радиоактивных свойств веществ.

5. *Термические методы* основаны на измерении тепловых эффектов соответствующих процессов.

6. *Масс-спектрометрические* основаны на изучении ионизированных фрагментов («осколков») веществ.

Применяются и другие методы анализа (ультразвуковые, магнитохимические и др.).

ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Оптические методы анализа основаны на измерении оптических свойств вещества (испускание, поглощение, рассеяние, отражение, преломление, поляризация света), проявляющихся при взаимодействии электромагнитного излучения с веществом.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ АБСОРБЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

Основной закон светопоглощения

доля поглощенного светового потока (оптическая плотность) прямо пропорциональна концентрации растворенного вещества и толщине поглощающего слоя раствора.

$$A = k \cdot C \cdot l$$

Если концентрация C выражена в молях на литр, то k представляет собой *молярный коэффициент светопоглощения* и обозначается ε . Тогда:

$$A = \varepsilon \cdot C \cdot l$$

Если концентрация C выражена в процентах, то k представляет собой *удельный коэффициент поглощения* и обозначается $E_{1cm}^{1\%}$. Тогда:

$$A = E_{1cm}^{1\%} \cdot C \cdot l$$

Учебные вопросы для самоподготовки студентов

1. Сущность оптических методов анализа и их классификация (по изучаемым объектам, по характеру взаимодействия электромагнитного излучения с веществом, по области используемого электромагнитного спектра).

2. Молекулярная абсорбционная спектрофотометрия – сущность и основные понятия (пропускание, оптическая плотность, молярный и удельный коэффициенты поглощения, связь между коэффициентами поглощения).
3. Важнейшие законы светопоглощения: закон Бугера-Ламберта, закон Бера, объединенный основной закон Бугера-Ламберта-Бера. Условия соблюдения основного закона светопоглощения. Причины отклонений от основного закона светопоглощения. Правило аддитивности оптических плотностей.
4. Фотометрические реакции, требования, предъявляемые к ним и фотометрическим реагентам.
5. Выбор оптимальных условий проведения фотометрического определения.

Решить задачи:

Задача 1. Оптическая плотность раствора при некоторой длине волны найдена равной 0,562. Рассчитайте пропускание того же раствора в процентах.

Задача 2. Вычислите молярный и удельный коэффициенты поглощения комплекса железа(II) с 1,10-фенантролином, если при содержании в растворе 9,6 мг/л Fe^{2+} и измерении в кювете с толщиной 2 см оптическая плотность равна 0,427.

Задача 3. Для окрашенного продукта реакции кислоты глутаминовой с 1,3-диметилаллоксаном при длине волны 487 нм получены следующие результаты:

№ опыта	C, мг/100 мл	A
1	0,4	0,302

2	0,6	0,447
3	0,8	0,592
4	1,0	0,735
5	1,2	0,888
6	1,4	1,040
7	1,6	1,104

Определить границы концентраций, в которых соблюдается подчиняемость светопоглощения закону Бугера-Ламберта-Бера:

- а) построив калибровочный график,
- б) рассчитав значения удельных показателей поглощения.

Литература:

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – С. 458-486.
2. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – 5-е изд. – Л.: Химия, 1986. – 432 с.
3. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа. – М.: Дрофа, 2002. – С. 50-90.
4. Основы аналитической химии / Ю.А.Золотов, Е.Н.Дорохова, В.И.Фадеева и др. / Под ред. Ю.А.Золотова. – М.: Высш. шк., 2002. – С.198-222, 267-297.
5. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 151-153, 163-183.
6. Практикум по аналитической химии. Под общ.ред. В.Д. Пономарева, Л.И. Ивановой. – М.: Высшая школа, 1983. – С. 207-213.
7. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 303-356.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. СПОСОБЫ НАХОЖДЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ОПРЕДЕЛЯЕМОГО ВЕЩЕСТВА

Концентрацию определяемого вещества в анализируемом растворе находят на основании результатов фотометрических измерений различными способами.

- 1. Метод градуировочного графика*
- 2. Метод стандарта*
- 3. Определение концентрации по удельному или молярному показателю поглощения*
- 4. Метод добавок стандарта*
- 5. Дифференциальный метод*
- 6. Метод фотометрического титрования*

Учебные вопросы для самоподготовки студентов

1. Методы колориметрии:
 - метод стандартных серий;
 - метод уравнивания окрасок;
 - метод разбавления.
2. Методы фотоколориметрии:
 - метод сравнения оптических плотностей стандартного и исследуемого растворов;
 - метод градуировочного графика;
 - метод определения по среднему значению молярного и удельного коэффициентов поглощения;
 - метод добавок.

3. Определение концентрации нескольких веществ при их совместном присутствии (с использованием закона аддитивности оптической плотности).
4. Дифференциальный фотометрический анализ.
5. Экстракционно-фотометрический анализ.
6. Фотометрическое титрование.

Решить задачи:

Задача 1. Навеску препарата ретинола ацетата ($M = 328,5$ г/моль) массой $0,0300$ г растворили в абсолютном этаноле и получили $100,0$ мл исходного анализируемого раствора. Отобрали $1,00$ мл этого раствора, прибавили к нему $99,00$ мл абсолютного этанола и получили $100,0$ мл спектрофотометрируемого раствора, оптическая плотность которого при $\lambda = 326$ нм в кювете $l = 1$ см оказалась равна $0,456$.

Рассчитайте содержание ретинола ацетата (в %) в препарате, если молярный коэффициент поглощения спиртового раствора ретинола ацетата равен 50900 .

Задача 2. Раствор платифиллина гидротартрата для инъекций объемом $1,00$ мл обработали реагентом, объем довели до $50,00$ мл и измерили оптическую плотность полученного раствора. В той же кювете и при той же длине волны измерили оптическую плотность раствора, полученного разбавлением в 50 раз стандартного раствора платифиллина гидротартрата. Отношение оптических плотностей нашли равным $0,995$. Рассчитайте содержание платифиллина гидротартрата в миллиграммах в $1,00$ мл жидкого препарата, если $1,00$ мл стандартного раствора содержит $0,0020$ г чистого платифиллина гидротартрата.

Задача 3. Молярные коэффициенты светопоглощения 8-оксихинолинов кобальта(II) и никеля(II) в растворе хлороводородная кислота-ацетон равны при $\lambda = 365$ нм $\epsilon_{Co} = 3530$, $\epsilon_{Ni} =$

3230. При $\lambda = 700$ нм свет поглощает только оксихинолилат кобальта $\epsilon_{Co} = 429$.

Из 10,00 мл исследуемого раствора получили осадки оксихинолилатов кобальта и никеля, растворили их в 25,00 мл смеси хлороводородная кислота-ацетон и измерили оптическую плотность при 365 и 700 нм в кювете $l = 1$ см.

Вычислить концентрацию (мкг/мл) кобальта и никеля в растворе при условии: $A_{365} = 0,820$; $A_{700} = 0,083$.

Задача 4. В две мерные колбы вместимостью 100,0 мл поместили по 20,00 мл сточной воды. В одну колбу добавили 10,00 мл стандартного раствора $CuSO_4$ с $T(Cu) = 0,001000$ г/мл. В обе колбы ввели растворы аммиака, рубеоноводородной кислоты и разбавили водой до метки. При фотометрировании растворов получили оптические плотности: $A_x = 0,280$, $A_{x+ст} = 0,420$. Определить концентрацию (г/л) меди в сточной воде.

Задача 5. Содержание антрацена в растворе определяли по собственному поглощению при 253 нм. Относительная оптическая плотность стандартного раствора, содержащего 35,0 мг/л антрацена, равна 0,412. У исследуемого раствора эта величина равна 0,396. Компенсационный раствор содержит 30,0 мг/л антрацена. Вычислить концентрацию (мг/л) антрацена в исследуемом растворе.

Литература:

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – С. 458-486.
2. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – 5-е изд. – Л.: Химия, 1986. – 432 с.
3. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа. – М.: Дрофа, 2002. – С. 50-90.

4. Основы аналитической химии / Ю.А.Золотов, Е.Н.Дорохова, В.И.Фадеева и др. / Под ред. Ю.А.Золотова. – М.: Высш. шк., 2002. – С.198-222, 267-297.
5. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 149-151, 183-191.
6. Практикум по аналитической химии. Под общ.ред. В.Д. Пономарева, Л.И. Ивановой. – М.: Высшая школа, 1983. – С. 207-213.
7. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 303-356.

РЕФРАКТОМЕТРИЯ

Рефрактометрический метод анализа основан на определении концентрации вещества или его состава путем измерения показателя преломления.

Согласно закону преломления Снеллиуса отношение синусов углов падения $\sin\alpha$ и преломления $\sin\beta$ – есть величина постоянная для каждого вещества, ее называют *показателем преломления* n :

$$n = \frac{\sin\alpha}{\sin\beta}$$

Способы определения концентрации

1. По калибровочному графику.
2. По таблицам.
3. По рефрактометрическому фактору.

Учебные вопросы для самоподготовки студентов

1. Сущность рефрактометрического метода анализа. Закон преломления Снеллиуса.
2. Понятие показателя преломления (абсолютный и относительный показатели преломления). Факторы, влияющие на величину показателя преломления. Формула пересчета значения показателя преломления с учетом влияния температуры (при $t \neq 20^\circ\text{C}$).
3. Рефрактометрический фактор F – физический смысл, способ нахождения (математическое выражение).
4. На чем основано применение рефрактометрии в количественном анализе. Основные рефрактометрические методики анализа: метод калибровочного графика, расчетный метод, метод линейной интерполяции с использованием рефрактометрических таблиц.
5. Определение концентрации одного компонента в двух- и многокомпонентных растворах.
6. Уточнение результатов количественного определения в случае расхождения полученных данных.
7. Диапазон изменения значений показателя преломления, при котором можно проводить количественные определения.
8. Преимущества и недостатки метода, области применения рефрактометрии.
7. Приборы для определения показателя преломления. Методика измерения показателя преломления.

Решить задачи:

Задача 1. Показатель преломления раствора магния сульфата n_D^{20} равен 1,3556. Определить процентную концентрацию раствора, если

рефрактометрический фактор равен 0,00089, а показатель преломления растворителя - воды, измеренный в тех же условиях, – 1,3330.

Задача 2. Для двух водных растворов аскорбиновой кислоты с ее содержанием 4,44% и 6,36% найдены значения показателя преломления n_D^{20} , равные соответственно 1,3400 и 1,3430, а для анализируемого раствора – 1,3420. Рассчитайте содержание аскорбиновой кислоты в анализируемом растворе, если величина показателя преломления чистого растворителя – воды, определенного в тех же условиях, равна 1,3330.

Литература:

1. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа. – М.: Дрофа, 2002. – С. 142-150.
2. Государственная фармакопея СССР: Вып. 1. Общие методы анализа. – 11-е изд. – М.: Медицина, 1987. – Т.1. – С. 29-30 с.
3. Пономарёв В.Д. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 153-158.
4. Практикум по аналитической химии. Под общ.ред. В.Д. Пономарёва, Л.И. Ивановой. – М.: Высшая школа, 1983. – С. 199-204.
5. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 370-372.

Учебные вопросы для самоподготовки студентов

1. Общая характеристика инструментальных (физико-химических) методов анализа, их классификация, достоинства и недостатки.
2. Общий принцип оптических методов анализа и их классификация (по изучаемым объектам, по характеру взаимодействия

электромагнитного излучения с веществом, по области используемого электромагнитного спектра).

Молекулярный спектральный анализ в ультрафиолетовой и видимой областях спектра

1. Сущность метода.
2. Природа и свойства электромагнитного излучения. Спектральные характеристики электромагнитного излучения: длина волны, волновое число, взаимосвязь между ними.
3. Спектр электромагнитного излучения: область длин волн, охватывающая ультрафиолетовую, видимую и инфракрасную часть спектра.
4. Что такое монохроматический свет, способы монохроматизации света. Светофильтры и принцип их выбора.
5. Что такое оптическая плотность, пропускание раствора, связь между ними. Коэффициенты светопоглощения (удельный, молярный) взаимосвязь между ними. Каков их физический смысл?
6. Законы поглощения света: первый закон светопоглощения (закон Бугера-Ламберта), второй закон светопоглощения (закон Бера), объединенный закон светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера. Их математическое выражение и физический смысл. Правило аддитивности оптических плотностей.
7. Основной закон светопоглощения. Причины, вызывающие отклонение от основного закона светопоглощения.

Методы, основанные на измерении поглощения веществом светового излучения – методы молекулярной абсорбционной спектроскопии

1. Колориметрия. Метод стандартных серий, метод уравнивания окрасок, метод разбавления. Их сущность. Применение в фармацевтическом анализе.
2. Фотоколориметрия. Спектрофотометрия. Сущность методов, достоинства и недостатки, применение.
3. Количественный фотометрический анализ:
 - условия фотометрического определения (выбор фотометрической реакции, аналитической длины волны, толщины поглощающего слоя, концентрации раствора);
 - определение концентрации анализируемого раствора (метод градуировочного графика, метод стандарта, по молярному или удельному показателям поглощения, метод добавок стандарта);
 - определение концентрации нескольких веществ при их совместном присутствии.
4. Дифференциальный фотометрический анализ. Сущность метода, способы определения концентраций (расчетный метод, метод градуировочного графика).
5. Экстракционно-фотометрический анализ. Сущность метода. Условия проведения анализа. Фотометрические реакции в экстракционно-фотометрическом методе. Применение метода.
6. Понятие о фотометрическом титровании.

Люминесцентный анализ

1. Сущность метода. Классификация различных видов люминесценции.
2. Флуориметрия. Способы определения концентрации вещества (метод градуировочного графика, метод стандарта). Применение метода в фармацевтическом анализе.

Другие спектральные и оптические методы анализа

Рефрактометрия. Сущность метода и возможности применения в анализе однокомпонентных и многокомпонентных смесей.

Поляриметрия. Сущность метода. Способы расчета концентраций. Применение в анализе лекарственных и косметических средств.

Эмиссионный спектральный анализ. Сущность и принцип метода. Область применения. Способы определения концентраций. Применение в анализе лекарственных и косметических средств.

Атомно-абсорбционная пламенная фотометрия (спектрометрия). Сущность метода. Способы определения концентрации. Применение метода в анализе лекарственных и косметических средств.

Инфракрасная спектроскопия. Сущность метода, области применения. Применение методов ИК-спектрометрии в количественном анализе.

Нефелометрия и турбидиметрия. Теоретические основы методов. Применение методов в анализе лекарственных и косметических средств.

Литература:

1. Алексеев В.Н. Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – С. 458-496.
2. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – 5-е изд. – Л.: Химия, 1986. – 432 с.

3. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа. – М.: Дрофа, 2002. – С. 50-97, 127-160.
4. Пономарев В.Д. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. – М.: Высшая школа, 1982. – С. 151-153, 163-183.
5. Практикум по аналитической химии. Под общ.ред. В.Д. Пономарева, Л.И. Ивановой. – М.: Высшая школа, 1983. – С. 199-220.
6. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. Кн. 2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высшая школа, 2001. – С. 303-402.